MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1**

# THESE

Présentée à la Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Domaine Sciences et Technologie

Pour l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT

Option Electrochimie des Matériaux

Par

**M^me^ AIDOUD Roumaissa**

# THEME

## Etude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartrant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira

Soutenue le 16/04/2017 devant le Jury :

| | | |
|---|---|---|
| **ZERROUAL Larbi** | **Prof. Université F. Abbas, Sétif-1** | **Président** |
| **MERROUCHE Abdellah** | **Prof. Université M. Boudiaf, M'Sila** | **Examinateur** |
| **TELLI Laid** | **Prof. Université M. Boudiaf, M'Sila** | **Examinateur** |
| **ABDI Djamila** | **Prof. Université F. Abbas, Sétif-1** | **Examinateur** |
| **BENGHANEM Fatiha** | **Prof. Université F. Abbas, Sétif-1** | **Examinateur** |
| **KAHOUL Abdelkrim** | **Prof. Université F. Abbas, Sétif-1** | **Rapporteur** |

# Remerciements

*Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie des solides (LEES) de l'Université Sétif-1.*

*Je remercie tout d'abord Monsieur le Professeur **A.KAHOUL** mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et travailler sur ce sujet. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités scientifiques et humaines qui ont rendu cette période très enrichissante. Je tiens aussi à témoigner de sa disponibilité et de son enthousiasme et le remercier de la confiance qu'il m'a accordée pendant ses années, ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtes.*

*Je remercie Monsieur **L. ZERROUAL**, Professeur à l'Université Sétif-1, qui a accepté de présider le jury de cette thèse. Qu'il accepte aussi mes respects.*

*J'exprime toute ma gratitude à Messieurs **A. MERROUCHE** et **L. TELLI** et, Professeurs à l'Université de M'Sila .A Madame **D. ABDI** et Madame **F.BENGHANEM**, Professeurs à l'Université Sétif-1, qui me font l'honneur de participer à ce jury. Je les remercier vivement d'avoir consacré une partie de leurs temps pour lire ce manuscrite et faire des remarques objectives, qui ont contribué à son amélioration.*

*Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seule, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail Je citerai en premier Monsieur **F. NAAMOUNE**, Professeurs à l'Université Sétif-1 et Mademoiselle **W. BAKA** Doctorante à l'Université Sétif-1, pour ces conseils pratiques concernant les expériences de l'électrochimie. Egalement, je remercie vivement Madame **H. SEMINE RAS**, enseignante à l'université de Constantine, pour son aide précieuse dans la méthode de précipitation contrôlée rapide.*

*Aussi, mes remerciements vont aussi à tous **mes collègues du Laboratoire LEES** avec lesquels j'ai beaucoup discuté et plaisanté, je tiens à souligner leurs grandes qualités humaines qui ont fait de ces années de thèse des années inoubliables.*

*Enfin, je voudrais remercier **mes parents** et **mon époux** pour tout le soutiens apporté pendant ses années et jusqu'ici .Et, je remercie tous ceux qui m'ont aidé pour arriver à bien achever cette thèse.*

*Merci à vous tous*

# Liste des symboles

**$K_H$ :** coefficient de Henry.

**$P_{CO2}$ :** la pression de $CO_2$

**$(CO_2)$ :** l'activité de $CO_2$ à l'équilibre.

**$K_1$ :** la 1ère constante dissociation de l'acide carboxylique.

**$K_2$ :** la 2ème constante dissociation de l'acide carboxylique.

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

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

**$\delta$ :** coefficient de sursaturation.

**pK's :** La constante apparente de la solubilité

**$t_E$ :** temps d'entartrage

**tg :** temps de germination

**$I_{Res}$:** Le courant résiduel

**$i_E$ :** indice d'entartrage

**$t_T$ :** temps d'entartrage de l'eau traitée

**$t_N$ :** temps d'entartrage de l'eau non traitée

**$i_F$ :** indice d'efficacité

**$\rho 0$ :** résistivité initiale

**$\rho NT$ :** résistivité de l'eau non traitée

**$\rho T$ :** résistivité de l'eau traitée

**E(%) :** l'efficacité d'un traitement

***n*** **:** le nombre d'électrons mis en jeu

***F*** **:** la constante de Faraday (96500 A.S)

**$C_\infty$:** La concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive (mole. $cm^{-3}$)

***D*** **:** le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($cm^2$. $s^{-1}$)

**v :** la viscosité cinématique de la solution ($cm^2.s^{-1}$)

**$\omega$ :** la vitesse de rotation du disque tournant (rad. $s^{-1}$).

**$R_e$ (Z) :** la partie réelle de l'impédance.

**$R_{Im}$ (Z) :** la partie imaginaire de l'impédance.

**$|Z|$ :** le module de l'impédance.

**$\phi$ :** l'angle de déphasage.

**$\sigma$ :** conductivité, (µS/cm)

**TH :** la durté de l'eau (°F)

# Table des matières

**Introduction générale .....1**

## Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction .....4

I.2. Cause de l'entartrage .....4

I.3. Conséquences de l'entartrage .....5

I.3.1. conséquences hydrauliques .....5

I.3.2. conséquences thermiques .....5

I.3.3. conséquences mécaniques .....5

I.3.4. conséquences économiques .....6

I.4. L'équilibre calco-carbonique .....6

I.4.1. Interface gaz /liquide .....7

I.4.2. Phase liquide .....7

I.4.3. Interface solide / liquide .....8

I.4.4. la Sursaturation .....9

I.5. Phases de la précipitation du carbonate de calcium .....11

I.5.1.Germination .....11

I.5.1.1. La germination homogène .....12

I.5.1.2. La germination hétérogène .....12

I.5.2. La croissance .....12

I.6. variétés cristallographiques de $CaCO_3$ .....13

I.6.1. La calcite .....13

I.6.2. L'aragonite .....14

I.6.3. La vatérite .....14

I.7. Méthodes d'étude du phénomène d'entartrage .....14

I.7.1. Les méthodes électrochimiques .....15

I.7.1.1. la chronoampérométrie (CA) ..... 15
a) Principe ..... 15
b) Interprétation d'une courbe chronoampérométriqne ..... 16
c) Indice d'entartrage et indice d'efficacité ..... 17
I.7.1.2. Chronoélectrogravimétrie ..... 18
a) Principe ..... 18
b) Interprétation d'une courbe chronoélectrogravimétrique ..... 19
I.7.2. Les méthodes non électrochimiques ..... 20
I.7.2.1 Test de potentialité à l'entartrage ..... 20
I.7.2.2.Essais d'entartrage sur polyéthylène ..... 21
I.7.2.3 la méthode de dégazage contrôlé (MDC) ..... 21
I.7.2.4 la méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) ..... 22
I.7.2.4.1. Evaluation de l'efficacité d'un traitement ..... 23
I.7.3 Influence de certains paramètres sur l'entartrage électrochimique ..... 24
I.7.3.1. Influence de température ..... 24
I.7.3.2. Influence de la nature da matériau ..... 25
I.7.3.3. Potentiel imposé ..... 25
I.7.3.4. L'agitation du milieu au voisinage de l'électrode ..... 26
I.7.3.5. Effet de la composition de l'eau ..... 27
I.7.3.6. La concentration en ions $Ca^{2+}$ ..... 27
I.7.3.7. La concentration en oxygène dissous ..... 28
I.7.3.8. Le pH de la solution ..... 28
I.8. Procédés de lutte contre l'entartrage ..... 28
I.8.1.Traitements chimiques ..... 30
I.8. 1. 1. Vaccination acide ..... 30
I.8. 1. 2. Décarbonatation à chaux ..... 31
I.8. 1. 3. Séquestration ..... 31

I.8. 1. 4. Adoucissement .....32
I.8. 2. Traitements physiques .....32
I.8.3. Inhibiteurs d'entartrage .....33
I.8.3.1 Modes d'action .....33
I.8.3. 2. Différentes familles d'inhibiteurs ..... 34
I.8.3.2.a. Phosphates inorganiques .....34
I.8.3.2.b. Phosphates organiques ou phosphonates .....36
I.8.3.2.c. les polycarboxylates .....37
I.8.3.2.d. Amines grasses filmantes .....39
I.8.3.2.e. Inhibiteurs verts .....39
Références bibliographiques .....43

## Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales

II.1 Modes d'échantillonnage..... 50
II.2. Elaboration de l'extrait des feuilles d'olive.....50
II.2.1. Récolte des feuilles d'olive .....50
II.2.2. Préparation de l'extrait.....51
II.3.Technique de Précipitation Contrôlée Rapide .....51
II.3.1. Matériel utilisé .....51
II.3.2. Mode opératoire .....52
II.4.Techniques électrochimiques .....53
II.4.1 Courbe courant-tension .....53
II.4.2. La chronoampérométrie .....54
II.4.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) .....54
II.4.3.1. Transfert de charge.....57
II.4.3.2. Diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie .....58
II.4.3.3. Diffusion dans une couche d'épaisseur finie.....58
II.4.4. Appareillage et conditions opératoires.....59

II.5.Techniques d'analyse de surface .....61
II.5.1. Diffraction des Rayons X (DRX) .....61
II.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....62
II.5.3. Spectroscopie infrarouge (IR) .....63
II.5.4. Microscopie optique .....63
Références bibliographiques .....64

## Chapitre III : Etude du pouvoir entartrant de l'eau de Hammam

III.1. Etude physicochimique de l'eau de Hammam .....66
III.2. Variation saisonnières de la qualité de l'eau de Hammam .....66
III .3. Etude par voie électrochimique du pouvoir entartrant de l'eau de Hammam .....68
III.3.1. courbe de voltammétrie .....68
III.3.2. Courbe de chronoampérométrie .....70
III.3.3. Caractérisation du tartre par la méthode d'impédencémétrie .....73
III.3.4. Influence de certains paramètres sur l'entartrage .....74
III.3.4.1. Effet de la température .....74
III.3.4.2. Effet de la vitesse de rotation .....75
III.4. Caractérisation physico-chimique du tartre formé .....76
III.4.1 Spectroscopie infrarouge .....76
III.4.2. Diffraction des rayons X .....77
III.5. Etude par voie chimique (PCR) du pouvoir entartrant de l'eau de Hammam .....78
Conclusion .....80
Références bibliographiques .....81

## Chapitre IV : Etude de l'inhibition de l'entartrage dans l'eau de Hammam

IV.1.Introduction .....83
IV.2. Inhibition du dépôt de $CaCO_3$ à partit de l'eau de Hammam en présence de STPP ...83
IV.2.1. Déposition du tartre par chronoampérométrie .....83
IV.2.2. Caractérisation du tartre par impédencémétrie .....86

IV.2.3. Analyse du tartre par la microscopie optique .....87

IV.2.4. Analyse par méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR).....88

IV.3. Inhibition du dépôt de $CaCO_3$ à partit de l'eau de Hammam en présence des citrates de sodium .....89

IV.3.1. Caractérisation du tartre par chronoampérométrie .....89

IV.3.2. Analyse du tartre par la microscopie optique .....91

IV.3.3. Analyse par méthode PCR.....93

IV.4. Inhibition du dépôt de $CaCO_3$ à partit de l'eau de Hammam en présence du mélange STPP/Citrates de sodium.....94

IV.4.1. Caractérisation du tartre par chronoampérométrie .....94

IV.4.2. Analyse du tartre par microscopie optique .....95

IV.5.Caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur vert vis-à-vis de l'entartrage dans l'eau de Hammam.....96

IV.5.1. Caractérisation de l'extrait des feuilles d'olive par infrarouge .....96

IV.5.2.Effet de la concentration de l'extrait .....97

IV.5.2.1. Etude par chronoampérométrie .....97

IV.5.2.2. Etude par impédencémétrie .....99

IV.5.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)..... 101

IV.5.2.4. Analyse des surfaces des électrodes par Infrarouge ..... 102

IV.5.3. Effet de la température de l'eau..... 103

IV.5.4.Efficacité inhibitrice de l'extrait par mise en œuvre de la technique PCR..... 104

IV.5.5.Etude de la stabilité de l'extrait en fonction du temps (séjour) ..... 105

IV.6. Conclusion ..... 106

Références bibliographiques ..... 106

**Conclusion générale..... 108**

# *Introduction générale*

L'importante dureté des eaux favorise la formation de dépôt de tartre, qui est constitué essentiellement de carbonate de calcium, engendre un disfonctionnement des installations industrielles. Elle entraine une réduction progressive des secteurs de tuyauteries avec une augmentation des pertes de charge, voire leur obstruction. Le pouvoir isolant du tartre provoque aussi des pertes de rendement, il s'ensuit une augmentation de la consommation d'énergie. Ce problème est aussi observé d'une manière spectaculaire, dans plusieurs pays qui exploitent des eaux géothermales extraites des nappes profondes. Ces eaux sont utilisées surtout pour l'irrigation, la géothermie, mais aussi pour la consommation humaine dans certains régions, le problème majeur de son utilisation est l'entartrage des conduites et des tours de refroidissement après quelques années de fonctionnement. Pour ces raisons, le phénomène d'entartrage doit être étudié avec beaucoup de précaution afin de mettre au point un traitement adapté n'ayant aucun effet néfaste sur la qualité de l'eau.

Notre étude a été réalisée sur une eau de source proche de Ain Kébira qui s'appelle source de Hammam. Celle-ci est connue comme étant une importante ressource en eau, qui alimente une très grande partie de la ville de Ain Kébira et ses environs en eau potable et qui utilisée aussi pour des implantations industrielles et agronomiques. L'inconvénient majeur de cette eau est qu'elle a une dureté importante de l'ordre de 34°F et favorise la formation des dépôts de tartre indésirables causant de nombreux problèmes techniques et des lourdes conséquences économiques, comme l'obstruction totale ou partielle des conduites de distribution de l'eau potable. Par conséquent, il est primordial d'établir des méthodes appropriées pour étudier ce phénomène et trouver des solutions efficaces pour le combattre

Depuis longtemps des méthodes de prévention ont été recherchées soit en agissant sur les causes, soit en agissant sur les conséquences. L'un des moyens chimiques de prévenir l'entartrage consiste à ajouter dans l'eau à traiter, certains inhibiteurs réagissant par ''effet de seuil''.Ils s'adsorbent soit à la surface du substrat empêchant la germination de carbonate de calcium, soit à la surface des premiers germes formés en inhibant leur croissance. Ces inhibiteurs sont souvent actifs à des teneurs extrêmement faibles, de l'ordre de mg/L (ppm) voire moins. C'est le moyen le plus économique et le plus écologique que d'autres procédés chimiques comme la vaccination d'acide ou la complexation, dans la mesure ou elles exigent des quantités stœchiométriques de produits chimiques par rapport au carbonate de calcium susceptible de précipiter.

Les inhibiteurs classiques les plus utilisés jusqu'à très récemment sont les inhibiteurs à base de phosphonates. Cependant, l'emploi de ces inhibiteurs a été interdit ou restreint dans

nombreuses applications et par nombreuses réglementations. Ces inhibiteurs ne sont plus autorisés dans le traitement des eaux de distribution destinées à la consommation humaine. Ils sont réservés aux installations en circuits fermés (eaux de chauffage ou de refroidissement des moteurs par exemple) et aux installations industrielles lorsque les quantités mises en œuvre sont compatibles avec l'environnement.

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité de trois inhibiteurs vis-à vis de l'inhibition des dépôts de $CaCO_3$.

- Un composé à base de polyphosphate qui appartient à la famille des phosphates inorganiques à savoir le tripolyphosphate de sodium (STPP).
- Un additif alimentaire à savoir le citrate trisodique ($Na_3C_6H_5O_7$) qui peut être utilisé comme séquestrant car il possède une saveur légèrement acide.
- Un composé naturel qui est l'extrait des feuilles d'olive comme inhibiteur vert et écologique ;

Cette thèse, est articulée autour de quatre chapitres.

Dans le but de faciliter la lecture de la thèse, nous avons dédié son premier chapitre aux rappels des notions générales sur l'entartrage et les systèmes calco-carboniques. Des notions de germination et croissance cristalline, nécessaires à la compréhension du phénomène étudié sont également rappelées, ainsi que les méthodes d'évaluation du phénomène d'entartrage. L'étude est orientée par la suite sur les différentes familles d'inhibiteurs utilisés pour limiter voire stopper le phénomène d'entartrage.

Le deuxième chapitre a pour objectif de présenter les méthodes électrochimiques, non électrochimiques et spectroscopiques utilisées au cours de ce travail ainsi que le protocole de la préparation de l'extrait des feuilles d'olive. Nous décrivons les techniques électrochimiques mises en œuvre, à savoir : la voltammétrie linéaire, chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique et non électrochimique : la précipitation contrôlée rapide, les techniques d'analyse de surface sont également présentées dans cette partie de thèse. Il s'agit de la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et la microscopie optique et la spectroscopie infrarouge.

Le troisième chapitre comporte une étude physicochimique et la variation saisonnière de la qualité de l'eau de Hammam de Ain kébira. Une étude du pouvoir entartrant de cette eau a été éffectuée en utilisant des méthodes éléctrochimiques et non éléctrochimique.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude du pouvoir antitartre de trois inhibiteurs. L'étude vise à évaluer l'efficacité des trois inhibiteurs vis-à-vis de l'inhibition des dépots de carbonate de calcium par mise en œuvre des méthodes éléctrochimiques (chronoampérométrie) et chimique (méthode de précipitation controlée rapide). Les méthodes d'analyse physiques (DRX, MEB, IR, microscopie optique) ont permis d'examiner le tartre formé.

La synthèse de l'ensemble des résultats obtenus est donnée en conclusion générale à la fin de cette thèse avec proposition d'un certains nombre de points à développer en perspective.

# *Chapitre I*

## Etude bibliographique

## I.1. Introduction

L'entartrage est la formation de dépôts sur les parois internes des conduites et ouvrages qui véhiculent les eaux. Ces dépôts, communément appelés tartre, Ils sont constitués essentiellement de carbonate de calcium $CaCO_3$ [1], de sulfate de calcium ou de silice. Il peut aussi contenir d'autres carbonates mixtes de calcium et de magnésium, des oxydes et hydroxydes tel que l'hydroxyde ferrique ou des argiles selon l'origine de l'eau. La formation du tartre est liée au titre hydrotimétrique de l'eau ainsi qu'a la température.

**Photo.1** : Conduite métallique entartrée, **Photo.2:** Tige métallique entartrée, **Photo. 3 :** Latte en bois entartrée

**Photo.4** : béton d'eau géothermale **Photo.5 :** Conduite en acier d'eau potable **Photo.6 :** Conduite en PVC d'eau potable

**Figure I.1 :** *Quelques exemples de parois entartrées.*

## I.2. Cause de l'entartrage

La cause principale de l'entartrage est la rupture de l'équilibre carbonique de l'eau, notamment pour les sels de calcium et de magnésium.

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O \quad \textbf{(I.1)}$$

et $$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 + CO_2 + H_2O \quad \textbf{(I.2)}$$

La présence du $CO_2$ permet la formation des ions ($-HCO_3$) et par suite, le maintien des sels carbonatés en solution. Tout phénomène physique ou chimique qui entraine le dégagement du $CO_2$ favorise donc l'entartrage par précipitation physique ou chimique qui entraine le dégagement du $CO_2$ favorise donc l'entartrage par précipitations du carbonate de calcium ($CaCO_3$) et du carbonate de magnésium ($MgCO_3$). Parmi ces phénomènes, on note :

- l'élévation de la température de la surface des matériaux en contact avec l'eau (notamment des corps de chauffe).
- à l'abaissement de la pression de l'eau
- à l'augmentation du pH de l'eau
- concentration en ions calcium $Ca^{2+}$ et $HCO_3^-$

## I.3. Conséquences de l'entartrage

Quelles que soit leur origine, les tartres ont des conséquences bien connues sur le fonctionnement des installations. Ils peuvent avoir de conséquences hydrauliques, thermiques, mécaniques ou économiques.

### I.3.1. Conséquences hydrauliques

En réduisant les sections de passage et en dégradant les états de surface, ces tartres, quelques fois très adhérents, augmentent, à débit constant les pertes de charge et par conséquent les dépenses énergiques liées à la circulation des fluides. Déjà gênantes dans le cas de tuyauteries démontables et nettoyables, ces formations deviennent catastrophiques quand elles affectent la porosité de structure géologiques ou des membranes.

### I.3.2. Conséquences thermiques

Tout dépôt apparaissant au contact d'une paroi à travers de laquelle se fait un échange thermique amène la résistance de transfert à croitre très rapidement étant donné le mauvais coefficient de conductibilité thermique de ces minéraux.

### I.3.3. Conséquences mécaniques

A chaque arrêt, redémarrage ou simple changement de régime important, le tartre a tendance à « jouer » par rapport au métal. Il en résulte une tendance à l'écaillage du dépôt de tartre. Si en fonctionnement, une écaille se détache le métal sous-jacent, en surchauffe par rapport au tartre, se trouve brusquement refroidi au contact de l'eau ; il engendre un écrouissage local qui crée une zone de moindre résistance et peut servir d'amorce rupture.

### I.3.4. Conséquences économiques

La déposition du tartre sur les parois internes des équipements domestiques et industriels peut causer de sévères problèmes économiques. Quelles qu'en soit les conséquences de l'entartrage, hydraulique, thermique ou mécanique, elles engendrent automatiquement des surcoûts économiques considérables dus aux coûts et maintenance et renouvellement des installations.

## I.4.Equilibre calco-carbonique

L'entartrage provient essentiellement de la précipitation de carbonate de calcium ($CaCO_3$). Ce phénomène se produit lorsque l'eau, contenant du calcium, n'est pas à son équilibre calco-carbonique. C'est –à-dire l'équilibre d'un coté entre bicarbonate de calcium $Ca(HCO_3)_2$ et d'un autre coté le $CO_2$ et le $CaCO_3$. Cet équilibre se rompt notamment lorsqu'il y a échange de $CO_2$ entre l'eau et l'air : un dégazage de $CO_2$ peut se produire en cas d'une remise à l'atmosphère de l'eau du réseau (bâche, château d'eau) ou encore lorsque celle –ci est chauffée. La réaction de base qui illustre toutes ces possibilités de réaction peut s'écrire sous la forme suivante :

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3(s) \rightarrow Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- \qquad \textbf{(I. 3)}$$

L'ensemble des réactions chimiques homogène et transfert de matière en phase hétérogène résultent de ce processus constitue en lui-même un système complexe. Le système calo-carbonique contient un certain nombre d'éléments ($CO_2$, $OH^-$, $H_2O$, $HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$, $Ca^{2+}$) qui sont susceptible de réagir entre eux. Toute variation sur l'un des termes entraine des variations sur chacun des autres.

Si on veut décrire correctement les équilibres et les cinétiques d'évolution de ce système, il est donc essentiel de considérer le système calco-carbonique comme un système poly phasique, faisant intervenir trois phases en présence simultanément :

- Une phase gazeuse constituant l'élément principal de ($CO_2$),
- Une phase liquide (eau) ou se déroulent toutes les réactions chimiques,
- Une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation lorsque les eaux conduisent à l'entartrage.

L'existence simultanée de trois phases implique l'existence de 2 interfaces (figure. I.2) où se situent les résistances de transfert principales conditionnant les cinétiques limitantes et la vitesse d'évolution globale du système [2]. La recherche des conditions d'équilibre

thermodynamique de système $CaCO_3$-$CO_2$-$H_2O$ est un problème classique mettant en considération 7 inconnues indépendantes, qui vont être présentés par la suite avec leurs relations d'équilibre.

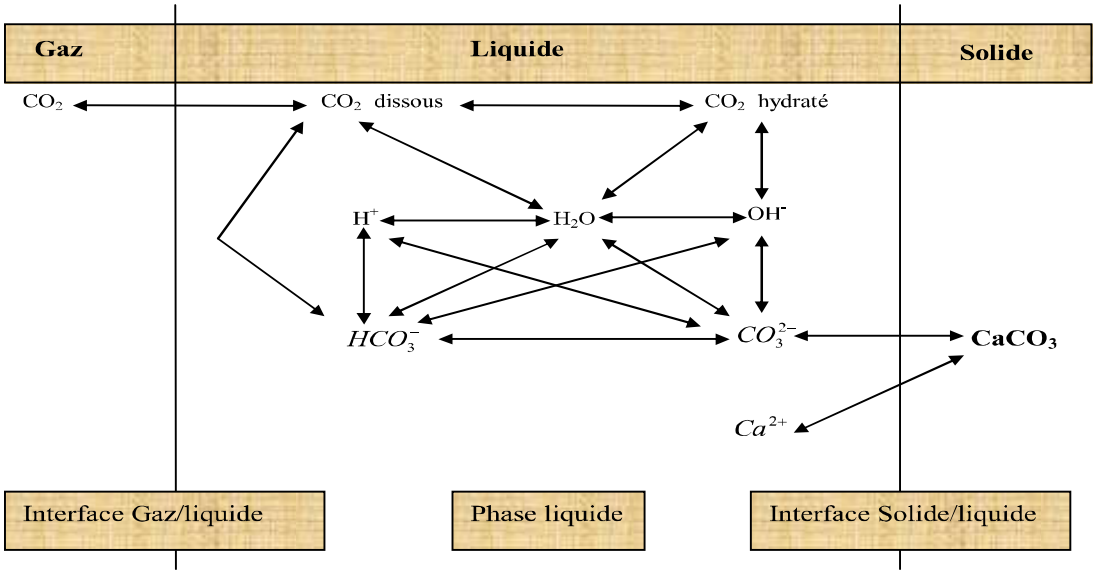



**Figure I.2 :** *Interaction entre les trois phases du système $CO_2$-$H_2O$-$CaCO_3$ [3]*

### I.4.1 Interface gaz /liquide

On parle d'un équilibre d'adsorption-désorption de $CO_2$ qui sera décrit par la loi de Henry suivant cette relation d'équilibre.

$$P_{CO2} = K_H \times (CO_2) \quad \textbf{(I .4)}$$

Avec $K_H$ est le coefficient de Henry.

Ainsi, les variables introduites sont $P_{CO2}$ et $(CO_2)$ respectivement, la pression et l'activité de $CO_2$ à l'équilibre.

### I.4.2 Phase liquide

Une partie de $CO_2$ dissous va s'hydrater puis s'ioniser en donnant lieu aux ions $HCO_3^-$ et $CO_3^{2-}$ qui seront caractérisés par leurs activités $(HCO^{3-})$ et $(CO_3^{2-})$

Les réactions de dissociation sont :

$$CO_2,H_2O + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+ \quad \textbf{(I.5)}$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow (CO_3^{2-}) + H_3O^+ \quad \textbf{(I.6)}$$

L'application de la loi d'action de masse à ces deux réactions d'ionisation permet alors d'introduire les relations suivantes :

$$\boldsymbol{K_1} = \frac{(HCO_3^-)(H_3O^+)}{(CO_2)} \quad \textbf{(I.7)}$$

$$\boldsymbol{K_2} = \frac{(CO_3^{2-})(H_3O^+)}{(HCO_3^-)} \quad \textbf{(I.8)}$$

Avec $K_1$ et $K_2$ sont, respectivement, les constantes de la 1ère et de la 2ème dissociation de l'acide carboxylique.

Ces ionisations libèrent des ions $H_3O^+$et des ions $OH^-$ dont les activités sont reliées par la constante d'ionisation de l'eau. Les variables introduites sont ($H_3O^+$) et ($OH^-$).

$$Ke = (H_3O^+)(OH^-) \quad \textbf{(I.9)}$$

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

Les concentrations ioniques doivent bien évidemment être respectées tandis que la condition de neutralité électrique de la solution exprimée par la relation suivante :

$$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \quad \textbf{(I.10)}$$

Ou $[Ca^{2+}]$, $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, $[CO_3^{2-}]$ et $[HCO^{3-}]$ sont les concentrations des espèces $Ca^{2+}$, $H_3O^+$, $OH^-$, $CO_3^{2-}$ et $HCO^{3-}$, respectivement.

### I.4.3 Interface solide / liquide

Les équilibres qui vont s'établir peuvent s'exprimer par le produit de solubilité du composé solide le moins soluble qui peut se former en combinant entre eux les anions et les cations présents. A priori le carbonate de calcium est le moins soluble parmi les sels carbonatés, il déterminera les conditions de précipitation. Par conséquent son produit de solubilité sera tenu en compte. (I.11).

$$K_S = (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) \quad \textbf{(I.11)}$$

A l'issue de cet inventaire, on arrive à la conclusion que la mise en équation forme de notre problème fait intervenir sept variables et six équations. Pour décrire les équilibres régissant un tel système, il suffit donc de choisir un couple de variables parmi les sept énoncées et d'exprimer l'une en fonction de l'autre.

Travaillant à une température constante permet de réduire la complexité du système. Par contre, si la température est choisie comme variable, le système d'équation serait considérablement compliqué et devrait tenir compte de la dépendance avec la température, de toutes les constantes d'équilibres (tels que les produits de solubilité, les constantes des

dissociations ($\mathbf{K_1}$, $\mathbf{K_2}$), la solubilité de la $CO_2$ dans la phase liquide etc.). La résolution des équations du système calco-carbonique n'a pas une solution unique mais une série de solution que l'on peut exprimer en choisissant deux variables principales et en exprimant l'une en fonction de l'autre dans les conditions d'équilibre.

Les deux paramètres les plus accessibles expérimentalement sont le pH et le titre calcique. La rupture des équilibres calco-carbonique peut résulter :

- D'un échange de $CO_2$ entre l'eau et la phase gazeuse.
- D'un changement de la température modifiant la valeur numérique des constantes d'équilibres.
- D'une valorisation partielle ou totale de la phase liquide.
- Ou d'une association de plusieurs de ces causes.

### I.4.4. Sursaturation

Une eau est en équilibre calco-carbonique quand elle est saturée en carbonate de calcium c'est à dire que les concentrations des espèces $Ca^{2+}$ et $CO_3^{2-}$ respectent le produit de solubilité $K_s$ de l'équilibre suivant [4]:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_{3\,(s)} \qquad \textbf{(I.12)}$$

Dont la constante d'équilibre est :

$$K_S = (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) \qquad \textbf{(I.13)}$$

Si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium, on définit alors un coefficient δ de sursaturation par [5] :

$$\boldsymbol{\delta = \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{K_S}} \qquad \textbf{(I.14)}$$

Avec :

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

**δ :** coefficient de sursaturation.

Dans le **Tableau (I.1),** on présente les quatre cas qui peuvent se présenter en pratique selon les valeurs prises de δ [6].

**Tableau I.1** *: Valeurs de sursaturation δ.*

| δ | Nature de l'eau | Action sur le carbonate de calcium |
|---|---|---|
| $\delta < 1$ | Eau agressive | Risque nul de précipitation de carbonate de calcium. On peut dissoudre le carbonate de calcium dans l'eau. |
| $\delta = 1$ | Equilibre calco-carbonique | Système stable, cas rare. |
| $1 < \delta < 40$ | Eau dite calcifiante | Possibilité de précipitation hétérogène de carbonate de calcium. |
| $\delta > 40$ | Eau calcifiante sursaturée | Précipitation homogène et spontanée de carbonate de calcium. |

La constante apparente de la solubilité est exprimée par :

$$pK's = pKs - 4\text{Ɛ} \qquad \textbf{I.15}$$

Ɛ: dépend de la force ionique des éléments caractéristiques et fondamentaux est donnée par

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{I}}{1+1{,}4\sqrt{I}} \qquad \textbf{I.16}$$

On peut admettre que pK's = 8.3 dans les conditions de la température ordinaire [7]. pK's dépend de la température et de la force ionique de la solution, et elle dépend aussi de la variété cristallographique (à la température de 20°C, pK's = 8.35 pour la calcite et pk's = 8.22 pour l'aragonite).

C'est ainsi qu'on explique que la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue quand la température augmente, du fait du dégazage du dioxyde de carbone (moins soluble à chaud) [8].

La solubilité du $CaCO_3$ dépend du pH, elle est représentée sur la figure (I.3). On peut augmenter la solubilité du $CaCO_3$ par addition de gaz carbonique.

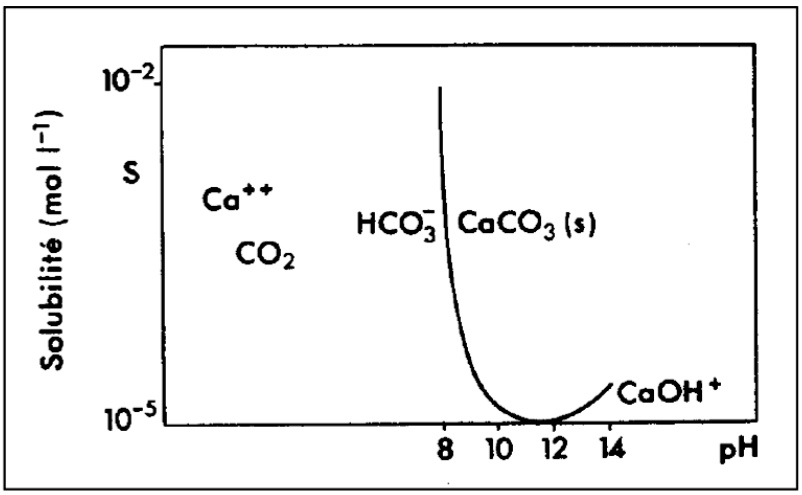



**Figure I.3***: Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH.*

## I.5 .Phases de la précipitation du carbonate de calcium

Le système calco-carbonique s'étend à la phase solide pour précipiter le carbonate de calcium si le degré de sursaturation est atteint. Ce dernier est un paramètre important qui conditionne tous les processus de cristallisation [9]. Le produit ionique $[Ca^{2+}].[CO_3^{2-}]$ est alors supérieur à Ks, c'est le phénomène de sursaturation. Si la valeur du produit de solubilité Ks est dépassée et une fois la sursaturation atteinte, un processus de cristallisation peut s'amorcer [10]. Deux étapes sont distinguées dans ce processus, une étape de germination et une étape de croissance pour précipiter sous différentes formes anhydres (la calcite, l'aragonite et la vatérite) ou hydratées (le carbonate de calcium amorphe, monohydrate et hexahydraté) de solubilités différentes.

### I.5.1.Germination

Un germe est défini comme le premier embryon, d'une taille ne dépassant pas les quelques nanomètres, dont la croissance ultérieure donne un véritable cristal [11]. Le phénomène de germination suppose la présence, au même instant et au même lieu de la phase liquide d'une solution saturée, d'un certain nombre d'ions libres en solution tels que $Ca^{2+}$ et $CO_3^{2-}$ dans la configuration qui permet d'amorcer l'empilement ordonné qui constituera le futur cristal. Cette phase commence par l'agglomération de ces ions libres hydratés provoquée par une variation des paramètres physico-chimiques du milieu [9]. Il existe deux types de germination selon MULLIN (1993) [12] : primaire et secondaire.

La germination primaire se dit de l'apparition des germes dans un milieu où il n'existe encore aucun cristal de la phase qui précipite. Si la solution contient déjà un grand nombre de cristaux, le déclenchement d'une nouvelle vague de germination s'appelle germination secondaire. Cependant, la germination primaire est la plus classique se déroule selon deux processus différents, homogène et hétérogène [11].

**I.5.1.1 Germination homogène**

Dans une eau sursaturée et au sein de la solution, les ions peuvent avoir des interactions pour constituer plusieurs types de structures organisées qui peuvent se poursuivre que dans des sites où il y a un fort degré de sursaturation. Ces nucléus vont se redissoudre car ils sont très instables et de très petites tailles [11].

Plusieurs théories de la germination homogène ont été mises au point telles que [13,14] mais il est très difficile de trancher en faveur d'une théorie par rapport aux autres, car c'est un phénomène homogène et on ne peut pas observer le mécanisme de la germination expérimentalement.

Donc, on se satisfait de dire que la germination homogène se produit au sein d'une 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 [15]. L'une des caractéristiques de la germination homogène et qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu. Elle n'est pas influencée par les impuretés et les germes qui se forment ne sont pas adhérents.

**I.5.1.2. Germination hétérogène**

La germination hétérogène [13], s'effectue sur un corps ou un support étranger (substrat, particules étrangères ou solide en suspension). D'après ROQUES (1990) [16], la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence, au même instant et au même lieu de l'interface solide (support)/solution (eau) sursaturée, d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance. Donc, une germination hétérogène est plus facile et plus rapide qu'une germination homogène, c'est le phénomène qui se passe lors de l'entartrage dans les installations [9].

**I.5.2. Croissance**

Les germes stables croissent pour devenir des cristaux en fonction de deux facteurs particuliers comme l'explique LEROY (1994) [17]:

- le taux de la sursaturation
- l'air de la surface de contact entre le solide et la solution.

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

Selon DEDIEU et al. (1994)[18], cette étape de croissance comprend deux processus :

- le transport par diffusion convective à travers la couche limite diffusionnelle,
- la cinétique de réaction de surface correspondant aux processus chimiques qui se déroulent au voisinage immédiat des faces cristallines. Après la constitution d'un germe en phase liquide, il va être nourri par la solution par le transfert de matière (croissance homogène). Lorsqu'il se trouve transféré au voisinage d'une paroi métallique (croissance hétérogène). Le déplacement des ions à travers la couche limite entourant le cristal initiateur va donner naissance à une couche de dépôt adhérent à la paroi (tartre).

## I.6. Variétés cristallographiques de $CaCO_3$

Le carbonate de calcium $CaCO_3$ est le principal constituant du tartre. Il est à priori l'un des minéraux le plus répandu dans l'écorce terrestre et constitue un élément essentiel des roches sédimentaires [19]. Le carbonate de calcium se présente sous plusieurs formes qu'on peut diviser en deux groupes, les formes anhydres et les formes hydratées sous le nom d'Ikaite. Les produits de solubilité des différentes variétés du carbonate de calcium varient en fonction de la température.

Les formes anhydres sont peu solubles et se distinguent par leur structure cristalline. Elles sont au nombre de trois : la calcite, l'aragonite et la vatérite.

Les formes hydratées sont beaucoup moins étudiées, probablement à cause de leur faible stabilité dans les conditions ordinaires.

### I.6.1. Calcite

C'est la variété la plus fréquemment observée dans la nature à la température ordinaire. C'est un minéral qui présente de très nombreux faciès. Il est rencontré ordinairement sous la forme de rhomboèdre (figure I.4). C'est la forme la plus stable thermodynamiquement de toutes les variétés du carbonate de calcium.

### I.6.2. Aragonite

Elle est moins stable que la calcite. Les faciès les plus fréquemment rencontrés sont constitués par des aiguilles plus ou moins allongées rassemblées en amas plus ou moins fournies. Ces amas ont des allures très variées qui ont été baptisées "croix", "fagots" et "oursin"(figure I.4). Cette forme est stable à une température supérieure à 50 °C et en présence des ions magnésium et elle est métastable à la température ordinaire.

### I.6.3. Vatérite

Trois faciès sont couramment rencontrés, les faciès dits en "lentilles", en "fleurs" et la "rose des sables" qui est un groupement de lentilles (figure I.4). La transformation de la vatérite en aragonite est facilement observable. Elle s'amorce par les extrémités de la lentille qui se garnit pour constituer finalement un "fagot" d'aragonite. Elle est la moins stable des trois formes anhydres.

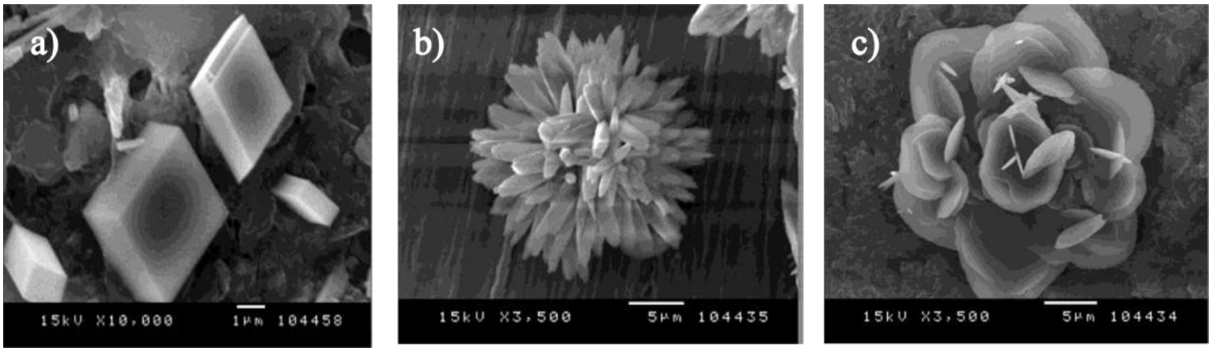



**Figure I.4 :** *Cristaux de calcite (a), d'aragonite (b), de vatérite (c) pris par MEB [20]*

## I.7. Méthodes mise en œuvre de la formation du tartre

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

La majorité des techniques d'évaluation de l'entartrage peuvent être classé selon HUI et

LEDION [21] en deux grandes catégories.

- **Méthodes électrochimiques**

La chronoampérométrie, la chronoélectrogravimétrie. Ces méthodes sont fondées sur le principe de la formation contrôlée d'un dépôt de carbonate de calcium sur une électrode métallique indicatrice polarisée à un potentiel suffisamment négatif par la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau [22].

- **Les méthodes non électrochimiques:**

Parmi les méthodes non électrochimiques étudiées par HUI et LEDION [21], on peut citer :

- La méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) LEDION et al. [23].
- La méthode thermique où la précipitation est provoquée soit par le chauffage de la solution à étudier [22], [24] soit par l'élévation de la température d'une surface métallique en contact.
- Méthode d'entartrage sur polymère…etc.

### I.7.1. Méthodes électrochimiques

#### I.7.1.1. Chronoampérométrie (CA)

**a) Principe :**

L'entartrage accéléré par chronoampérométrie consiste à déposer du carbonate de calcium à la surface d'une électrode de travail inattaquable d'or ou de platine plongée dans l'eau à étudier et portée à un potentiel suffisamment négatif auquel deux réactions électrochimiques sont possibles :

La réduction de l'oxygène dissous selon :

$$O_2 + 2H_2O + 4e- \rightarrow 4\,OH^- \qquad \textbf{(I.17)}$$

La réduction de l'eau :

$$2H_2O + 2e- \rightarrow H_2\,(g) + 2OH^- \qquad \textbf{(I.18)}$$

LIN [25] a montré que la réaction électrochimique prédominante est la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau si on opère à - 1V/ECS ce qui privilégie la réaction **(I.17)**. Ainsi, au voisinage de l'électrode, il y'aura une augmentation du pH due à la génération des ions $OH^-$ et entraînant la formation de $CO_3^{2-}$ selon la réaction :

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \qquad \textbf{(I.19)}$$

Ainsi le produit ($Ca^{2+}$) ($CO_3^{2-}$) augmente et il y a précipitation de $CaCO_3$ sur l'électrode. Le dépôt de carbonate de calcium recouvre peu à peu la surface métallique et ce dépôt isole progressivement le métal de l'eau**.** La réaction globale s'écrit :

$$OH^- + Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O \quad \textbf{(I.20)}$$

Le dépôt de carbonate de calcium est isolant et crée une surtension à la réduction de l'oxygène dissous et gène sa réduction. On mesure l'intensité du courant en fonction du temps (figure I.5). En se plaçant à un potentiel négativement imposé, le carbonate de calcium se dépose à la surface de l'électrode et finit par la recouvrir complètement avec une couche de $CaCO_3$ adhérente et l'électrode devient isolante, le courant décroit au cours du temps. Lorsque l'électrode est complètement recouverte de $CaCO_3$, seul un courant résiduel ($I_{Res}$) très faible traverse le circuit. On peut dire qu'il y a eu passivation de l'électrode par le carbonate de calcium qui s'y est déposé. On caractérise l'eau étudiée par son temps d'entartrage $t_E$, défini par l'intersection de la tangente au point d'inflexion avec l'axe des abscisses. Plus le dépôt est compact et adhérent moins l'oxygène diffuse à travers ce film isolant et plus le courant résiduel est faible.

**b) Interprétation d'une courbe chronoampérométriques :**

La variation du courant en fonction du temps (courbe chronoampérométriques) a une allure décroissante traduisant le recouvrement et le blocage progressif de la surface active de l'électrode par le tartre. L'intensité diminue au fur et à mesure que le recouvrement de la surface se fait et la pente correspondante traduit la vitesse de la formation du dépôt et donne une idée comparative des vitesses d'entartrage.

D'après LEDION et al. [26], on peut définir le temps d'entartrage $t_E$ par l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe d'entartrage accéléré et l'axe du temps.

Ce temps d'entartrage est une estimation du temps nécessaire au recouvrement total de l'électrode par le carbonate de calcium qui est un isolant électrique. Il permet d'apprécier le pouvoir entartrant et l'efficacité d'un traitement antitartre de l'eau. Plus le temps d'entartrage est court, plus l'eau est entartrante. Le courant résiduel $I_{Res}$ (au delà du temps d'entartrage) est en relation avec la texture du dépôt. Plus le tartre est compact, plus il est isolant et plus le courant résiduel est faible.

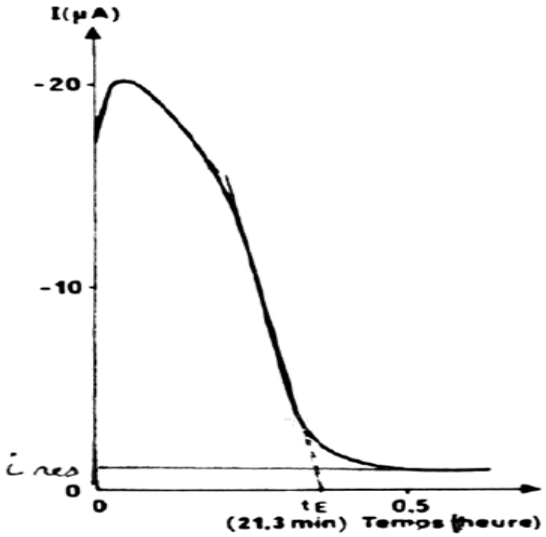



**Figure I. 5** *: Allure d'une courbe chronoampérométriqne obtenue avec une eau carboniquement pure. Potentiel imposé -1V/ECS. Electrode en platine d'aire 0.125 cm*$^2$*. Température: 25°C [27].*

**c) Indice d'entartrage et indice d'efficacité**

L'indice d'entartrage $i_E$ est défini à partir de la courbe chronoampérométrique.

$$i_E = \frac{1000}{t_E(\min)} \qquad (\text{i est en } \min^{-1}) \qquad \textbf{(I.21)}$$

Il permet d'estimer le pouvoir d'entartrage d'une eau, plus la valeur de $i_E$ est grande plus l'eau étudiée est entartrante. Un critère de classification des eaux à partir de $i_E$ a été proposé par LEDION. [26]

- Eau extrêmement entartrante : $100 < i_E < 1000$
- Eau très entartrante : $15 < i_E < 100$
- Eau moyennement entartrante : $5 < i_E < 15$
- Eau peu entartrante : $0,5 < i_E < 5$

Mais la valeur de $i_E$ étant dépendante des conditions opératoires (nature de l'électrode, vitesse de rotation, mode de polissage, température, etc.) ainsi que de l'opérateur (l'électrode est polie manuellement), la valeur numérique de cet indice n'a pas de signification absolue. En revanche, on peut utiliser cet indice d'entartrage pour comparer le pouvoir entartrant des eaux testées dans des conditions opératoires identiques.

Par exemple, la valeur de $i_E$ permet de juger si un traitement antitartre a un effet ou non. CHOLET et LEDION [28] donnent également une définition à un indice d'efficacité $i_F$ d'un traitement antitartre par la relation:

$$\boldsymbol{i_F = \frac{(t_T - t_N)}{(t_T + t_N)/2} * 100\%} \qquad \textbf{(I.22)}$$

$t_T$ = temps d'entartrage de l'eau traitée

$t_N$ = temps d'entartrage de l'eau non traitée

- si $i_F > 0$ le traitement antitartre est efficace.
- si $i_F = 0$ il est nul.
- si $i_F < 0$ l'eau est plus entartrante après le traitement qu'avant.

Toutefois, compte tenu de la reproductibilité des mesures, on considère qu'un indice d'efficacité inférieur à 10% n'est pas significatif. Nous proposons donc :

- $i_F > 10\%$ effet antitartre positif.
- $i_F = 10\%$ effet nul.
- $i_F < -10\%$ effet antitartre négatif.

### I.7.1.2. Chronoélectrogravimétrie

La technique chronoélectrogravimétrique a été développée et utilisée à l'entartrage par KHALIL et al. [30]. Cette technique résulte du couplage de la chronoampérométrie à potentiel contrôlé avec la mesure en continu de la masse du tartre déposée au moyen de la microbalance à quartz. Elle permet de suivre en fonction du temps la variation de la masse de carbonate de calcium déposée sur l'électrode de travail

**a) Principe:**

Cette technique est principalement basée sur l'utilisation d'une microbalance à quartz qui mesure des espèces relatives sur une surface en contact avec l'électrolyte et qui peut atteindre une sensibilité de $10^{-9}$ gramme lors de la formation des dépôts de carbonate de calcium forcée par une application d'un potentiel négativement imposé.

D'après ROSSET [31], l'électrode indicatrice est une lame de quartz recouverte d'or et insérée dans un oscillateur. La fréquence d'oscillation du quartz indicateur est comparée à celle d'un quartz de référence. La variation de la fréquence est proportionnelle à la variation de la masse de l'électrode. Celle ci s'insère dans le circuit classique d'une cellule

d'électrolyse à trois électrodes. Le carbonate de calcium se dépose et on mesure la masse du tartre de carbonate de calcium en fonction du temps. On peut accéder à des variations de masse extrêmement faibles, inférieures au $\mu g/cm^2$ (figure I.6).

Selon TLILI [32], la microbalance à quartz permet d'atteindre une sensibilité de $10^{-9}$ gramme lors de l'adsorption ou du dépôt d'espèces réactives sur une surface en contact avec un électrolyte. Le cristal, muni de ces deux électrodes d'excitation, est inséré dans un oscillateur électronique dont la fréquence va se caler près de la fréquence de résonance du cristal de quartz.

b) **Interprétation d'une courbe chronoélectrogravimétrique**

On impose un potentiel suffisamment réducteur à l'électrode de travail (-1V/ECS) le carbonate de calcium se dépose et on mesure la masse de $CaCO_3$ déposée sur la microbalance en quartz en fonction du temps. On peut accéder à des variations de masse extrêmement faibles en fonction du temps et on obtient une courbe chronoélectrogravimétrique type représentée par la figure (I.6). Selon ROSSET [31], chaque courbe chronoélectrogravimétrique présente trois régions distinctes.

❖ Dans la région I : La masse de tartre croît très lentement, c'est l'étape de germination pendant laquelle les premiers cristaux de $CaCO_3$ apparaissent lentement.

❖ Dans la région II : La masse de tartre croit quasi linéairement avec le temps. Les germes crées durant l'étape de germination grossissent pendant que d'autres se forment sur la surface de l'électrode non encore recouverte de tartre.

❖ Dans la région III : La masse n'augmente que très lentement (ou pas du tout) ce qui donne l'allure d'un palier légèrement incliné (ou horizontale). Lorsque l'électrode est entièrement recouverte de $CaCO_3$ et que celui-ci est suffisamment compact pour s'opposer à la réduction de l'oxygène dissous, la production d'ions hydroxyde $OH^-$ cesse et le dépôt ne croît plus. Si le tartre formé à la surface de l'électrode est poreux, la réduction de l'oxygène dissous, bien que très lente, peut se poursuivre et le dépôt de $CaCO_3$ continu à augmenter d'où un palier plus ou moins incliné.

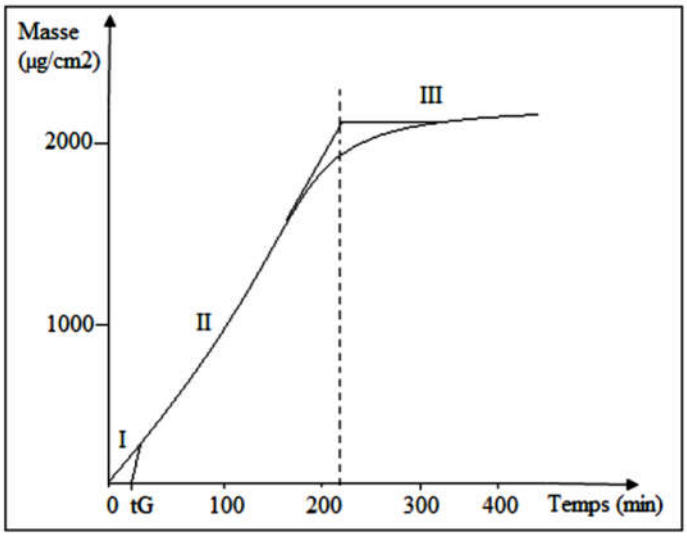



**Figure I.6 :** *Courbe chronoélectrogravimétrique de la variation de la masse de carbonate de calcium déposée sur l'électrode d'or (d'air 1.25 cm²) en fonction du temps. Potentiel imposé -1V/ECS.*

## I.7.2. Méthodes non électrochimiques

Les méthodes d'étude du pouvoir entartrant non électrochimiques ont été utilisées dans de nombreux travaux dans le but d'étudier l'influence de certains paramètres sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium et la nature de la phase précipitée KAROUI [11]. Ces paramètres peuvent être:

- physiques: la température et la pression.
- chimiques: sels étrangers au système calco-carbonique, inhibiteurs d'entartrage, force ionique. Selon KAROUI [11], les techniques non électrochimiques consistent à provoquer de la précipitation du carbonate de calcium par le dégazage du $CO_2$ dissous dans la solution.

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

### I.7.2.1 Test de potentialité à l'entartrage

Cette méthode a été élaborée au laboratoire de chimie des Eaux de Besançon [33] (figure I.7). Elle consiste à déterminer un nombre de cristaux de carbonate de calcium pouvant potentiellement précipiter au sein de la solution. Dans un premier temps l'échantillon est concentré deux fois à l'aide d'un évaporateur rotatif sous une pression de 20 mbar. Puis l'eau est recueillie dans un erlenmeyer en verre qu'on bouche et on laisse reposer pendant 24 heures. Le précipité obtenu est ensuite filtré et séché.

Les cristaux sont montés entre lame et lamelle et une analyse d'images de ces cristaux permet de déterminer leurs caractéristiques morphométriques (taille moyenne, facteurs de forme et d'allongement).

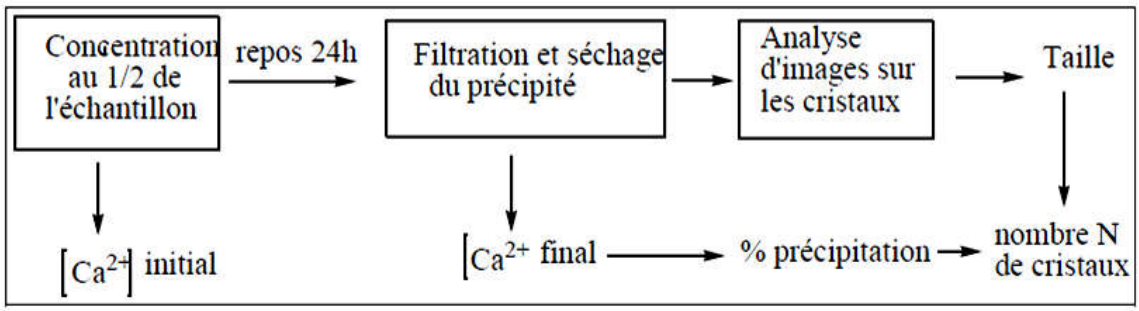



**Figure I.7***: Test de potentialité à l'entartrage.*

### I.7.2.2.Essais d'entartrage sur polyéthylène:

LEDION et al.[34] , ont proposé une méthode gravimétrique appelée « essai d'entartrage sur polyéthylène ». Cette méthode repose sur le principe de piégeage électrostatique de germes de carbonate de calcium sur la paroi d'un tube isolant en polyéthylène. Celle-ci est immergée dans un bécher en acier inoxydable contenant l'eau à tester qui est dégazée par agitation magnétique. Les échantillons sont retirés, séchés et stabilisés dans une enceinte close. Le gain de masse de l'échantillon dû au dépôt de $CaCO_3$ est déterminé par différence avec la masse initiale de l'échantillon.

### I.7.2.3 Méthode de dégazage contrôlé (MDC)

La technique de dégazage est destinée à l'étude des mécanismes de la précipitation du $CaCO_3$. D'après KAROUI [11], la procédure est décomposée en deux étapes : dans un premier temps, une quantité connue de $CaCO_3$ est dissoute par barbotage du $CO_2$ pur. La solution ainsi obtenue est agressive si on se réfère à l'équilibre calco-carbonique par rapport à

la calcite. Dans un deuxième temps, le bullage de $CO_2$ est remplacé par un mélange gazeux à faible pression en $CO_2$. Le dégazage du $CO_2$ permet de déplacer l'équilibre calco-carbonique dans le sens de formation du $CaCO_3$ selon la réaction (I.23):

$$Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O + CO_2\,(g) \quad \textbf{(I.23)}$$

Par ailleurs, l'ensemble des manipulations s'effectue sous atmosphère gazeuse de composition connue de façon à contrôler parfaitement les variations de concentration en $CO_2$ dissous qui constitue le principal moteur d'une évolution du système conduisant à l'entartrage.

### I.7.2.4 Méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR)

La méthode de PCR a été proposée par LEDION et al. [23] et progressivement améliorée par HUI et LEDION [21] afin de caractériser précisément le pouvoir entartrant de l'eau. Cette technique consiste d'amener le degré de sursaturation compris entre 20 et 30 pour favoriser le dégazage du $CO_2$ de l'eau d'essai par une agitation modérée en utilisant un agitateur magnétique. De cette façon, grâce à une sursaturation de 20 à 30 $K_s$, on peut lancer le phénomène de germination-croissance du carbonate de calcium $CaCO_3$ d'une manière semblable d'un phénomène de précipitation normal que l'on rencontre lors d'un entartrage sur surfaces métalliques ou sur surfaces en matière plastique.

Les essais PCR permettent de suivre la cinétique du processus de germination-croissance du carbonate de calcium dans une eau déterminée. Il permet de comparer le pouvoir entartrant ainsi que les étapes de précipitation des eaux de différentes origines par la mesure du pH et de la résistivité en fonction du temps.

Le principe du PCR a été basé sur les trois étapes suivantes [35]:

- **la première étape :**

$$CO_2 atmosphérique \rightarrow CO_2\ di \quad \textbf{(I.24)}$$

$$CO_2\ dissous + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+ \quad \textbf{(I.25)}$$

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad \textbf{(I.26)}$$

Cette étape est principalement le dégazage du $CO_2$ dissous, la concentration du $OH^-$ augmente ainsi que les valeurs du pH. Dans un phénomène normal de la précipitation, la germination et la croissance du carbonate de calcium sont lancées quand le coefficient de sursaturation commence à augmenter.

- **la deuxième étape :**

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} - \rightarrow CaCO_3 \quad \textbf{(I.27)}$$

$$HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+ \quad \textbf{(I.28)}$$

$$H_2CO_3^- \rightarrow HCO_3^- + H^+ \quad \textbf{(I.29)}$$

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O \quad \textbf{(I.30)}$$

Dans cette étape, l'anhydride carbonique dissous dans l'eau est devenu de moins en moins. La nucléation adhérente commence à adsorber et former de grandes particules, c'est la croissance des germes du carbonate de calcium qui commence à se produire dans la solution. La concentration de $H^+$ augmente et les valeurs du pH diminuent.

- **la troisième étape :**

Dans la troisième étape, la vitesse de la dissolution de l'anhydride carbonique est maintenue à l'équilibre dynamique et la précipitation du carbonate de calcium s'arrête et les valeurs du pH sont stables. Le pouvoir entartrant de l'eau se caractérise en mesurant le pH et la résistivité en fonction du temps. La mesure de résistivité est un complément nécessaire pour la mesure de pH (figure I.8).

**I.7.2.3.1. Evaluation de l'efficacité d'un traitement :**

L'efficacité d'un traitement antitartre selon LEDION et al.[23], se traduit par un retard à la précipitation. Après une période de croissance due au dégazage du $CO_2$, le pH diminue lorsque la précipitation s'amorce. La baisse ultérieure du pH ne permet pas de suivre de manière précise la phase de croissance. C'est pourquoi la mesure de la résistivité prend le relais (figure I.8).

Comme l'efficacité d'un traitement de l'eau doit intégrer tout le phénomène de germination-croissance, on détermine alors pour un temps identique, le rapport entre l'aire comprise entre les deux courbes de résistivité (non traitée-traitée) et l'aire correspondant à la variation de la résistivité de l'eau non traitée. L'efficacité est alors définie comme suit:

$$E(\%) = \frac{\int_0^t (\rho_{NT} - \rho_0)dt - \int_0^t (\rho_T - \rho_0)dt}{\int_0^t (\rho_{NT} - \rho_0)dt} 100 \quad \textbf{(I.31)}$$

ρ0 : résistivité initiale

ρNT : résistivité de l'eau non traitée

ρT : résistivité de l'eau traitée

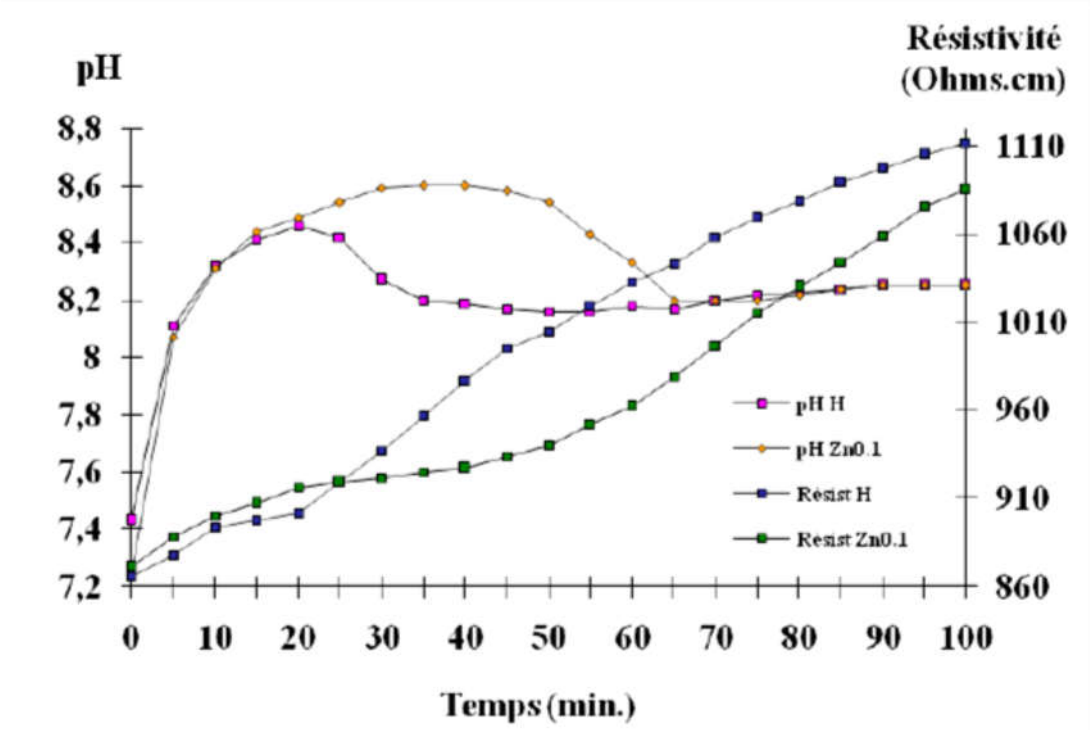



**Figure I .8:** *Exemple de courbe PCR (pH et résistivité en fonction du temps) (LEDION et al.[23]).*

## I.7.3. Influence de certains paramètres sur l'entartrage électrochimique

Différents paramètres caractérisent les conditions opératoires de l'entartrage électrochimique. Les travaux antérieurs se sont intéressés notamment au potentiel imposé, à la nature du substrat, à la vitesse d'agitation, à la température et à la composition de la solution (la concentration en ions $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ et $SO_4^{2-}$ etc.)

### I.7.3.1. Influence de température

La température modifie notamment la teneur en oxygène dissous et la cinétique de précipitation du dépôt calcaire ($CaCO_3$), conduisant à des dépôts riches en $CaCO_3$, et donc plus bloquant, à haute température. Les solubilités de $CaCO_3$ et $CO_2$ diminuent lorsque la température augmente conduisant à des dépôts riches en carbonate de calcium et donc plus bloquant à hautes température.

Les essais chronoélectrogravimétriques effectués par K. Walha et Coll. [36] obtenus avec l'eau géothermale de Gabès à trois températures 25, 40 et 60 °C ont montré que la vitesse

d'entartrage augmente fortement avec la température. Le temps de germination n'est plus observé aux temps courts, la croissance des cristaux de carbonate de calcium commence dès que le potentiel est appliqué à l'électrode. L'examen des dépôts par microscope électronique à balayage confirme ces résultats. A 25 °C, des cristaux de calcite sont observés mais une fraction importante de la surface de l'électrode reste non couverte. A 40 °C, la surface de l'électrode est entièrement bloquée par le dépôt. Même observation à 60 °C tout en distinguant dans ce cas l'apparition de buissons d'aragonite (en aiguilles).

Khalil [37] montre que lorsque la température augmente, l'entartrage devient plus rapide. Il affirme que ceci est en accord avec la thermodynamique qui indique qu'une élévation de ce paramètre a pour effet d'étendre le domaine des eaux sursaturées et de réduire corrélativement celui des eaux agressives.

### I.7.3.2. Influence de la nature da matériau

La nature et l'état de surface de matériau influent énormément sur la cinétique de l'entartrage. Zidoune [5] a étudié par chronoampérométrie, les premiers stades du phénomène d'entartrage sur trois types d'électrode (acier inoxydable, platine et or). Les courbes obtenues pour les différents substrats révèlent une augmentation initiale de l'intensité de courant qui traduit le déblocage de la surface par des espèces oxygénées absorbées. Jaouhari et coll. [38] ont également observé ce phénomène sur des électrodes de bronze et d'acier inoxydable. Ce n'est pas le cas sur l'or. Ils attribuent donc cette augmentation initiale du courant à la réduction de la couche d'oxyde présente (hydroxyde de cuivre pour le bronze et oxyde de chrome pour l'inox) qui bloque la surface et limite le nombre de sites actifs pour la germination du tartre. Après réduction de la couche d'oxyde, la surface présente un plus grand nombre de sites de germination. L'or qui est un métal inoxydable et non recouvert par un tel film ne se comporte pas de la même manière, et le calcaire se dépose plus rapidement.

### I.7.3.3. Potentiel imposé

Ledion [39] a déterminé le potentiel optimal pour la formation des dépôts de $CaCO_3$ sur l'acier. Pour des tests de potentiel entre -0,9 et -1,4 V/EGS, les meilleurs résultats sont obtenus pour un potentiel de -1,0 V/ECS ou -1,1 V/ECS. La surface est dans ce cas entièrement recouverte par un dépôt homogène et adhérent. Mais par contre, pour des potentiels plus cathodiques, de -1,2 à -1,4 V/ECS, il note que les dépôts ne sont pas totalement stables et adhérents. Touzain [40], qui s'est intéressé à la déposition du calcaire sur l'or dans des eaux de mer artificielles exemptes d'ions $Mg^{2+}$, a également constaté les effets du

potentiel imposé. En l'occurrence, la déposition est d'autant plus rapide que le potentiel est plus cathodique. Ceci peut s'expliquer par le fait que le pH interfacial augmente lorsque le potentiel diminue, ce qui favorise la précipitation du tartre.

Barchiche [41] quand à lui a essayé de mettre en évidence un potentiel seuil qui sépare les domaines de formation de l'aragonite et de la brucite $Mg(OH)_2$ sur l'acier et à partir d'une eau de mer artificielle. A 20 °C, pour une vitesse de rotation de 600 tr/mn, ce potentiel vaut -1,2 V/ECS. Ce n'est que pour des valeurs voisines de celle-ci que sont obtenus des dépôts biphasés (aragonite + brucite). Dès -1,1 V/ECS et au dessus, la brucite $Mg(OH)_2$ ne se forme plus. A -1,3 V/ECS et au dessus, l'aragonite n'est plus observée. Il est cependant montré qu'aux potentiels les moins cathodiques une couche magnésienne poreuse, détectable par les méthodes d'analyse ex-situ, se forme conjointement à l'aragonite.

Lorsque le carbonate de calcium est étudié seul, les courbes ampérométriques I = f (t) enregistrées au cours de la déposition entre -0,7 et -1 V/ECS sont identiques [42]. De plus, les faciès obtenus sont analogues quel que soit le potentiel, le changement de potentiel n'affecte donc pas la morphologie des dépôts.

### I.7.3.4.Agitation du milieu au voisinage de l'électrode

L'agitation ou plus exactement les conditions hydrodynamiques au voisinage de la surface sont un facteur primordial qui peut avoir des conséquences sur la nature du dépôt, sa vitesse de formation et ses qualités d'adhérence.

Elles peuvent conditionner le débit de renouvellement des espèces formant le tartre (le calcium, bicarbonate et dioxygène) au voisinage de l'interface et de ce fait agissent sur l'épaisseur de la couche limite proche du substrat.

Sachant que l'entartrage électrochimique est basé sur la réduction de l'oxygène et que cette réaction étant contrôlée par la diffusion de cette espèce dissoute en solution, l'augmentation de la vitesse d'écoulement provoque une augmentation de la densité de courant limite de diffusion.

Zidoune [5] a vérifié l'effet du transport de matière sur l'entartrage et a pu tirer que l'augmentation du débit se traduisait par une augmentation de la vitesse d'entartrage sur l'or. Cela s'explique, selon lui, par le fait qu'une certaine agitation est nécessaire pour qu'il y ait apport d'oxygène, donc formation d'ions hydroxydes et par conséquent de carbonate de calcium. Cependant, lorsque le débit continu à augmenter il y a compétition entre la formation

de germes de $CaCO_3$ et leur adhérence à l'électrode, les turbulences empêchent les cristaux de $CaCO_3$ de s'adhérer. Dans la zone de turbulence, le nombre et la taille des germes sont plus faibles.

Les résultats de Deslouis et al. [43] suivent la même tendance, c'est-à-dire la vitesse de déposition augmente avec la vitesse de rotation. La nature du tartre déposé est également tributaire des conditions hydrodynamiques [44]. La calcite est obtenue pour les écoulements assez forts, tandis que la vatérite est observée pour les écoulements faibles.

Quddus [45] a étudié quant à lui l'effet de l'hydrodynamique sur la déposition du sulfate de calcium sur l'acier inoxydable ; les résultats indiquent que l'hydrodynamique de la solution a un effet significatif sur la vitesse de déposition de calcium. Ces résultats sont en accord avec les prédictions théoriques d'un processus à contrôle diffusionnel.

### I.7.3.5. Effet de la composition de l'eau

La présence d'ions étrangers, les impuretés, les molécules organiques, qui font partie de la composition de l'eau, sont susceptibles de jouer un rôle important sur la germination et sur la croissance du carbonate de calcium. Ils peuvent agir selon deux modes : En solution: les ions étrangers peuvent former des complexes avec les ions du système de base et augmenter par ce fait la force ionique, donc l'état de sursaturation de la solution. L'adsorption des ions étrangers sur la surface du solide en cours de formation ce qui change sa tension de surface.

### I.7.3.6. Concentration en ions $Ca^{2+}$

Gabrielli et al. [46] montrent que lorsque la concentration en carbonate de calcium est assez grande, la calcite est seule présente sur un substrat d'or. En revanche, lorsque la teneur en $CaCO_3$ est faible, ils observent de la vatérite. L'augmentation de la teneur en calcium n'améliorerait pas la qualité de dépôt de carbonate de calcium sur l'acier et il ne serait donc pas nécessaire d'avoir un excès de calcium. Khalil [37] constate cependant par chronoélectrogravimétrie que l'entartrage d'un substrat d'or est d'autant plus rapide que la concentration en ions calcium est plus grande. Il montre également par chronoampérométrie, que le temps d'entartrage diminue lorsque la concentration en ions calcium augmente, résultat trouvé également par d'autres auteurs [47, 48, 49]. Tlili [32] a montré que la précipitation n'a lieu que lorsque le produit de solubilité de l'une des formes hydratées est atteint. Il affirme également que la germination est plus rapide et le nombre de germes formés est plus important quand la concentration en calcium augmente.

### I.7.3.7 Concentration en oxygène dissous

L'oxygène dissous joue un rôle primordial dans le processus de dépôt de tartre. Il influe considérablement sur la vitesse d'entartrage et sur la morphologie du tartre déposé.

Plusieurs études ont montré que la déposition de $CaCO_3$ ne peut pas se faire en absence d'oxygène dissous [5], et qu'une suroxygénation par rapport aux conditions habituelles augmente considérablement la vitesse d'entartrage. En outre, le temps d'entartrage en est fortement diminué. Il est clair que c'est l'oxygène dissous qui donne naissance aux ions $OH^-$ qui provoquent la précipitation du carbonate de calcium selon :

$$O_2 + 2H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^- \quad \textbf{(I.32)}$$

Le pourcentage de la surface recouverte par le tartre est beaucoup plus important pour une eau riche en oxygène dissous que pour une autre ne contenant qu'une faible concentration en oxygène dissous [46]. Concernant la morphologie du tartre déposé, toutes les expériences ont montré que pour une teneur importante en oxygène dissous, la forme calcite est prépondérante tandis que pour une faible concentration en oxygène c'est la vatérite qui se dépose.

### I.7.3.8 pH de la solution

Les vitesses de germination et de croissance augmentent avec le pH de la solution, comme première explication de ce phénomène, nous pouvons considérer que la part des ions hydroxydes formés qui réagit avec les ions $HCO_3^-$ devient plus importante, et par conséquent la concentration en $CO_3^-$, quand le pH augmente. L'analyse morphologique montre que $CaCO_3$ précipite sous la variété à plus de 90% pour la solution $pH_{solu}$ =6,04. Plus le $pH_{solu}$ augmente, plus la fraction de calcite devient importante et elle devient majoritaire à $pH_{solu}$ =7,27.

## I.8. Procédés de lutte contre l'entartrage

L'entartrage est responsable de surcoûts (énergie, produits de lessives, détartrants) et de dégradations importantes au niveau des vannes, chaudières et robinetteries. C'est un phénomène gênant lorsque les cristaux formés adhèrent aux parois des installations métalliques ou non métallique. Cette précipitation est due à l'importante dureté qui existe dans une eau.

Cette dernière s'exprime en dureté désignée par le TH (titre hydrotimétrique) et exprimée en degré Français (°F) sur l'analyse d'eau. Si le TH est inférieur à 15°F l'eau est douce et à tendance naturelle corrosive. De 15 à 25°F l'eau est réputée peu dure et ne nécessite aucun traitement. Un traitement anti tartre doit être envisagé à partir de 25°F (figure I.9).

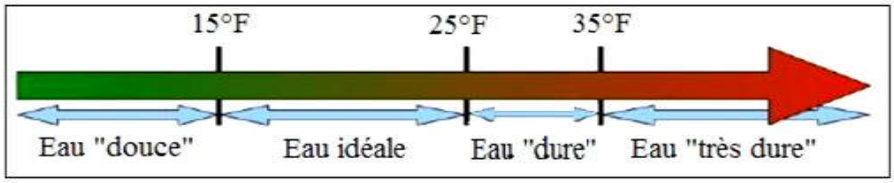



**Figure I.9:** *Echelle de la dureté d'une eau*

Depuis longtemps des méthodes de prévention ont été recherchées soit en agissant sur les causes, soit en agissant sur les conséquences :

- au niveau des causes, on doit éliminer les ions à partir desquels le tartre peut se former.
- au niveau des conséquences, si l'on admet que l'apparition des cristaux est fatale, on peut essayer de:
    - retarder le phénomène de germination
    - favoriser la germination homogène [3] aux dépens de la germination hétérogène, c'est à dire la formation du tartre en volume au sein de la solution et non pas au contact des parois

On peut classer les méthodes de prévention en trois catégories:

- Chimiques
- Physiques.
- Utilisation des inhibiteurs

Le choix du type de traitement doit être adapté à la composition de l'eau et aussi à l'usage qui lui est destiné. Par conséquent, il diffère selon qu'on s'adresse à :

- des eaux potables qui doivent satisfaire à certaines normes.
- des eaux de chauffage ou de réfrigération en circuit fermé, cas où les contraintes sont les moins grandes
- des eaux de réfrigération en circuit ouvert ou semi-ouvert, avec rejet dans le milieu naturel, ce qui interdit l'usage de produits antitartre ayant un caractère polluant.

- et enfin selon que l'on doit ou non surmonter des problèmes de corrosion. Ces différents aspects sont largement développés par Roques [16].

### I.8.1.Traitements chimiques

Les procédés chimiques sont très couramment employés. La précipitation de carbonate de calcium peut être empêchée de quatre manières. Vaccination acide, Décarbonatation à chaux, séquestration et adoucissement.

### I.8. 1. 1. Vaccination acide

Elle consiste simplement à transformer l'hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone On ajoute à l'eau que l'on veut traiter un acide fort (le plus souvent l'acide sulfurique). L'ajout de l'acide permet de déplacer l'équilibre $HCO_3^-/CO_2$ vers la formation du dioxyde de carbone selon :

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2CO_2 + 2H_2O \quad \textbf{(I.33)}$$

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

Le sulfate de calcium a une solubilité plus élevée que le carbonate de calcium (2 g/L) à température ordinaire et il y a peu de risque de précipiter ce sel au cours du traitement. Ce traitement prévient la formation du dépôt de carbonate de calcium mais augmente la salinité.

En micro-irrigation, cette méthode consiste à injecter des solutions acides (acide nitrique) du commerce à une concentration de 0,2 à 0,5% en volume. Ce traitement est efficace dans le cas du colmatage partiel. En cas d'obstruction totale, le traitement nécessite l'utilisation des solutions plus concentrées ou encore le changement complet des tuyaux se qui impose l'arrêt de l'opération de l'irrigation.

Karar et al. [50] ont montré par une étude électrochimique que l'acide acétique à une concentration de 70 ppm permet une légère inhibition de $CaCO_3$ sur la surface d'acier inoxydable et l'utilisation de citrates de sodium seul empêche très peu la formation du tartre. Par contre l'utilisation du mélange (50% de l'acide acétique et 50% de citrates de sodium) avec une faible concentration a mené à l'inhibition significative de la formation de $CaCO_3$.

**I.8. 1. 2. Décarbonatation à chaux**

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

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

$$2CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad \textbf{(I.34)}$$

- précipitation de carbonate de calcium selon

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3\,(s) + H_2O \quad \textbf{(I.35)}$$

**I.8. 1. 3. Séquestration**

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

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

- l'acide nitrilotriacétique (NTA)
- l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA)
- l'acide N-hydroxyéthyléthylène diamine triacétique (HEDTA)
- l'acide 1,2-diaminecyclohexane N.N'-tétracétique (DCyTA)
- l'acide bis-(2-aminoéthyl) éthylèneglycol N.N'.tétracétique (EGTA)
- les acides phosphoniques.

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

Karar et al. [51] ont étudié l'effet de l'acide glutamique sur le processus d'entartrage dans l'eau de BIR Aissa en utilisant des méthodes électrochimiques. Cette étude se concentrera aussi sur l'effet de la température parce que c'est la principale cause de l'entartrage dans cette région. Ils ont constaté que l'acide glutamique à 18 mg/l montre une efficacité d'inhibition maximale de 90.2% à 40º C, et agit comme agent complexant de calcium, cette concentration réduit la majorité de la calcite formée sur la surface de l'électrode, L'acide glutamique devient inefficace à 50 et à 60ºC.

### I.8. 1. 4. Adoucissement

C'est le procédé de traitement destiné à éliminer la dureté de l'eau par échange d'ions. L'eau dure passe sur un lit de résine cationique, préalablement chargée d'ions sodium ($Na^+$), qui échange les ions calcium ($Ca^{2+}$) et magnésium ($Mg^{2+}$), responsable de la dureté de l'eau, contre des ions sodium ($Na^+$) :

$$2RNa + Ca^{2+} \rightarrow R2 - Ca + 2Na^+ \quad \textbf{(I.36)}$$

Lorsque la résine est saturée d'ions calcium et magnésium (substitués aux ions sodium) la régénération de celle –ci se déclenche et se déroule automatiquement selon un processus d'échange ionique à rebours :

$$R2 - Ca + 2Na^+ \rightarrow 2R - Na + Ca^{2+} \quad \textbf{(I.37)}$$

La régénération de la résine saturée s'effectue avec du chlorure de sodium (NaCl) équivalent au sel de table mais présenté sous forme de pastilles. Les ions sodium se fixent à nouveau sur la résine tandis que les ions calcium et magnésium sont évacués à l'égout sous forme de chlorure de calcium et de magnésium. Le cycle se reproduit périodiquement en fonction d'intervalles de durées préétablies ou du volume d'eau que l'adoucisseur peut traiter.

Si l'on admet l'apparition des cristaux de carbonate de calcium comme fatal, les conséquences peuvent être minimisé par l'utilisation des inhibiteurs d'entartrage.

### I.8. 2. Traitements physiques

Les procédés physiques ont l'avantage de ne pas modifier ni la composition chimique de l'eau, ni ses propriétés, physicochimiques (pH, résistivité, dureté.....) ni ces critères de potabilité. Ils n'ont à priori aucune influence sur l'environnement. Ils sont peu consommateurs d'énergie, peu onéreux en fonctionnement. Cependant leur principe d'action est encore insuffisamment connu et cela limite leur développement. Ils sont de plusieurs types [8] . On peut citer :

- **les procédés électromagnétiques :** la génération d'ondes électromagnétiques de moyenne fréquence (qq KHz) envoyés dans antennes de bobines autour des canalisations.
- **Les procédés magnétiques :** l'eau à traiter passe avec un mouvement hélicoïdale à travers une série d'aimants permanents disposés d'une manière adéquate.
- **Les procédés qui agissent par microéletrolyte de l'eau :** l'eau à traiter passe à travers une cuve en acier inoxydable fonctionnant en cathode et traversée par une

anode en titane. On applique aux bornes de cette cellule d'électrolyse une tension électrique.

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

### I.8.3. Inhibiteurs d'entartrage

#### I.8.3.1 Modes d'action

L'utilisation des inhibiteurs d'entartrage consiste à injecter des substances chimiques appelées tartrifuges ou inhibiteurs d'entartrage dans l'eau à traiter avec une concentration efficace, au moyenne d'une pompe doseuse. En effet, ces substances agissent à des teneurs très faibles (qqs ppm), ont des propriétés de s'adsorber et modifier la morphologie des germes de carbonate de calcium, ce qui conduit à la diminution de la vitesse de croissance cristalline .Cette étape d'adsorption empêche que les cristaux adhérent entre eux et à la surface du solides [52]. Il s'agit donc d'une action très différente de la complexation qui nécessiterait une quantité d'inhibiteurs en proportion steochiométrique avec les ions calcium. Ces tartrifuges s'adsorbent de façon sélective sur les sites des cristaux. Cette adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés.ces deux altérations entrainent un retard à la croissance du cristal ce qui diminue la quantité de solide déposée sur la surface à protéger de l'entartrage. La déformation de la structure du cristal entraine une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé.

Un inhibiteur d'entartrage doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales : être stable dans le domaine de température utilisé, être efficace à faible concentration ; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser, et finalement être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et protection de l'environnement.

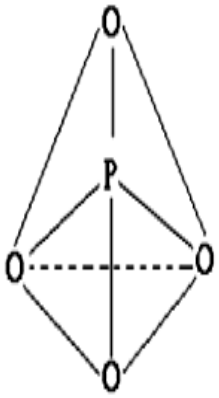
Le mode d'action des inhibiteurs est très mal expliquer à l'heure actuelle .Plusieurs modes d'action ont été envisagés : ils peuvent retarder la germination, limiter la vitesse de croissance des cristaux, favoriser la germination homogène au détriment de la germination hétérogène, ou encore déformer les cristaux, leurs donnant une structure très friable et non adhérente aux parois.

### I.8.3.2 Différentes familles d'inhibiteurs

L'ensemble des molécules susceptible d'inhiber la formation du tartre peut être regroupé en famille ayant un groupement ou une architecture commune qui est à la base des propriétés tartrifuges. Les inhibiteurs peuvent être organiques ou minéraux et leurs actions se traduisent par une polarisation différentes de l'électrode. Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs d'entartrage. Généralement, ils sont classés en fonction de la formulation des produits (inhibiteurs organiques, inhibiteurs inorganiques), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate.

### I.8.3.2.a. les phosphates inorganiques

Dans ce type de composés, le phosphore a une structure en association avec quatre atomes d'oxygène occupant les quatre sommets de tétraèdre. Le schéma suivant le représente dans l'espace : par mise en commun d'un ou plusieurs atomes d'oxygènes, les tétraèdres $PO_4^{3-}$ peuvent s'associer pour donner toute une gamme de produit parmi lesquels les plus intéressants par leur pouvoir tartrifuges sont :




- Les monophosphates ou orthophosphates tels que $NaHPO_4^-$
- Les polyphosphates, formés de groupements linéaires de tétraèdres $PO_4^-$ tels que $NaP_2O_7$, $NaP_3O_{10}$.
- Les cyclophosphates ou métaphosphates, formés de motifs cycliques de tétraèdres $PO_4^{3-}$ tels que $Na_3P_3O_9$ ou $(NaPO_3)_n$
- Les ultraphosphates : formés de groupements ramifiés de tétraèdres $PO_4^{3-}$.
    - La température limite d'utilisation de ces composés est de 70 °C à cause de leur instabilité et leur hydrolyse rapide.

Rosset et al. [53] ont montré, par chronoéléctrogravimétrie, qu'un phosphate trisodique d'origine tunisienne était efficace, dans le cas de l'eau du forage d'El Hamma, à la concentration de 0,5 mg/l , et un monohydrogénophosphate de sodium à la concentration de 1,3 mg/l.

Cailleau et al. [54] ont observé que le temps de germination augmente très fortement tandis que la vitesse de croissance de la calcite est considérablement ralentie. Les cristaux obtenus sont rhomboèdres déformés, avec des arrêtes arrondies.

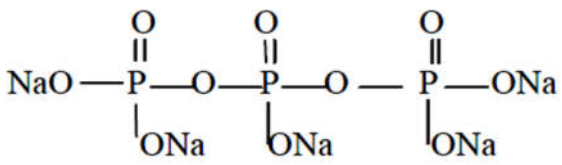
Kahlil et al. [37, 27] ont étudié par chronoampérométrie l'effet du dihdrogénophosphate ($H_2PO_4^-$) sur l'entartrage. Ils ont constaté qu'en milieu alcalin, l'électrode se recouvre rapidement d'une couche de $CaHPO_4$ et non pas de $CaCO_3$. Ce type d'additif fonctionne par une action de la complexation qui n'nécessiterait une quantité d'inhibiteur en proportion stœchiométrique avec les ions calcium.

Ketrane et al. [9] ont étudié aussi par chronoampérométrie l'effet des quatre inhibiteurs commerciaux, trois à base de polyphosphate : Hexamétaphosphate de sodium (HMPS), tripolyphosphate de sodium (STPP) et un polyphosphate (SECAL) sur le phénomène d'entartrage. Ils ont constaté que, dans les conditions expérimentales utilisées (concentration, température, etc), les phosphates étaient bien plus efficaces que le polyphosphate. Ils ont remarqué également que la plupart des inhibiteurs utilisés perdent leur efficacité à haute température.

Les résultats obtenus par Hartley et al. [55] confirment que les phosphates s'adsorbent en monocouche à la surface des cristaux.

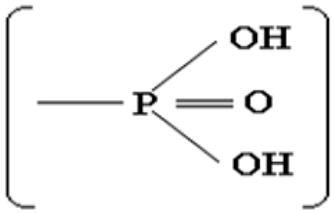
Enfin, dans notre étude de l'inhibition du carbonate de calcium dans l'eau de Ain Kébira (source de Hammam), nous testerons l'effet d'un type d'inhibiteur qui appartient à la famille des phosphates inorganiques à savoir le STPP.

Le tripolyphosphate de sodium (STPP : $Na_5P_3O_{10}$) : est un produit tunisien fabriqué par la société ALKIMIA (groupe Chimique de Gabès). C'est un constituant actif des détergents synthétiques à base de phosphate de formule chimique:



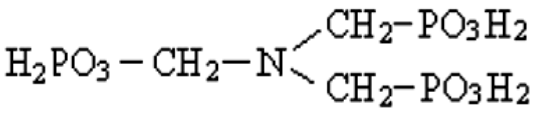
**I.8.3.2.b. Phosphates organiques ou phosphonates**

Ces composés sont caractérisés par plusieurs groupements acides phosphonique $H_2PO_3^-$ :

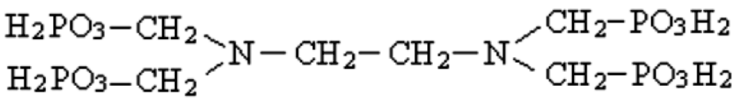


Associés à un radical organique le plus souvent par une liaison –N-$CH_2$-. Ils sont utilisés sous forme acide ou sous forme totalement salifiés en général par $Na^+$, $K^+$ou $NH_4^+$. Nous donnons ci-dessous quelques exemples de ces acides ayant trouvés des applications industrielles :

- Acide amino-tris-(méthylènephosphonique) :



- Acide éthylènediamine-tétracitique :



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

Rosset at al. [56] ont montré, par spectroscopie d'impédance , qu'un sel de sodium de l'acide aminotris (méthylénephosphonique) qui est connu sous le nom commercial Permatreat était efficace, dans le cas des eaux géothermales, à la concentration de 1,2 mg/l.

Tlili et al. [57] ont effectué une étude comparative des résultats des eaux techniques : chronoéletrogravimétrie et CGE et la méthode de dégazage LCGE afin d'optimiser la concentration des inhibiteurs (tripolyphosphate de sodium et deux polyacrylates commercialisés sous les noms RPI2000 et POA). Ils ont constaté que la valeur de la

concentration limite diffère d'une technique à l'autre. En effet, chaque technique provoque la précipitation de $CaCO_3$ d'une manière différente. Les valeurs trouvées avec la technique LCGE, utilisant l'air atmosphérique, sont plus faibles et semblent les plus proches de la réalité.

Zidoune. [5] et Khalil .[37] ont étudié l'effet de ATMP (acide amino trimethylène phosphonique) sur la déposition du tartre. Ils ont constaté que le temps d'entartrage augmente avec la concentration d'ATMP jusqu'à devenir infini pour une concentration en ATMP de 0,5 mg/L. la masse déposée est de plus en plus faible si on augmente les quantités d'inhibiteurs. Une observation des dépôts par MEB montre des petits germes d'aspect amorphe qui sont obtenus à partir d'une eau contenant l'inhibiteur ATMP. La surface est pratiquement nue et montre aucune trace de cristaux de $CaCO_3$.

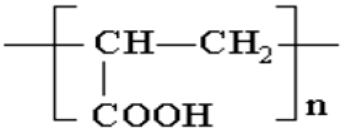
Garcia et al. [58] ont évalué l'influence de certains grandeurs (concentration en inhibiteur, débit du fluide et la composition de l'eau) sur l'efficacité de l'action inhibiteur HEDP (acide hydroxy éthylidène diphosphonique). La concentration seuil de l'inhibiteur est de 0,7 mg/L dans les conditions expérimentales données. Il apparait qu'à des concentrations croissantes en inhibiteur, celui-ci inhibe de plus en plus la germination et la croissance des cristaux, modifiant leur morphologie. Par ailleurs, une grande efficacité de l'inhibiteur est observée en régime turbulent.

Les inhibiteurs à base polyphosphate présentent un inconvénient à l'environnement, car ils sont difficilement biodégradables, d'où l'idée de chercher un inhibiteur à base de matière organique.

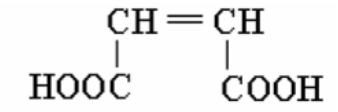
**I.8.3.2.c. les polycarboxylates**

Ces composés sont des polymères organiques linéaire caractérisés par la présence de nombreux groupement carboxylates [59]. Ils sont obtenus principalement par :

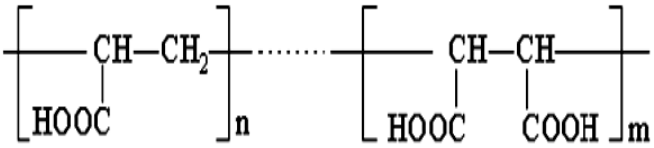
- La polymérisation de l'acide acrylique (CH2=CH-COOH) conduisant aux homopolyméres dont la structure de base est :



- La copolymérisation d'acide acrylique et de l'acide maleique dont la surcture est donnée ci-dessous :



Conduisant aux polymères



Ces polyacides sont efficaces pour (n+m) supérieur ou égal à 20 soit une masse molaire supérieure à 2 Kg. Ces produits sont pratiquement insensibles aux effets de la température [59].

Miksic et al. [60] ont publié une liste des produits chimiques compatibles avec l'environnement selon leurs niveaux de biodégradabilité, de bioaccumulation et de toxicité.

Au début, les inhibiteurs à base de phosphore classique ont été remplacés par des composés organo-phosphates moins toxiques tels l'acide carboxy hydroxyl méthyl phosphonique et l'acide dibutyl phosphoro dithoique. Ensuite, une nouvelle classe de composés organiques moins toxique, est apparue sur le marché. Cette famille comprend les polyacrylates, polysulfonates, les polycrylamides, et les polycrylonitrilles.

Szczes et al.[61] ont étudié l'effet de surfactant SDS ( sulfate dodecylique de sodium) sur la précipitation de $CaCO_3$ en solution aqueuse de $CaCl_2$et $Na_2CO_3$. Ils ont constaté que la présence de SDS empêche la transformation de la vatérite en calcite. Ils ont montré que le nombre et la taille des particules de $CaCO_3$ déposée dépendent de la quantité de SDS ajoutée ainsi que du moment de son addition.

Gabrielli et al. [27] ont testé un polycrylate commercial.ils ont remarqué que l'entartrage d'autant plus faible que la concentration en inhibiteur augmente

Ce polymère n'agit pas par effet complexant comme c'est le cas des phosphates. A titre d'exemple, pour 6mg/L de polyacrylate la masse déposée de tartre déposée est pratiquement nulle.

Une étude faisant appel à la modélisation moléculaire [62] a montré que le polyacrylate s'adsorbe sur les cristaux de $CaCO_3$ par leur regroupement fonctionnel chargé négativement. L'additif absorbé bloque ainsi la croissance des cristaux. L'efficacité d'un acide polycarboxilique en tant qu'inhibiteur d'entartrage a été montrée par Morizot et al. [63]

à l'aide de la méthode électrochimique (par la réduction de l'oxygène dissous en utilisant une électrode à disque tournant).Ils ont observé que cet inhibiteur s'adsorbe sur la surface de l'électrode formant un film qui dépend de l'activité électrochimique du métal (potentiel de corrosion) et de la concentration en ions calcium.

Morizot et al. [64] ont également montré que la présence de polyacrylate réduit la précipitation de $CaCO_3$ en solution de 3% et sur la surface de l'électrode de 70%.ils ont conclu que la performance de l'inhibiteur peut être tout à fait différente que celui-ci agisse en solution et en surface.

Jadaa et al. [65] ont évalué l'effet du poids moléculaire et la concentration de polyacrylate de sodium sur la croissance des cristaux, la structure cristalline, la taille et la morphologie des particules du carbonate de calcium. Ils ont obtenu que le polyacrylate de sodium de faible poids moléculaire réduise la taille des particules de $CaCO_3$.

**I.8.3.2.d. Amines grasses filmantes**

Les amines filmantes ont pour fonction de former une barrière constituée d'une couche mono moléculaire d'un produit à chaine plus au moins longue. L'ancrage de la partie hydrophobe s'effectue préférentiellement sur la surface métallique à protéger par le biais du principal site actif de l'amine : l'azote N, également présent dans les amines, les ammoniums quaternaires ou les imidazolines. L'extrémité non adsorbée (la partie hydrophile) peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbures provoquant un accroissement de la barrière hydrophobe. L'excès d'amines forme soit une seconde couche dont la liaison avec les molécules chimisorbées est généralement faible, soit des micelles, compte tenu de l'effet tensioactif cationique de ce type de molécules.

Selon Roques et al. [16], les amines grasses filmantes s'adsorbent sur les parois métalliques, en modifiant leur énergie de surface. Les modifications de la surface peuvent réduire la germination hétérogène de carbonate de calcium.

**I.8.3.2.e. Inhibiteurs verts**

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs d'entartrage éco-compatible et biodégradable devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration des molécules organiques non toxiques et stables

à hautes températures. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent donc en termes d'un antitartre et une compatibilité environnementale.

Afin de remplacer ces inhibiteurs considérés comme les plus efficaces dans la lutte contre l'entartrage, de nouvelles substances inhibitrices biodégradables voient le jour [66,67]. Ainsi plusieurs auteurs ont développé certains produits de synthèse pour tester leur pouvoir inhibiteur.

Kirboga et al. [68] ont étudié l'effet d'un biopolymère, l'inuline carboxymethylique (CMI), sur la cristallisation de $CaCO_3$. Ils ont montré que la présence du CMI empêche la croissance des cristaux de $CaCO_3$ en s'adsorbant sur les sites de croissance de la calcite.

Les résultats obtenus par Martinod et al. [69] ont montré que l'acide polymaleique (PMA) réduit la formation de tartre à une concentration de 4 ppm, en agissant sur la germination et sur le processus de croissance. L'efficacité de ces deux inhibiteurs verts d'entartrage, (CMI, PMA) a été montrée à l'aide d'une méthode électrochimique couplée à la microscopie optique [70]. Ils ont constaté que la présence de ces inhibiteurs change la morphologie des cristaux de $CaCO_3$.

Les extraits de plantes sont considérés comme une source extrêmement riche en composés chimiques synthétiques et naturelles, qui peuvent être obtenus par procédures simples et à faibles coûts. Actuellement l'utilisation d'extraits de plantes comme inhibiteurs d'entartrage est une thématique de recherche en fort développement comme en témoigne le nombre croissant de publication dans les revues internationales sur ce sujet.

Les extraits de plante contiennent, en effet, de nombreuses familles de composés organiques naturelles (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins, etc), écologiques, aisément disponibles, renouvelables et pouvant offrir des propriétés inhibitrices d'entartrage.

Marie Chaussemier et al. [71] ont focalisé leurs études sur des dérivés des produits pétrochimiques nommés des inhibiteurs verts d'entartrage. Ils ont résumé aussi les efforts faits durant des années pour obtenir ces inhibiteurs verts, en utilisant des molécules organiques dites naturelles ou molécules extraites à partir des plantes.

A.M. Abdel-Gaber et al. [72] ont étudié l'effet de l'extrait des feuilles de figue (*Ficus carica L.*) comme inhibiteur vert l'entartrage .Ils ont observé qu'il y'a une diminution dans la précipitation de $CaCO_3$ tout en augmentant la concentration de l'extrait jusqu'à une concentration critique exigé pour empêcher l'entartrage qui est 75 ppm . Ils ont montré

également que cet extrait empêche la formation de $CaCO_3$ en augmentant le temps de nucléation. L'efficacité inhibitrice de cet extrait atteint est de 85%.

A.M. Abdel-Gaber et al. [73] ont montré que l'extrait de la plante de lupin (Lupinous albus L.) pourrait servir d'inhibiteur efficace à la corrosion de l'acier

Z. Belarbi et al. [74] ont testé l'effet de l'extrait aqueux de Paronychia argentea sur l'inhibition de l'entartrage. Ils ont remarqué que l'extrait aqueux de Paronychia argentea a un effet notable sur le blocage cinétique de la germination et de la croissance des cristaux de $CaCO_3$.Ils ont confirmé que cet extrait empêche complétèrent la déposition de $CaCO_3$ et mettent en évidence que 45°C constitue une température critique d'utilisation de cet inhibiteur.

A. Karar [75] a étudié l'effet de l'extrait aqueux de la même plante Pronychia Argentea sur l'inhibition de l'entartrage dans l'eau de Bir Aissa dans la région de Sétif. Elle a montré que cet extrait permet une inhibition totale de la formation de $CaCO_3$ homogène et hétérogène à une concentration de 150 ppm.

L'olivier est l'un des arbres les plus importants, cultivé dans les zones côtières méditerranéennes et se développe bien sous le sol calcaire. Il a des avantages économiques et diététiques énormes. L'extrait aqueux de la feuille d'olive (Olea europaea L) se compose au moins de 30 composés phénoliques. Parmi ces derniers le glycoside, l'oleuropein, le tyrosol et l'hydroxytyrosole qui se trouvent en concentration plus élevée. Considérant que l'hydroxytyrosole est le constituant phénolique le plus répandu dans l'huile d'olive. L'oleuropein est le composé polyphénol principal dans le fruit d'olive, représentant pas moins de 4% du poids des fruits secs. Les composés phénoliques s'adsorbent sur la surface de l'acier par les seules paires d'électrons des atomes d'oxygène, formant ainsi un film isolant. L'inspection des structures phénoliques sur la figure suivante indique que les atomes d'oxygène entourent presque les anneaux aromatiques des composés phénoliques. Cet arrangement des atomes d'oxygène peut mener à la conclusion que le composé phénolique est forcé pour être adsorbé horizontalement sur surface en acier. Cette adsorption provoque un recouvrement important d'une grande partie de surface avec un nombre restreint de molécules adsorbées. Par conséquent, l'efficacité élevée d'inhibition a pu être obtenue en employant des concentrations relativement basses de l'extrait.

A.M. Abdel-Gaber et al [76].ont étudié l'effet de l'extrait des feuilles d'olive (Olea europaea L) sur le phénomène d'entartrage. Ils ont montré qu'une concentration critique de 50

ppm de l'extrait est exigée pour obtenir 83% d'inhibition de l'entartrage et que cette inhibition peut être attribuée à formation complexe des molécules extraites ensemble avec les ions de calcium actuels, mais le mécanisme anti-incrustant n'est pas connu en détail.

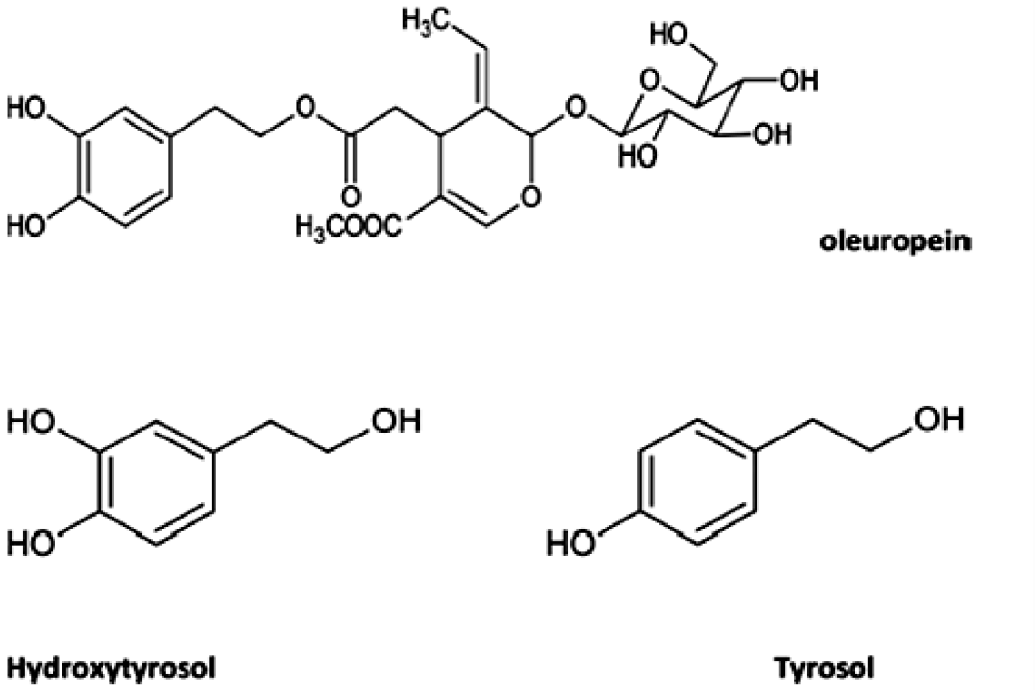



**Figure I.10:** *Structure chimique de l''oleuropein, l'hydroxytyrosole et le tyrosole.*

A.Y. El-Etre [77] a vérifié l'effet de l'extrait aqueux des feuilles olive (Olea europaea L) comme inhibiteur de corrosion sur l'acier et dans la solution de HCL de 2.0 M. L'auteur a conclu que l'extrait olive de feuille d'olive agit comme un bon inhibiteur de corrosion. L'action d'inhibitrice de l'extrait a été attribuée à l'adsorption physique de ses composés phénoliques, principalement l'oleuropéine et l'hydroxytyrosole, sur la surface de l'acier. L'efficacité de cet extrait diminue avec l'augmentation de la température.

## Références bibliographiques

[1] Rosset R. Les procédés physiques antitartre : mythe ou réalité. L'actualité chimique.p. 125-148. Janvier- Février 1992.

[2] Rola M. Contribution à l'étude des mécanismes de l'entartrage : recherche des conditions d'une germination homogène par ensemencement. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, France 1994.

[3] Harkabus N .Etude de la mise à l'équilibre de l'eau avec diminution du potentiel de dissolution du plomb et choix d'une décarbonatation pour la ville de Dijon. Mémoire de fin d'étude Ecole Nationale du Génie de l'eau et de L'environnement de Strasbourg. 2006.

[4] Semineras H. Contribution à l'évaluation du pouvoir entartrant et l'inhibition des eaux dures par plusieurs procédés. Mémoire de magister. Université de Constantine. Juin 2009.

[5] Zidoune M .Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI. Novembre 1996.

[6] Yannick J .Influence des suspensions d'argile sur l'entartrage. PFE N° 56. ENSAM .Paris 2002.

[7] Nguyen F. Contribution à l'étude des procédés inhibiteurs de l'entartrage: procédés chimiques ; procédés physiques par microélectrolyse. Thèse de doctorat de l'université de Paris VI. 1996.

[8] REDDY. N. Crystallisation of calcium carbonate in the presence of trace concentrations of phosphorous-containing anions. J. of Crystal Growth. 41.1977..

[9] Ketrane R .Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition : Effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud Algérien. Thèse de doctorat. Béjaia-Caen-Basse Normondie. 2010.

[10] Amrein C, Zahow M F, Suerz D L .Calcite supersaturation in soil suspensions. Sci. 156, ,163 – 170. 1993.

[11] Karoui H. Etude de la précipitation du carbonate de calcium dans les eaux salines, Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie. Centre de Recherche et Technologies des eaux. Borj-Cédria. Tunis 2010.

[12] Mullin J W. Crystallisation (3rd ed), Butterworkrth-IIinemann (chapitre 5). Oxford. 1993.

[13] Boistelle R. Concepts de la cristallisation en solution. Thèse de Doctorat. 1985.

[14] Alimi F. Traitement antitartre des eaux dures par procédés magnétiques. Thèse INSAT, 2010.

[15] Hort C. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage : influence des solides en contact avec le liquide sur la cinétique de précipitation. Thèse de doctorat. INSA de Toulouse. France 1994.

[16] Roques H. Fondements théoriques du traitement chimique des eaux. vol I. 519. 1990.

[17] Leroy P .Mécanisme de la précipitation du carbonate de calcium. Tribune de l'eau. vol 47. n°567/1. 37 – 42 .1994.

[18] Dedieu L, Hort C, Martin Dominiguez A, Rola M, Roques H. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1ere partie : Généralités et méthode d'étude LCGE. La tribune de l'eau. 571(5) .3 – 19. 1994.

[19] Pascal P. Nouveau traité de chimie minérale. Ed. Masson. T IV.Paris. 1958

[20] Elfil H. Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud de la Tunisie : Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage. Thèse Doctorat. N° 507. INSA

Toulouse, Février 1999.

[21] Ledion J, Braham C, Hui F . Anti-scaling properties of copper. Journal of Water Supply. Research and Technology. AQUA. 389 – 398 . 2002.

[22] Hort B, Martin Dominiguez A, Rarbut C, Roques H. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 2ème partie : Généralités et méthodes d'étude LCGE. Tribune de l'eau. Vol.48.N°573. 31 – 46.1995.

[23] Ledion J, François B, Vienne J. Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide. Journal Européen d'Hydrologie. vol 28. fasc 1. 1997.

[24] Walha K. Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien. Thèse de doctorat, Université de Sfax. 1999.

[25] Lin W. Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et de sa modification par un procédé électrolytique. Thèse De doctorat. Université Pierre et Marie Curie Paris VI. 141p, 1991.

[26] Ledion J, Leroy P, Labbe J.P. Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. TSM l'eau. 323 – 328. Juillet – Août 1985.

[27] Gabrielli C, Keddam M, Perrot H, Khalil A, Rosset R, Zidoune M. Characterization of the efficiency of antiscale treatments of water – Part I. Chemical processes. J. Appl. Electrochem, 26. 1125 - 1132. 1996.

[28] Cholet J. L, Ledion J. Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil antitartre magnétique. TSM L'eau. 435 – 442. Septembre 1988.

[29] Kanazawak K, Gordon II J. The oscillation frequency of quartz resonator in contact with liquid. Analytica Chimica Acta. 175, 99. 1985.

[30] Khalil A, Sassiat P, Colin C, Gabrielli C, Keddam M, Rosset R. Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimietrie au moyen d'une microbalance à quartz. C. R. Acad. Sci. T. 314. Série II. 145 -149, 1992.

[31] Rosset. R. Les méthodologies d'études des procédés antitartre, TSM, 563 – 569. 1993.

[32] Tlili M. Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage. Thèse de doctorat. Université de Sfax (Tunisie) .2002 .

[33] Pernot B, Euvrard M, Leroy P. Modification du pouvoir entartrant d'une eau par des composés minéraux : méthodes d'investigation et résultats. 12èmes journées information Eau (Poitiers). 35 - 111 .1996.

[34] Ledion J, Gueugnon Y, Bral C, Combaz P. L'entartrage des matières plastiques. TMS L'eau 7-8. 355 – 360. 1993.

[35] Ghizellaoui S, Ledion J, Ghizellaoui S, 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. 315 – 327. 2004.

[36] Walha. K, Ben Amor. M, Rosset. R, L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien. Influence de la température. Journal de la Société Chimique de Tunisie. Vol. IV (N°2). 1997.

[37] Khalil. A. Méthodologie d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des produits antitartre. Thèse de doctorat. Université de Paris 6. 1994.

[38] Jaouhari .R, Benbachir. A, Guenbour. A, Gabrielli .C, Garciajareno. J, Maurin. G, Influence of water composition and substrate on electrochemical scaling. Journal of the Electrochemical Society.Vol. 147 (N°6). 2151-2161. 2000.

[39] Lédion J. Obtention et étude de depots minéraux protecteurs forms par voie électrolytique sur des surfaces métalliques. Thése de doctorat d'Etat. Université Paris IV. 1977.

[40] Touzain. S . Etude de la structure des dépots calcomagnésiens formés en présence d'écoulement. Application à la protection cathodique en milieu marin. Thèse de doctorat. Université de la Rochelle. France 1996.

[41] Barchiche C.E.. Caractérisation et cinétique de formation des dépôts calcomagnésiens sur acier en eau de mer artificielle. Thèse de doctorat. Université de la Rochelle. 2004.

[42] Tran. M. Etude du comportement électronique d'un acier de construction navale dans l'eau de mer. Thèse, Institut Polytechnique. Grenoble. 1990.

[43] Deslouis .C, Festy. D, Gil. O, Touzain .S, Tribollet .B, Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedancetechniques: I. Deposit of CaCO3 without Mg(OH)2, Electrochimica Acta ,43. 1998.

[44] Beaunier .L, Gabrielli .C, Poindessous .G, Maurin .G, Rosset .R, Investigation of electrochemical calcareous scaling nuclei counting and morphology. Journal of Electroanalytical chemistry. vol. 501. 41-53. 2001.

[45] Quddus .A, Effect of hydrodynamics on the deposition of CaSO4 scale on stainless

steel. Desalination 142. 57-63. 2002.

[46] Gabrielli .C, Maurin .G, Poindessous .G, Rosset. R, Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process. Journal of Crystal Growth. 200. 236-250, 1999.

[47] TLILI .M. M., Ben Amor .M, Gaberielli .C, Joiret .S, Maurin. J,Rousseau. P,Study of Electrochemical Deposition of $CaCO_3$ by In Situ Raman Spectroscopy. II. Influence of solution composition. Journal of The Electrochemical Society. 150. 1-0. 2003.

[48] Devos.C, Gabrielli .C , Tlili .M, Tribollet. B, Nucleation-Growth of scale electrodeposition. Journal of the E lectrochemical Society. 150. 494-501. 2003.

[49] Elfil .H, Roques. H, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales. Partie II : Etude de l'influence des compagnons de cristallisations. Journal de Société Chimique de Tunisie. Vol. 4 (N°9). 2001.

[50] Karar. A, Naamoune. F, Kahoul .A. Chemical and electrochemical study of the inhibition of calcium carbonate precipitation using citric acid and sodium citrate. Desalin Water Treat. 57(35): 16300–16309. 2016.

[51] Karar .A, Naamoune. F, Kahoul .A, Belattar. N, Inhibitory effect of glutamic acid on the scale formation process using electrochemical methods. Environmental Technology. 0959-3330. 2016.

[52] Tlili .M.M, Elfil .H, Ben Amor .M, L'inhibition chimique de l'entartrage : Détermination de la concentration efficace d'inhibiteur par les techniques LCGE et CEG. Cahier de l'Association Scientifique Européenne pour l'eau et la santé 6. 29-39. 2001.

[53] Rosset .R, Douville .S, Ben Amor .M, Walha .K, l'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud-Tunisiens. Etude sur site. Revue des sciences de l'eau. 12 (4)753-764.1999.

[54] Cailleau. P, Jacquin. C, Dragone . D, Girom .A, Roque .H, Humbert .L, Influence des ions étrangers et la matière organique sur la cristallisation de carbonate de calcium. Revue de l'institue Française du Pérole 83-112. 1979

[55] Hartely A.M,House W.A,Callow M.E,Leadbeater B.S.C, Coprecipitation of phosphate with calcite in the presence of photosynthesizing green alga,Water Research 31(9) .2261-2268. 1997

[56] Rosset .R, Stok .P, Poindessous. G, Ben Amor. M, Walha. K, Caractérisation de la compacité des dépots de carbonate de calcium d'eaux géothermales du sud-Tunisien par impédancemétrie, Journal of Electrochimie et pétrochimie. Série II. 751-759. 1998.

[57] Tlili. M.M, Manzola A.S, Ben Amor. M, Optimisation of the preliminary treatmentin a disalination plant by reverse osmosis, Desalination 156. 69-78. 2003.

[58] Garcia .C, Etude de l'action d'un additif phosphoné sur l'entartrage et sur la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamiques d'une cellule à canal. Thèse de doctorat. Université Paris VI. France 2000.

[59]Hui. F, P.Carcia-Camacho , R.Rosset ; Propriétés, chimie analytique et impact sur l'environement des polycarboxylates utilisés dans les détergents. Analysis . 23 .58-65. 1995.

[60] Miksci. B.A, Kharshan .M.A, Furman. A.Y, Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewable raw matériels. European Symposium on Corrosion Inhibitors. Italy 2005.

[61] Szczes .A, Chibowski .E, Holysz . L, Influence of ionic surfactants on the properties of freshly precipitated 297. 14-18. 2007

[62] Gloede .M,Melin .T, Potentiel and limitations of molecular modelling approches for scaling and scale inhibition mechanisems. Desalination 199. 26-28 .2006

[63]A.Morizot, A.Neville, A study of inhibitor film formation using an electrochimical technique. Corrosion. Paper N° 108. 2000.

[64]Morizot. A,Neville. A, Hodgkiess .T, Studies of the deposition of CaCO3 on a slainless steel surface by novel electrochimical technique. Journal of crystal Growth 198/199. 738-743. 1999.

[65] Jada .A, Ait Akbour .R, Jacquemet .C, Suau.J.M, Guerret. O. Effet of sodium polyacrylate molecular weight on the crystallogenesis of calcium carbonate. Journal of crystal Growth 306. 373-382. 2007.

[66]Mavredaki .E, Stathoulopoulou. A, Neofotistou . E, Demadis .K.D, Environmentally benign chimical additives in the treatment and chemical cleaning of process water systems : Implications for green chemical technology. Desalination 210. 257-265. 2007.

[67] Zhenfa L, Yanji W, Yuhua G, Lihui Z, Synergistic scale inhibition of polyaspartic acid composite with magnetic field, Frontiers of chemical Engineering in China 1 (3). 261-265. 2007.

[68Inches] C.E, Sorbie K.S, Christophe C, Papirer L, Therma stability of selected green scale inhibitors, The 18 th International Oil Field Chemical symposium. Norway 2007.

[69] Martinod A, Euvrard M, Foissy A, Neville A, Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors, Desalination 220. 345-352. 2008.

[70] Martinod A, Neville A, Euvrard M, Sorbie K, Electrodeposition of calcareous layer : Effects of green inhibitors, Chemical Engineering Science 64. 2413-2421. 2009.

[71] Chaussemier M, Pourmohtasham E, Gelus D. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article. Desalination. 356.47–55. 2015.

[72] Abdel-Gaber AM, Abd-El-Nabey BA, Khamis E, Abd-El- Khalek DE. Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for $CaCO_3$ calcareous deposits. Desalination. 230. 314–328. 2008

[73] A.M. Abdel-Gaber , B.A. Abd-El-Nabey, M. Saadawy, The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract. Corrosion Science 51. 1038–1042. 2009.

[74] Belarbi Z, Gamby J, Makhloufi L, Sotta B, Tribollet B., Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of Paronychiaargentea. J Cryst Growth.386. 208–214, 2014.

[75] Karar A. Etude électrochimique et physicochimique des conduites d'eau potables, Thèse de doctorat, Université Farhat Abbas -Sétif, 2016.

[76] Abdel-Gaber AM, Abd-El-Nabey BA, Khamis E, Abd-El- Khalek DE. A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution. Desalination. 278. 337–342. 2011.

[77] A.Y. El-Etre , Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. Journal of Colloid and Interface Science 314. 578–583.2007.

# *Chapitre II*

## Techniques et conditions expérimentales

## II.1. Modes d'échantillonnage

La source de Hammam se trouve au nord - est de la wilaya de Sétif, et alimente 45 mille habitants de la daïra de Ain Kébira en eau potable. Elle est connue par la présence du tartre dans ses conduites d'eau potable. Devant ce phénomène d'entartrage, l'APC de Ain Kébira sera obligé de changer chaque année les conduites colmatées.

Le prélèvement d'eau qui provient de la source du château d'eau de Ain Kébira a été effectué à partir de la station de pompage de l'eau de Ain Kébira. Les échantillons sont prélevés à partir d'un robinet. On laisse couler l'eau afin d'éliminer l'eau qui aurait pu stagner dans les canalisations pour que l'échantillon soit représentatif de l'eau étudiée. En outre, le robinet doit couler à débit constant pour éviter toute variation de vitesse susceptible de détacher des dépôts fixés aux parois des canalisations. Les bouteilles d'échantillonnage doivent être rincées plusieurs fois avec l'eau à prélever et fermées hermétiquement.

## II.2. Préparation de l'extrait des feuilles d'olive

L'utilisation la plus connue de l'olivier est sans doute la production de l'huile d'olive utilisée à des fins alimentaires, cosmétiques et thérapeutiques. L'olivier est considéré donc comme étant une plante aromatique et médicinale, réservoir de composés naturels aux effets bénéfiques. Par ailleurs, les propriétés médicinales de l'olivier sont également attribuées à ses feuilles qui font aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches scientifiques. En effet, l'utilisation des feuilles d'olivier en phytothérapie remonte à très loin dans l'histoire. Certains composés identifiés dans les extraits de feuilles, tels que les composés phénoliques sont doués d'activités biologiques extrêmement importantes [1].

### II.2.1. Récolte des feuilles d'olive

Des feuilles fraîches d'olivier, variété cultivée en Algérie et en particulier dans la région de Sétif sont cueillies en pleine période de floraison (Mars-Avril 2014) dans la région de Ain Oulmène (Sétif). La collecte des feuilles était effectuée le matin, juste après évaporation de la rosée. Après la récolte, les feuilles étaient transportées au laboratoire puis intensément nettoyées avec de l'eau distillée à 20 ºC, égouttées à l'aide d'un tamis et séchées à température ambiante à l'air libre et à l'abri de la lumière.

### II.2.2. Préparation de l'extrait

Les feuilles d'olive lavées sont séchées dans une étuve à une température de 70 °C pendant 2 heures et finement broyées pour obtenir une poudre. Le mélange de 5 g d'échantillon de la poudre et 100 ml d'eau distillée a été placé dans un flacon à fond arrondi muni d'un condenseur. La solution a été chauffée sous reflux pendant une heure, récupérée après le reflux et filtrée pour éliminer toute contamination. Une solution aqueuse d'extrait brut est donc obtenue .Celle-ci est conservée dans un flacon hermétique à l'abri de la lumière et de l'$O_2$. La concentration de la solution mère, exprimée en termes de milligramme par litre (ppm) a été déterminée par l'évaporation de 10 ml du filtrat et la pesée du résidu [2] .Les solutions diluées ont été préparés en ajoutant l'eau à un volume de la solution courante. La figure (II.1) montre un organigramme représentant la procédure d'obtention de l'extrait à partir des feuilles d'olive et un montage à reflux utilisé au cours de ce travail.

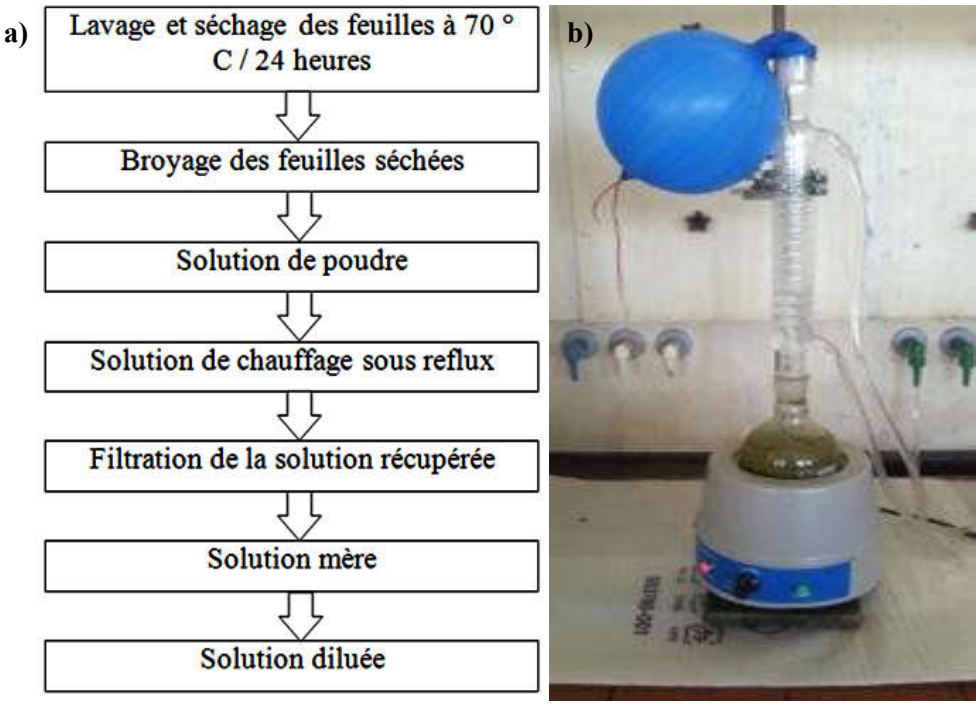



**Figure II.1 :** *a) Organigramme représentant la procédure d'obtention de l'extrait des feuilles d'olive, b) Montage à Reflux.*

## II.3.Technique de Précipitation Contrôlée Rapide :

### II.3.1. Matériel utilisé

Le dispositif expérimental, illustré sur la figure (II.2) , est composé de:

1. Deux agitateurs magnétiques PROLABO C-100
2. Deux barreaux aimantés
3. Un pH-mètre digital JENWAY pH Mètre 3520 équipé d'une électrode de pH et d'une sonde de température. Il offre une précision de mesure au 1/100 de pH
4. Un conductimètre JENWAY conductivity Mètre 4520 équipé d'une cellule de conductivité avec une sonde de température intégrée
5. Un chronomètre
6. Un bain thermostaté

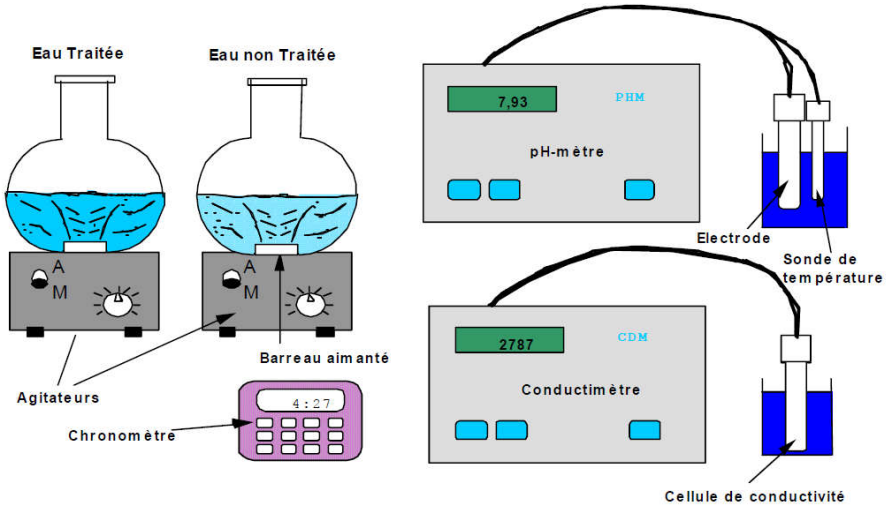



**Figure II.2:** *Dispositif expérimental utilisé dans le processus de précipitation contrôlée rapide.*

### II.3.2. Mode opératoire :

Les deux récipients sont nettoyés avant usage dans un bain d'acide chlorhydrique dilué à 50 %. Avant prise d'échantillon, chacun des deux récipients est rincé à l'eau de Hammam qu'il contiendra lors du test. Les deux agitateurs magnétiques sont réglés à des vitesses de rotation rigoureusement identiques (800 tr/min). Le pH-mètre est étalonné avec deux solutions tampons de pH = 4 et pH= 7, le conductimètre étant préalablement calibré. Les électrodes du pH-mètre et du conductimètre sont rincées à l'eau distillée avant chaque mesure.

Pour tester un traitement antitartre, on procède par comparaison entre eau traitée et eau non traitée. On recueille donc un échantillon d'eau traitée et un échantillon d'eau non traitée, qui sont ensuite amenés à la même température 30°C dans un bain thermostaté.

Les deux prélèvements sont ajustés au même volume (400 ml). On relève alors les valeurs initiales de pH et de résistivité, puis on agite en même temps les deux échantillons à 800 tr/min. Les fréquences de prises de mesures sont également identiques pour les deux eaux, toutes les 5 minutes. La durée maximale de l'essai est de 100 minutes.

Pour éviter toute pollution d'une eau vers l'autre, l'électrode est rincée à l'eau distillée après chaque mesure.

## II.4.Techniques électrochimiques

La mise en œuvre d'un essai d'entartrage accéléré comporte, dans un premier temps, le tracé de la courbe de polarisation cathodique ; celui-ci permet de déterminer le potentiel à imposer au cours de l'essai d'entartrage accéléré et, dans un deuxième temps, de tracer les courbes chronoampérométriques au potentiel déterminé.

### II.4.1 Courbe courant-tension

La réalisation d'une courbe de polarisation consiste à balayer linéairement une gamme de potentiels et de mesurer l'intensité du courant. La courbe obtenue s'appelle un voltamogramme. Son analyse renseigne sur les processus qui se déroulent dans le milieu.

L'évolution de la densité de courant renseigne sur les différents phénomènes rencontrés, de la réduction de l'oxygène à l'oxydation du métal par exemple, et donne, selon la vitesse de balayage, une idée qualitative des vitesses de ces phénomènes [3]. La variation de l'écoulement de l'électrolyte à l'interface peut modifier les réactions anodique et/ou cathodique. Ces réactions sont aussi influencées par la vitesse de balayage mais également par la concentration en espèces électroactives et la température.

Dans le cas de la déposition du carbonate de calcium, il est nécessaire de déterminer avec exactitude, par voltampérométrie, le potentiel adéquat de la réduction de l'oxygène dissous, élément moteur de la formation du $CaCO_3$ par voie électrochimique.

- **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, le transport de matière peut être supposé uniforme.

Pour un potentiel correspondant à un palier de diffusion (concentration nulle du réactant à l'interface), 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 [4]:

$$I= 0,62\ nF\ C_{\infty} D^{2/3}\ \nu^{-1/6}\ \omega^{1/2} \qquad \textbf{(II.1)}$$

*Où:*

*n* : le nombre d'électrons mis en jeu

*F* : la constante de Faraday (96500 A.S)

$C_{\infty}$: La concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive (mole. $cm^{-3}$)

*D* : le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($cm^2$. $s^{-1}$)

$\nu$ : la viscosité cinématique de la solution ($cm^2.s^{-1}$)

$\omega$ : la vitesse de rotation du disque tournant (rad. $s^{-1}$).

Le tracé des courbes I= f ($\omega^{1/2}$) pour un potentiel donné, permet de confirmer l'existence éventuelle d'un phénomène de diffusion pouvant contrôler partiellement ou totalement la vitesse de la réaction.

### II.4.2.Chronoampérométrie

Cette méthode électrochimique a été détaillée dans le chapitre I.

### II.4.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance est l'une des méthodes les plus utilisées pour les caractérisations de surface sièges de réactions électrochimiques [4-8].

Elle consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale [9, 10], de faible amplitude de potentiel. Une telle modulation est superposée à un potentiel anodique ou cathodique imposé. Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer la réponse en potentiel. Plus généralement, cette méthode est largement appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels, à la caractérisation des couches superficielles ou de films passifs. En effet, la spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence les diverses étapes élémentaires sur la base de leur constante de temps. Le transfert

de charge, c'est-à-dire la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution à la conduction électronique dans une électrode est un processus rapide. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge ($R_t$). La rapidité de cette réaction est cependant présentée par la présence de la capacité de double couche ($C_d$). Le couple $R_t$-$C_d$ apparait en général, en fréquences élevées. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et suivre la réponse en courant pour différentes fréquences de signal perturbateur (figure II.3).

A l'instant t, la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire $E_0$ et d'un terme sinusoïdale :

$$E_t = E_0 + \Delta E e^{j\omega t} \qquad \textbf{(II.2)}$$

Où $\omega$ *t* représente la pulsation du signal (reliée à la fréquence par $\omega t = 2\pi f$) et $\Delta E$ son amplitude.

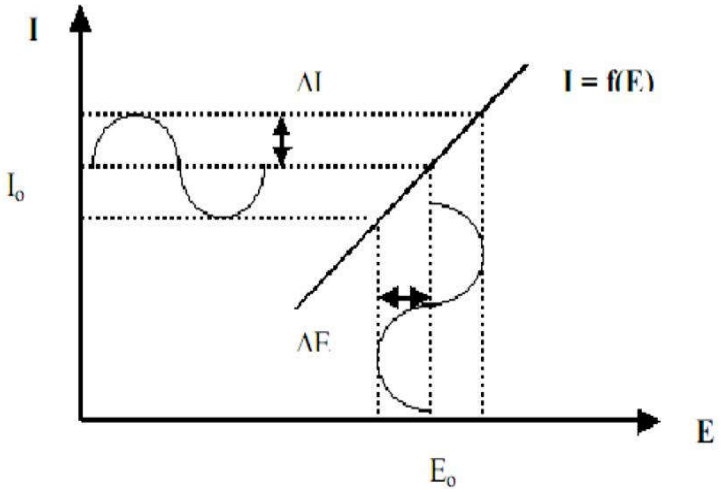



**Figure II.3 :** *Schéma de principe d'impédance électrochimique.*

La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal, superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle Φ. Sa valeur est donc donnée par :

$$I_t = I_0 + |\Delta I| \exp j\,(\omega t - \phi) \qquad \textbf{(II.3)}$$

Avec $\omega = 2\Pi f$ : fréquence angulaire ou f est la fréquence en Hz

Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique est définie par le rapport :

$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t}$ qui après réarrangement mathématique devient :

$Z\,(\omega)=\frac{|\Delta E|}{\Delta I}\ (\cos\phi+\sin\phi) = Z \exp j\,\phi$ **(II.4)**

$Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$Z\,(\omega)=R_eZ+jIm\ Z$ **(II.5)**

Avec :

$R_e\,(Z)$ : la partie réelle de l'impédance.

Im (Z) : la partie imaginaire de l'impédance.

$|Z|$ : le module de l'impédance.

$\phi$: l'angle de déphasage.

La représentation Nyquist qui consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance, -Im (Z), en fonction de la partie réelle de l'impédance Re(Z) pour les différentes fréquences. La représentation de Bode qui comprend deux graphiques ou sont portés le module, $|Z|$, et la phase, $\phi$, de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Les différents processus se déroulent à l'interface électrode/ électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique dit équivalent, simulant le comportement de l'interface électrochimique. Chacun des composants utilisés, mise en série ou en parallèle, est associé à un phénomène particulier, dont les principaux sont le transfert de charge et le transfert de matière.

A l'interface métal-électrolyte, il existe deux origines du courant :

- Le courant faradique $I_F$ lié au transfert d'électrons à travers l'interface (réaction électrochimique)
- Le courant capacitif, $I_C$, issu de la charge de la double couche électrique et illustrant une modification de la répartition des charge électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du coté de l'électrode et excès ou défaut de charge ionique du coté de l'électrolyte.)

  Au courant $I_F$ correspond une impédance faradique $Z_F$ et au courant $I_C$ correspond une impédance $Z_C$, définit ainsi comme suit :

$Z_C = \frac{1}{j\omega C_d}$ **(II.6)**

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_F} + j\omega C_d} \quad \textbf{(II.7)}$$

En terme d'impédance, la double couche électrique est représentée par une capacité $C_d$ qui est de l'ordre de quelques dizaines de $\mu F.cm^2$ pour les électrodes métalliques en solution aqueuse. Le caractère non idéal de cette capacité traduit généralement le caractère hétérogène de la surface de l'électrode. L'impédance de la capacité non idéale, représentée par un CPE (Constant Phase Elément), est donné par la relation suivante, pour laquelle 0,5≤α≤1 traduit l'hétérogénéité de la surface.

$$Z_c \frac{1}{(j\omega)^{\alpha} Q} \quad \textbf{(II.8)}$$

### II.4.3.1. Transfert de charge

Seul le transfert de charge détermine la cinétique électrochimique. Dans ce cas, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la figure II.4. Toutefois, il convient d'ajouter les deux composantes dans ce cas de figure, la résistance d'électrolyte, $R_e$ qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte. Le deuxième élément est la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique).

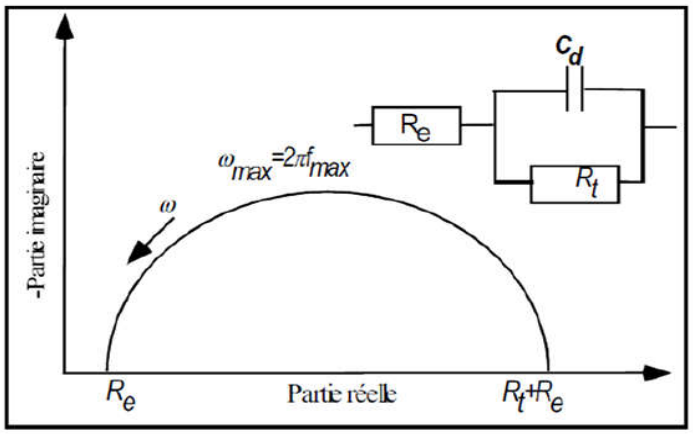



**Figure II.4:** *Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation*

En absence de toute autre réaction, la résistance de transfert s'identifie à la résistance de polarisation.

### II.4.3.2. Diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie

Sur le palier de diffusion, par exemple, la limite à basses fréquences, la résistance de polarisation (Rp) est infinie. Dans le diagramme de Nyquist (Figure II.5), apparaît ce qu'on appelle l'impédance de Warburg $Z_w$. Elle est représentée dans par un processus de transfert de charge à l'interface comme précédemment, mais suivie d'une droite de la pente 1. Ce diagramme correspond à la diffusion dans une couche d'épaisseur semi-infinie.

$$Z_W = \sigma.(j.\omega)^{-0,5} \; avec \; \sigma = \frac{R.T}{\sqrt{2}.n^2.F^2.A^2}\left[\frac{1}{D_{ox}^{0,5}.C_{ox,\infty}} + \frac{1}{D_{red}^{0,5}.C_{red,\infty}}\right] \qquad \textbf{(II.9)}$$

D est le coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$), les indices ox et red indiquent respectivement une espèce oxydée et réduites, $C_\infty$ la concentration au sein de solution ($mol.cm^{-3}$).

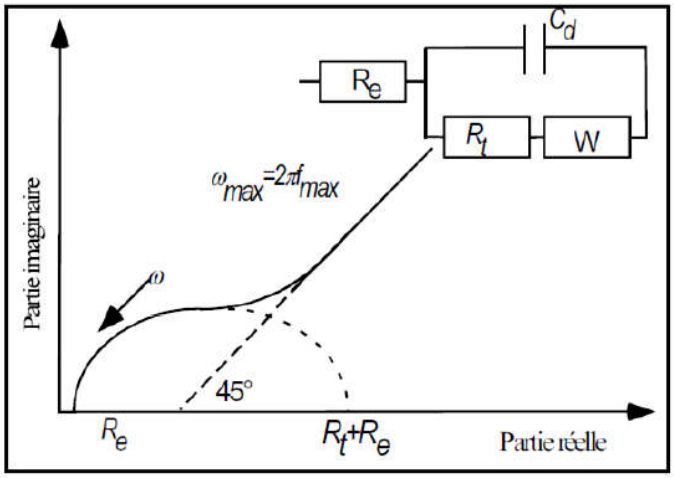



**Figure II.5 :** *Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie*

### II.4.3.3. Diffusion dans une couche d'épaisseur finie

Aux fréquences élevées, le processus est régi par le transfert de charge, ce qui conduit au diagramme similaire à la figure II.4. La limite à hautes fréquences, de ce demi-cercle permet de déterminer la résistance d'électrolyte Re. Aux moyennes et basses fréquences, apparaît l'impédance de Warburg. En effet, le profil de concentration dans un régime dynamique est amorti rapidement et l'impédance se comporte comme l'épaisseur de couche de diffusion semi infinie. A basses fréquences, le diagramme s'incurve et s'approche de l'axe des réelles. Cette intersection donne accès à la résistance de polarisation Rp. Dans ce cas, l'interface métal/électrolyte peut être représentée par le circuit électrique équivalent

représenté sur la figure II.6. La mesure d'impédance nous permet donc de déterminer la résistance d'électrolyte Re, la résistance de transfert de charge Rt, la résistance de polarisation Rp et la capacité de double couche Cd. L'impédance de diffusion s'écrit alors de la façon suivante :

$$Z_D = 0{,}731 \frac{R_D}{1+j.\omega.\tau_D} \qquad \textbf{(II.10)}$$

$\tau_D$ est la constante de temps de diffusion

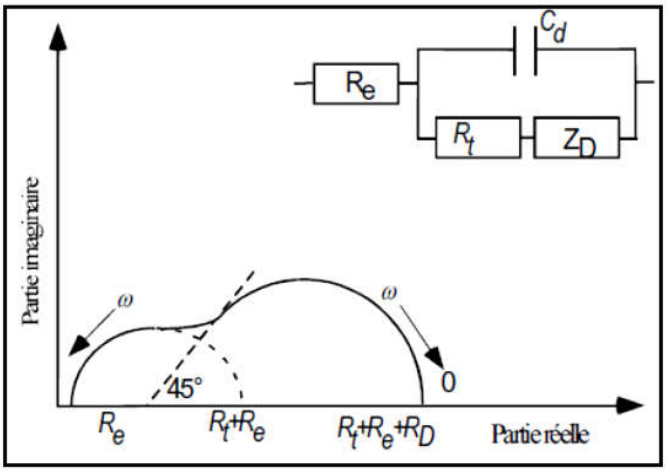



**Figure II.6 :** *Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie*

Dans l'ensemble de l'étude, les mesures d'impédance ont été effectué en mode potentiostatique atour du point de polarisation -1V/ECS, potentiel de réduction de l'oxygène dissous, en utilisant une faible amplitude du signal sinusoïdal qui est de 30 mV.

Les fréquences balayées lors des mesures d'impédance sont comprises entre 10 KHz et 10 mHz avec 10 points par décade.

### II.4.4 Appareillage et conditions opératoires

Les mesures électrochimiques (voltammétrie et la chronoampérométrie) ainsi que les mesures d'impédance électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat VOLTALAB 40 PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données à l'aide d'un logiciel VoltaMaster 4, permettant l'exploitation des résultats de cette étude. Les électrodes sont reliées directement à l'appareil. Le montage utilisé comprend une cellule électrochimique en verre PYREX d'une capacité de 75 ml à trois électrodes. Cette

cellule est munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 4 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes, avec une électrode de référence au calomel saturé (ECS), une contre électrode en platine sous forme de grille et l'électrode de travail est une électrode à disque tournant qui présente l'avantage de pouvoir contrôler et assurer une agitation constante et homogène au voisinage de l'électrode.

Nous avons utilisé une électrode à disque tournant dont la vitesse de rotation est de 500 tr/min. les parties actives de l'électrode sont des embouts, en acier inoxydable (dont la surface est de 0.125 $cm^2$) inséré dans un support en téflon de manière à isoler les parois latérales et ne permette que le contact de la surface de la base de ce cylindre avec l'électrolyte.

Avant tout dépôt, l'électrode doit être nettoyée par polissage mécanique au papier émeri à grosseur décroissante allant jusqu'à 240 nm, suivi d'un polissage chimique qui consiste à plonger l'électrode dans une solution d'acide acétique 0,1M, à rincer abondamment avec de l'eau distillée, à replonger dans l'acide acétique 0,05 M, à rincer une deuxième fois avec l'eau puis sécher avec du papier absorbant. Un prétraitement cathodique s'est avéré nécessaire en chronoampérométrie [11]. C'est une opération délicate en raison de la difficulté d'avoir une électrode ayant un état de surface reproductible. Ce traitement consiste à imposer un potentiel très cathodique de -2,5 V/ECS pendant 10 min dans l'eau à étudier. Ce potentiel de dégagement d'hydrogène permet par le bais des bulles dégagées le nettoyage de la surface de l'électrode de toute impureté ou oxydes.

**Figure. II. 5 :** *Dispositif expérimental pour les essais électrochimiques*

## II.5.Techniques d'analyse de surface

Nous avons fait appel à des techniques de caractérisation des phases précipitées de carbonate de calcium à savoir :

- la Diffraction des Rayons X (DRX),
- la Microscopie Electronique à Balayage (MEB),
- la Spectrométrie infrarouge (IR)
- la microscopie optique

### II.5.1. Diffraction des rayons X

Dans le présent travail, nous utiliserons la diffraction des rayons X pour étudier les échantillons sous forme de poudre. Nous nous intéressons plus particulièrement aux informations données par cette technique voire les informations sur la structure cristalline.

Les rayons X sont diffractés par la structure cristalline, car leur longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Lorsque le cristal à étudier est irradié par un fin faisceau de rayons X, les atomes contenus dans un cristal diffusent les rayons X dans l'espace. Comme les atomes sont dans un empilement régulier, les ondes issues des atomes interfèrent et donnent lieu à la diffraction. Ce faisant, on verra apparaître sur le détecteur des pics qui correspondent au maximum des ondes en phase. À l'aide de la loi de Bragg, il nous est possible, à partir de la position des pics de diffraction, déterminée par leur angle de diffraction 2θ, de calculer la distance interatomique correspondant à ces pics, tels qu'illustrés à la figure (II.6).

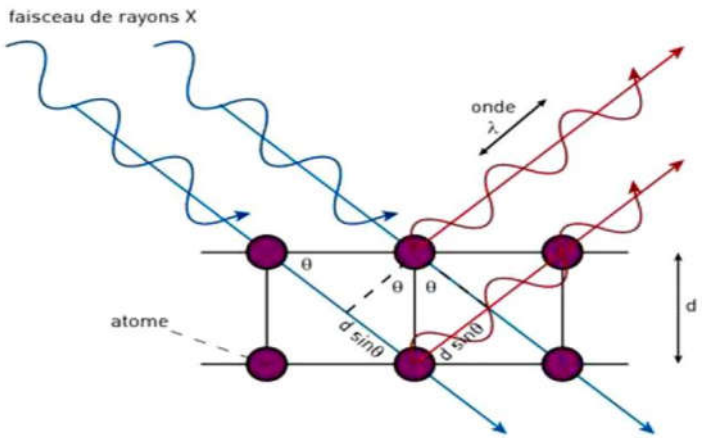



**Figure I.6:** *Schéma du comportement d'un faisceau de rayons X dans un cristal selon la loi de Bragg [12].*

La loi de Bragg [12] permet de relier l'angle 2θ à la distance inter atome du plan qui diffracte d selon :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad \textbf{(II.11)}$$

où θ est l'angle de diffraction, n l'ordre de diffraction (généralement 1) et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X. Comme les échantillons étudiés ne sont pas sous la forme d'un monocristal, le faisceau diffracté n'est pas orienté vers un point donné dans l'espace, mais bien sûr un anneau circulaire qui correspond à un angle de diffraction 2θ. La position et l'intensité relative de ces anneaux seront caractéristiques d'une forme cristalline donnée. Il est donc possible de comparer des clichés de diffraction entre eux pour déterminer si deux échantillons possèdent la même structure.

### II.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le but de visualiser la morphologie des dépôts formés, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage. C'est une technique d'analyse basée sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau extrêmement fin d'électrons incidents qui balayent linge par linge la surface du matériau. Les atomes de la surface ionisés peuvent émettre des électrons secondaires de très faible énergie. Cette émission est très influencée par l'angle d'incidence du faisceau électronique primaire. Les reliefs donnent un signal électronique d'autant plus fort que la pente est forte, permettant ainsi la formation d'une image de la topographie du matériau massif. La figure (II.7) Représente un schéma général d'un microscope électronique à balayage qui comporte deux parties distinctes : la colonne à gauche du schéma, l'écran cathodique à droite.

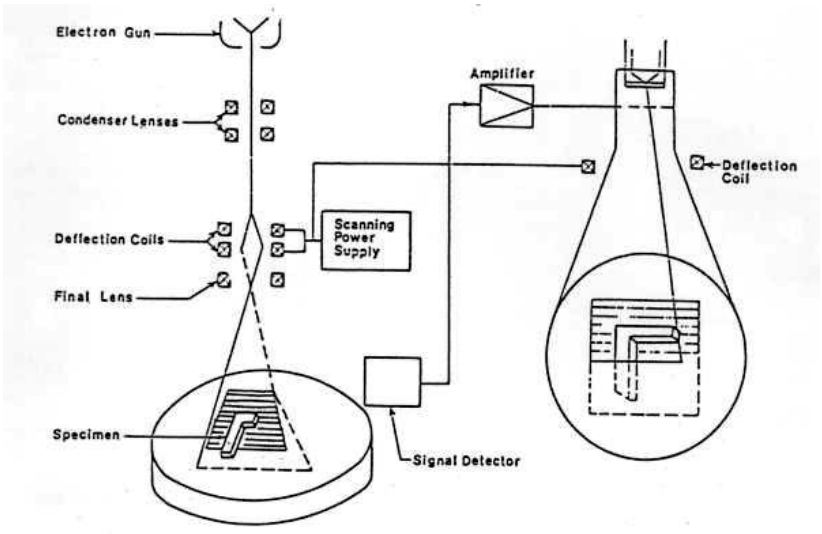



**Figure II.7 :** *Schéma de base d'un microscope électronique à balayage.*

### II.5.3. Spectroscopie infrarouge

Les analyses IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier de marque Bruker et de modele Vertex 70 en mode de refléxion totale atténuée. Les échantillons ont été analysés dans la gamme de fréquence 400 -4000 cm $^{-1}$ avec une source irradiant dans le moyen IR.

Cette technique est basée sur l'absorption, à une longueur d'onde ou pour un domaine d'onde donné de rayonnement IR par les groupements fonctionnel tels que OH ou $CO_3$. Elle permet d'identifier les groupements présentés par comparaison avec les spectres d'échantillon de référence et de déterminer la nature d'un composé.

Pour les solides tels que le carbonate de calcium, le spectre mesuré est celui transmis par une pastille de KBr ; celle-ci contient environ 5% de produit à étudier ; plus de 95% en KBr (le KBr n'absorbe pas de radiation entre 200 et 5000 cm $^{-1}$) avec lequel le $CaCO_3$ a été préalablement broyée.

Les longueurs d'onde d'absorption maximales pour chaque bande d'absorption correspondent à des valeurs répertoriées dans la bibliographie [13].

**Tableau II.1 :** longueurs d'onde d'absorption maximales des formes anhydres de $CaCO_3$

| **Formes anhydres de $CaCO_3$** | **Longueurs d'onde d'absorption dans le domaine IR (cm$^{-1}$)** |
|---|---|
| Calcite | 712 1422 1797 |
| Aragonite | 699 713 845 854 1083 1489 1782 |
| Vatérite | 712 742 874 1088 1442 1487 |

### II.5.4. Microscopie optique

Il permet grâce à l'utilisation de microscopes qui est muni d'un objectif et d'un oculaire de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et de séparer les détails de cette image et son pouvoir de résolution afin d'être observable à l'œil nu [14]. Les microscopes optiques peuvent être très simples. Il existe beaucoup de conceptions complexes visant à améliorer la résolution et le contraste de l'échantillon. De plus, l'image d'un microscope optique peut être capturée par les caméras qui sont sensibles à la lumière pour produire une micrographie. Initialement, les images ont été capturées par film photographique.

## Références Bibliographiques

[1] Bisignano.G, Tomaino .A, Lo Cascio .R, Crisafi .G, Ucc ella. N, Saija .A. On the in-vitro antimicrobial activity of ole uropein and hydroxytyrosol. J Pharm Pharmacol. 51. 971-4. 1999.

[2] Abdel-Gaber .AM, Abd-El-Nabey .BA, Sidahmed .IM, El- Zayady .AM, Saadawy. M. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. Corr Sci. 48 : 2765–2779. 2006.

[3] Diard J.P, Le Gorrec .B. et Montella .C. Cinétique électrochimique. Ed. Herman, Editeurs des Sciences et des Arts, Paris. 1996

[4] Bard. AJ., Kaulkner. R. Electrochimie: principes, méthodes et application. Masson, Paris. .791. 1983

[4] Deslouis C., Gabrielli C., Keddam M., Khalil A., Rosset R., Tribollet B. et Zidoune M.

Impedance techniques at partially blocked electrodes by scale deposition. Electrochimica Acta 42 (8) :1219-1233. 1997.

[5] Gabrielli .C, Keddam .M, Khalil .A, Rosset R , Zidoune .M. Study of calcium carbonate scale by electrochemical impedance spectroscopy. Electrochimica Acta. 42 (8):1207-1218. 1997.

[6] Barchiche .C, Deslouis .C, Festy .D, Gil .O, Refait .P, Touzain .S. et Tribollet .B. Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: Deposit of $CaCO_3$ in the presence of Mg(II). Electrochimica Acta 48:1645-1654.2003.

[7] Deslouis .C, Festy .D, Gil .O, Touzain .S. et Tribollet. B. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques:1-Deposits of CaCO3 without Mg(OH)2. Electrochimica Acta 43:1891-1901. 1998.

[8] Deslouis. C, Festy. D, Gil .O, Maillot .V, Touzain .S. Tribollet .B. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-Deposit of Mg(OH)2 without CaCO3. Electrochimica Acta 45:1837-1845. 2000.

[9] Keddam. M. Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique du fer par analyse de l'impédance Faradique. Thèse d'état. Paris. France. 1968.

[10] Gabrielli. C. Régularisation et analyse des systèmes à états stationnaires multiples. Application à l'identification des processus de passivation électrochimique du fer. Thèse de doctorat d'état, Paris, France. 1973.

[11] Belarbi .Z. Identification et caractérisation de la formule inhibitrice d'un extrait végétal pour le blocage de la réaction germination-croissance du carbonate de calcium. Modélisation des dépôts formés. Thèse de doctorat. Université A. Mira Béjaia. 2013.

[12] Hudon.F. Effet des groupements xylène sur la cristallinité des polymères rigides-flexibles de polyétheréthercétone (PEEK). Maîtrise en chimie. Québec, Canada .2015

[13] Gache .N. Rôle des formes hydratées du carbonates de calcium dans la rupture del'état métastable des solutions sursaturées. Thèse de Doctorat. Université de montpellier II. 1998.

[14] Bradbry. S, Racegirdle. B. Introduction to light Microscopy ; BIOS scientific Publishers Ltd. Oxford. UK. 123 .1998

# *Chapitre III*

## Etude du pouvoir entartrant de l'eau de Hammam

## III.1. Etude physicochimique de l'eau de Hammam

Des échantillons d'eau ont été prélevés au mois d'Avril 2015 et placés dans des bouteilles en polyéthylène de haute densité (V = 5 L). Ensuite, les paramètres de l'eau, y compris la dureté, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $HCO_3^-$, $SO_2^{4-}$, $Cl^-$, $Na^+$, $K^+$ et la matière sèche ont été mesurés à l'aide des méthodes d'analyse selon les protocoles contenus dans le livre « Analyse de l'eau» [1]. La conductivité électrique (CE), le pH et la température ont été effectuées immédiatement après la collecte des échantillons. Les résultats des analyses physicochimiques de l'eau de la source de Hammam sont rapportés dans Tableau III.1.

**Tableau III.1.** *Analyses physicochimiques de l'eau brute de la source de Hammam*

| Paramètres | Eau de Hammam |
|---|---|
| T (°C) | 23 |
| pH | 7.65 |
| σ (conductivité, µS/cm) | 1200 |
| $O_2$ dissous (mg/L) | 3.77 |
| $HCO_3^-$(mg/L) | 317–320 |
| TH (°F) | 32–34 |
| $Ca^{2+}$ (mg/L) | 104–106 |
| $Mg^{2+}$ (mg/L) | 24–41 |
| $Cl^-$ (mg/L) | 206–236 |
| $SO_4^{2-}$ (mg/L) | 37–39.5 |

Il convient de noter, d'après les anlyses physicochimiques , que l'eau est naturellement riche en minéraux. En outre, elle contient une teneur en calcium plus élevée et, par conséquent,elle est dure et entartrante.

## III.2. Variation saisonnières de la qualité de l'eau de Hammam

Les analyses de l'eau ont été réalisées par le laboratoire de la compagnie algérienne des eau (ADE) à Sétif ville. Les saisons qui ont été choisies pour l'échantillonnage sont : été (juin 2015), hiver (décembre 2015) et au printemps (mars 2016). Quatorze paramètres physico-chimiques ont été analysés et observés. Les valeurs ont été comparées avec les valeurs standard recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [2] . Ces valeurs saisonnières sont rassemblées dans Tableau III.2.

**Tableau III.2.** V*ariations saisonnières de la qualité de l'eau de Hammam pendant les saisons d'été, d'hiver et de printemps.*

| Paramètres | Été (Juin 2015) | Hiver (Décembre 2015) | Printemps (Mars 2016) | OMS |
|---|---|---|---|---|
| Température (°C) | 26.9 | 21 | 23 | – |
| pH | 6.85 | 7.53 | 7.82 | 7–8.5 |
| TH (°F) | 38 | 34 | 33 | 31 |
| $Ca^{2+}$ (mg/L) | 64 | 98.4 | 105 | 75 |
| $Mg^{2+}$ (mg/L) | 56 | 23 | 16.3 | 30 |
| Conductivité (µS/cm) | 1303 | 1419 | 1450 | 600 |
| Turbidité (NTU) | 0.5 | 0.3 | 0.2 | 5 |
| Matière sèche (Mg / L) | 640 | 780 | 719 | – |
| $HCO_3^-$ (mg/L) | 317.2 | 366 | 378 | – |
| $Cl^-$ (mg/L) | 230 | 223.7 | 230 | 250 |
| $SO_4^{2-}$ (mg/L) | 55 | 25 | 80 | 250 |
| $NO_3^-$ (mg/L) | 8 | 7 | 10) | 50 |
| $NO_2^-$ (mg/L | 0 | 0.02 | 0.02 | 3 |
| $Na^+$ (mg/L) | 115 | 119 | – | 200 |
| $K^+$ (mg/L) | 5.5 | 5.2 | – | – |

Contrairement aux eaux de surface, on peut constater à partir du tableau III. 2 que les paramètres qui craractérisent la qualité de l'eau de la source sont plus pratiquement invariables quelle que soit la saison; autrement dit, la température, le pH ,l'alcalinité, $HCO_3^-$ et le calcium $Ca^{2+}$ fluctuent très peu. La dureté totale (TH), qui correspond à la somme des concentrations en ions $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$ est légèrement supérieure à la limite admissible prescrite par l'OMS. L'eau ayant une durtée très élevée n'est pas désirable comme une eau potable. les valeurs élevées de la conductivité électrique CE, proches les uns aux autres et au-dessus des normes de l'OMS, sont dues à la présence des ions $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$. À l'exception de la durtée presque tous les paramètres de la qualité de l'eau (turbidité, $NO_3^-$, $NO_2^-$, $SO_4^{2-}$, $Na^+$et $Cl^-$) ont des valeurs inférieures aux limites admissibles dans les trois saisons [2] .Ainsi, la qualité de l'eau de Hammam est jugée appropriée pour consommation humaine.

## III .3. Etude par voie électrochimique du pouvoir entartrant de l'eau de Hammam

### III.3.1. Courbes de voltammétrie

Avant d'entamer l'étude relative à l'entartrage par chronoampérométrie, et d'évaluer l'effet des inhibiteurs sur la croissance du tartre, il est nécessaire de préciser à partir des courbes de voltammétrie un potentiel optimal pour l'électrodéposition de $CaCO_3$. Ce potentiel doit être déterminé de manière à ce que l'entartrage soit le plus rapide possible et que le transfert de matière de l'espèce réactive soit suffisant.

Le potentiel de réduction adéquat à la précipitation du carbonate de calcium est déterminé par le tracé des courbes de voltammétrie sur une électrode de l'acier inoxydable plongée dans l'eau de Hammam pour différentes vitesses de rotation de l'électrode (0, 100, 200, 500, 800 et 1000 tr/min). Le balayage du potentiel est effectué entre -0,3 et -1,5 V/ECS avec une vitesse de balayage de 1mV/s pour assurer des conditions quasi-stationnaires. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure III .1.

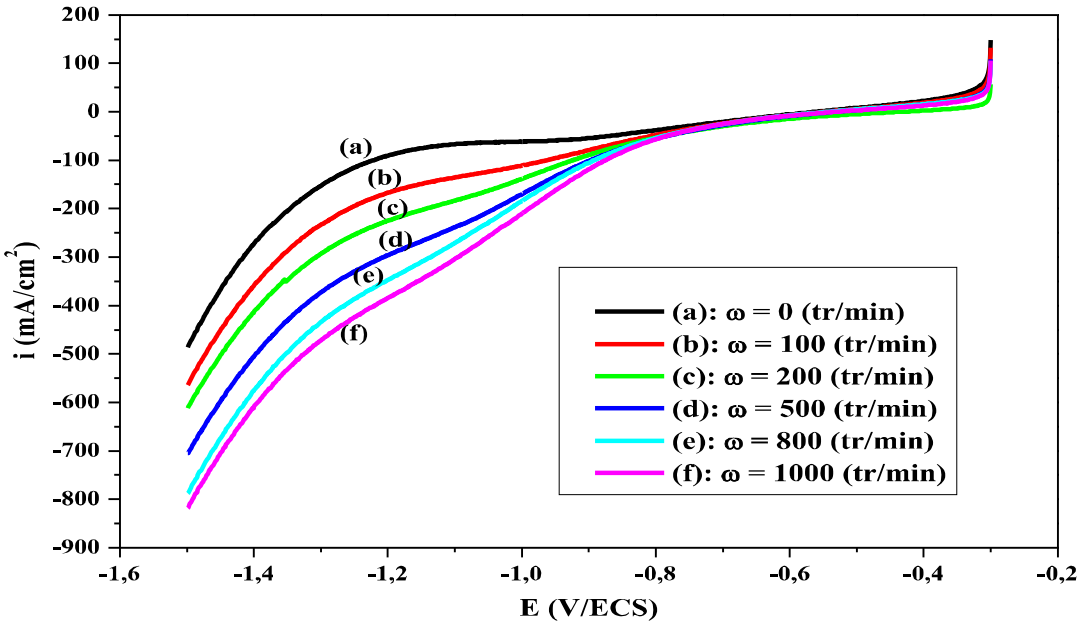



**Figure III .1** *: Courbe intensité-potentiel de réduction de l'oxygène dissous dans l'eau de Hammam sur une électrode en acier inoxydable à différentes vitesses de rotation.*

D'prés la figure, on remarque pour chaque courbe qu'il y a une augmentation progressive du courant en fonction de la polarisation cathodique appliquée. Le courant limite de diffusion augmente et cela est dû au transport de l'oxygène de plus en plus à l'électrode. La sensibilité de ce palier aux conditions hydrodynamiques est en accord avec un contrôle

difusionnel de la réduction de l'oxygène dissous qui constitue le moteur essentiel de l'entartrage électrochimique [3-5]. Cette réduction s'effectue selon un processus de transfert à quatre électrons suivant la réaction:

$$O_2 + 2H_2O + 4e- \rightarrow 4\,OH^- \quad \textbf{(III.1)}$$

A forte polarisation cathodique, on observe un dégagement d'hydrogène intense du à la réduction de l'eau :

$$2H_2O + 2e- \rightarrow H_2\,(g) + 2OH^- \quad \textbf{(III.2)}$$

A travers ces réactions, l'équilibre carbonique ($HCO_3^-/CO_3^{2-}$) à l'interface est ainsi modifié par les réactions de réduction de l'oxygène dissous. En effet, en présence des ions $OH^-$, les ions hydrogénocarbonates se transforment en ions carbonates, ce qui conduit à la précipitation du carbonate de calcium selon la réaction III.3.

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3(s) \quad \textbf{(III.3)}$$

L'analyse des courbes portées sur la figure III.1 a permis d'opter pour une valeur de potentiel de -1 V/ECS située sur le palier de diffusion. Cette valeur est en accord avec celle couramment citée en littérature [3,4], correspondant à la fois à un pH suffisamment basique et à un faible dégagement d'hydrogène.

Pour mettre en évidence le phénomène de diffusion, nous avons tracé l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de l'acier inoxydable dans l'eau de Hammam (figure III .2). Les tracés donnent des droites qui ne passent pas par l'origine dont l'équation peut s'écrire sous la forme I= A + K $\omega^{1/2}$ où A est une constante indépendante de la vitesse de rotation et K $\omega^{1/2}$ représente la partie du courant qui varie linéairement avec la racine carrée de $\omega$ selon la loi de LEVICH.

$$I= 0.62\ nFC_\infty D^{1/2} v^{-1/6}\omega^{1/2} \quad \textbf{(III.4)}$$

Nous pouvons attribuer la valeur de A au courant de réduction de l'eau (contrôlé par la cinétique électrochimique) et le terme K $\omega^{1/2}$ à la réaction de réduction de l'oxygène (contrôlée par le transport de matière). La valeur de A est couramment appelée courant d'hydrogène.

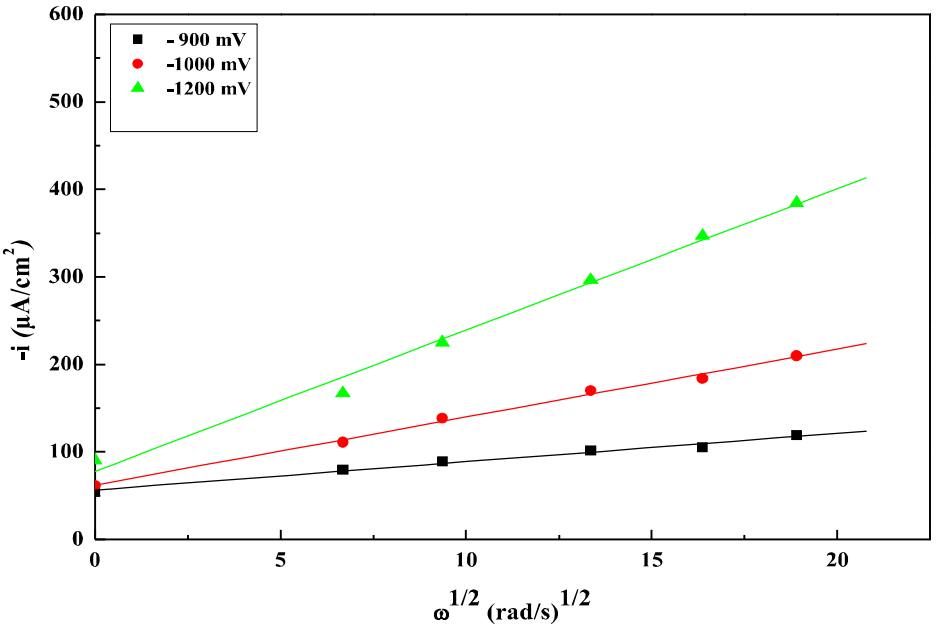



**Figure III.2:** *Evolution du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation sur une électrode en acier inoxydable dans l'eau de Hammam.*

L'extrapolation de ces droites sur l'axe des ordonnées donne les valeurs de la constante A des courants d'hydrogène pour chaque potentiel appliquée. Nous observerons que le courant d'hydrogène augmente avec le potentiel de polarisation appliqué. Une vitesse de rotation de l'électrode tournante de 500 tr/mn sera choisie et appliquée pour le reste de l'étude de l'entartrage électrochimique sur l'acier inoxydable et ce choix est dicté par le fait que cette vitesse permet d'assurer un flux suffisant d'oxygène vers l'électrode.

### III.3.2. Courbes de chronoampérométrie

Nous avons réalisé un dépôt électrochimique sur une électrode en acier inoxydable immergée dans l'eau de Hammam par le tracé des courbes d'évolution du courant cathodique en fonction du temps, le potentiel imposé est de -1V/ECS et la vitesse de rotation de l'électrode de travail est de 500 tr/min.

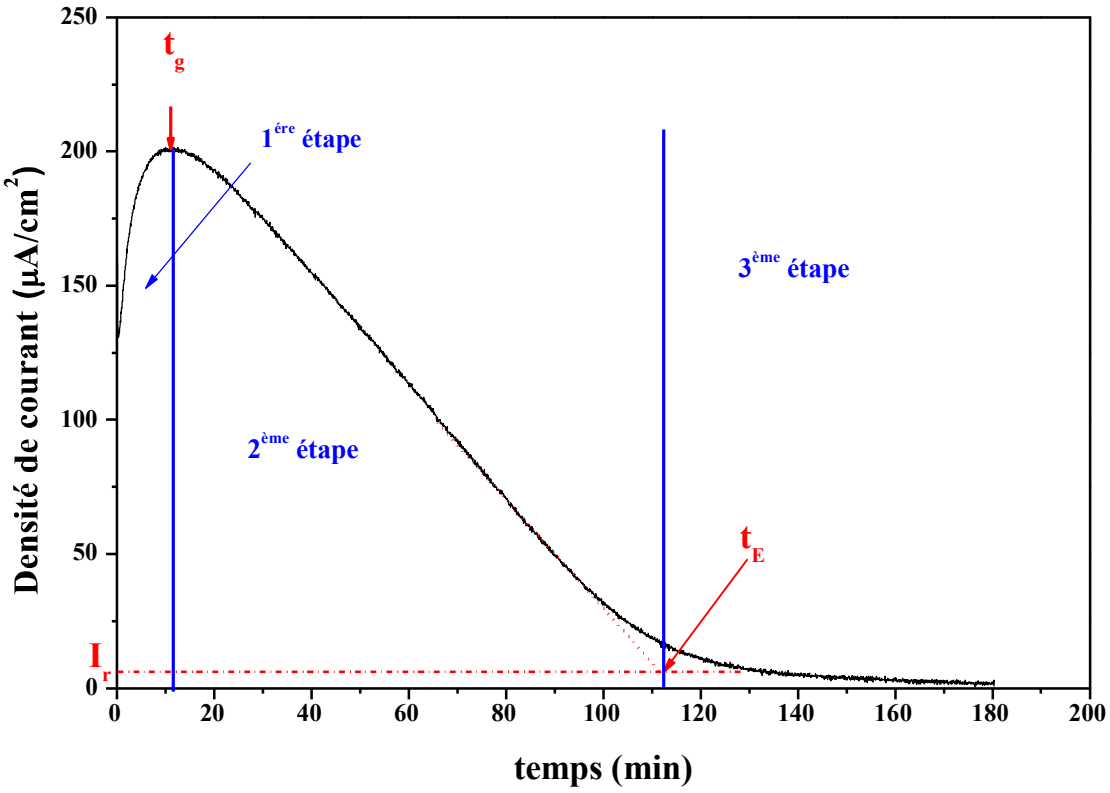



**Figure III.3** : *Courbe chronampérométrique obtenue à 25 °C dans l'eau de Hammam sur une électrode en acier inoxydable à un potentiel E= -1V/SCE et une vitesse de rotation ω =500 tr/min.*

La figure III.3 dénote trois étapes bien distinctes. La première étape montre une augmentation initiale de la densité de courant qui traduit un déblocage de la surface. Jaouhari et coll. [6] ont également observé ce phénomène sur des électrodes de bronze et d'acier inoxydable. Ce n'est pas le cas sur l'or. Ils attribuent donc cette augmentation initiale du courant à la réduction de la couche d'oxyde présente (hydroxyde de cuivre pour le bronze et oxyde de chrome pour l'inox) qui bloque la surface et limite le nombre de sites actifs pour la germination du tartre. Ensuite une décroissance du courant traduisant le blocage progressif de la surface active de l'électrode et un palier dépôt défini par des valeurs de densités de courant infiniment faibles reflétant la compacité du. Au cours de l'étape de germination, les premiers cristaux de carbonate de calcium apparaissent progressivement. Le temps de germination $t_g$ est défini comme étant le temps entre la création de la sursaturation et l'apparition des premiers germes, est déterminée à partir du maximum de la courbe chronoampérométrique (figure III.3). Ensuite vient l'étape de cristallisation autour des germes formés qui grossissent tandis que d'autres apparaissent. Ces cristaux recouvrent une partie de l'électrode ce qui explique la diminution de la densité de courant alors que l'autre partie de l'électrode reste nue

ce qui assure le passage du courant. Tant que le voisinage de l'électrode reste basique, la précipitation du carbonate de calcium se poursuit jusqu'au blocage total de l'électrode ce qui induit des valeurs de densité de courant quasiment nulles. Le temps d'entartrage $t_E$ est défini comme étant l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe avec l'axe du temps. Il est estimé dans le cas de l'eau de Hammam à 115 minutes. La valeur de la densité de courant résiduelle est de $i_{res}$= 2 µA/cm². Cette valeur reflète la compacité du dépôt et /ou du degré de recouvrement de la surface.

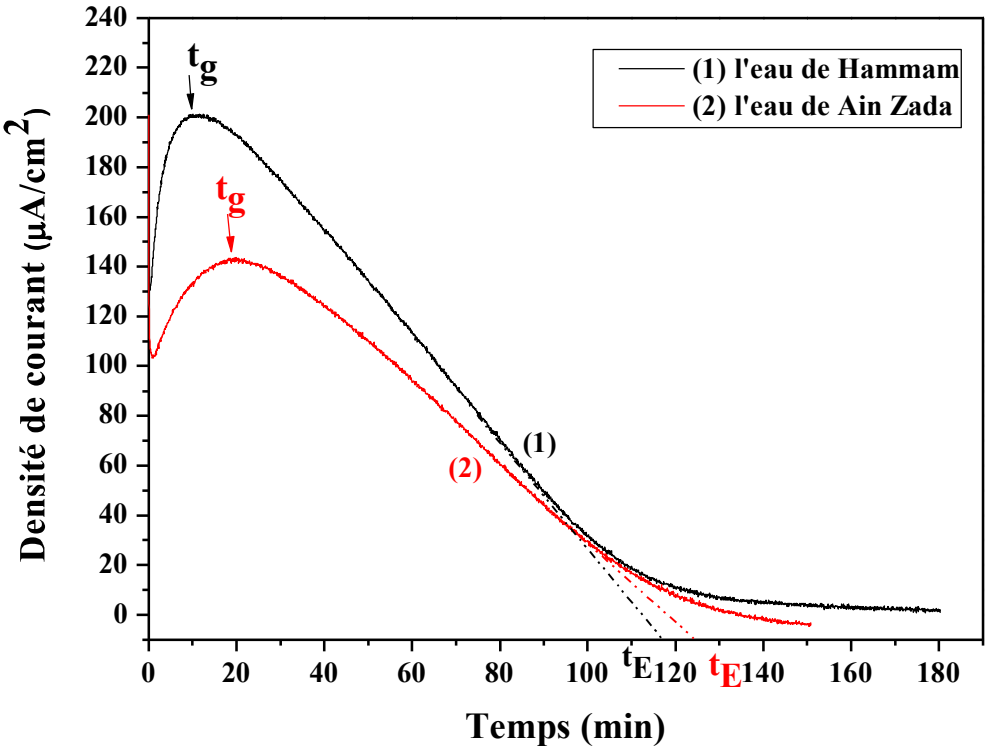



**Figure III.4 :** *Courbes chronampérométriques obtenues à 25 °C dans l'eau de Hammam et l'eau de Ain Zada sur une électrode en acier inoxydable à un potentiel E= -1V/SCE et une vitesse de rotation est ω =500 tr/min.*

Le classement des eaux dures se fait par la détermination graphique du temps d'entartrage ($t_E$) et par le calcul de l'indice d'entartrage ($i_E$) des eaux brutes. Les deux eaux présentent un $t_e$ de 115 min pour l'eau de Hammam et 125 min pour l'eau de Ain Zada. Selon Lédion et al. [7], l'indice d'entartrage, défini par $i_E = 1000/t_E$ (min) **(III.5)**

permet de classer les eaux comme suit :

- Eau extrèmenet entartrante 100< $\mathbf{i_E}$ <1000
- Eau très entartante 15< $\mathbf{i_E}$ <100

- Eau moyennement entartrante 5< $\mathbf{i_E}$ <15
- Eau peu entratrante 0.5 < $\mathbf{i_E}$ <5

Le calcul de $\mathbf{i_E}$ a donné une valeur de 8,69 pour l'eau de Hammam et 8 pour l'eau de Ain Zada. Donc, ces deux valeurs permettent de classer l'eau de Hammam et l'eau de Ain Zada dans le domaine des eaux moyennement entartrantes. Les valeurs de $t_E$ et $i_E$ de l'eau de Hammam sont relativement plus élevées indiquant que cette eau est plus dure que celle du barrage de Ain Zada.

### III.3.3. Caractérisation du tartre par la méthode d'impédencémétrie

Afin de caractériser le dépôt formé de carbonate de calcium, nous avons effectué des essais d'impédance électrochimique sur l'électrode enregistrées aprés formation du calcaire pendant 180 min. Le diagramme de Nyquist a été tracé à circuit ouvert dans une gamme de fréquence comprise entre 100 KHz et 10 mHz (figure III.5).

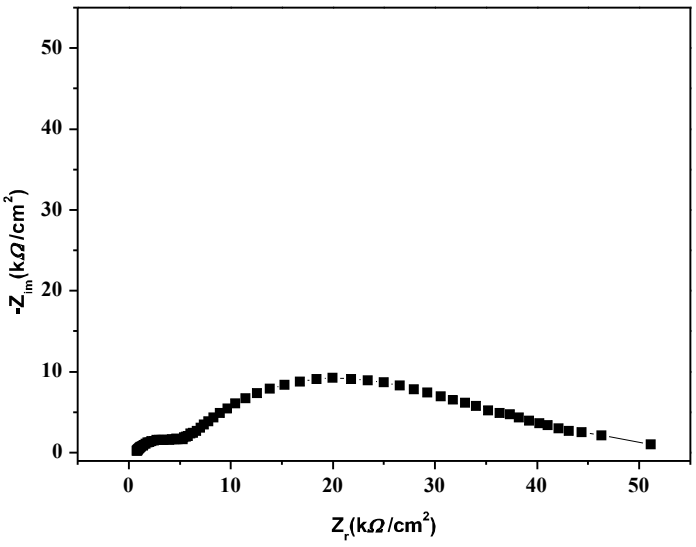



**Figure III.5:** *Diagrammes de Nyquist obtenus après la formation du dépôt calcaire dans L'eau de Hammam.*

On distingue clairement deux boucles capacitives aplaties et décentrées par rapport à l'axe des réels. Ces deux boucles sont interprétées Selon Devos et al. [8] et Deslouis et al. [9], comme étant, aux fréquences élevées, une boucle de transfert de charge, et aux basses fréquences, une boucle de diffusion liée à la réaction de réduction de l'oxygène dissous. Il a été montré dans le cas d'une électrode que les deux boucles sont visibles au-delà d'un temps de polarisation de 60 minutes et que l'impédance globale du système électrochimique

augmente en fonction du temps de polarisation, ce qui s'explique par la formation d'un dépôt poreux de plus en plus épais et la difficulté que rencontrent ainsi les molécules de dioxygène pour atteindre la surface réactionnelle [8]. Toutefois, pour des dépôts formés à des temps d'immersion inférieurs à 40 minutes, seule une boucle capacitive apparaît traduisant une surface peu recouverte par le dépôt calcaire, où l'impédance de la réaction de l'oxygène dissous est la plus importante, due à la limitation par le phénomène de transport.

### III.3.4. Influence de certains paramètres sur l'entartrage

#### III.3.4.1. Effet de la température

Cette étude concerne l'influence de la température sur la formation des dépots calcaires. Une gamme de température comprise entre 25 et 60 °C a été choisie. Les courbes chronoampérométriques obtenues sont représentées sur la figure III.6

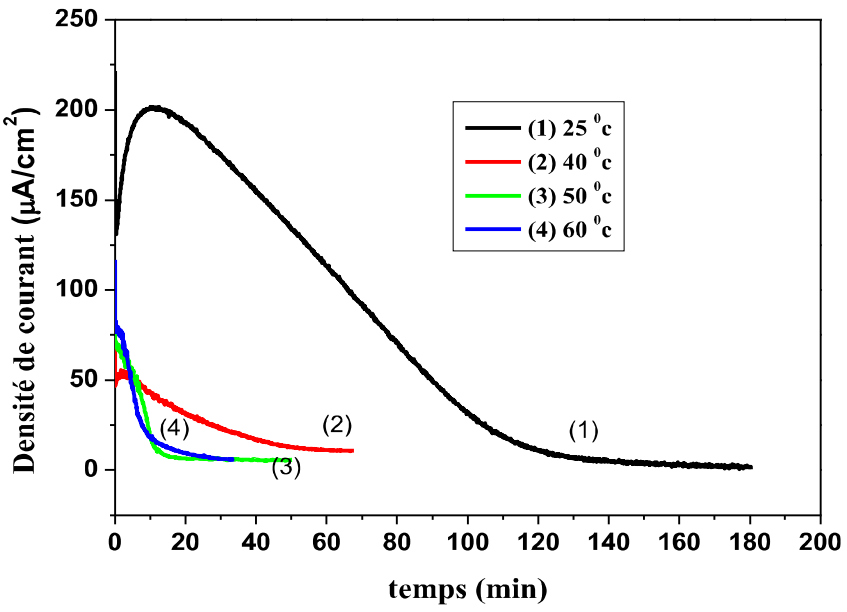



**Figure III.6 :** *Effet de la température sur la précipitation du carbonate de calcium sur une électrode tournante en acier inoxydable dans l'eau de Hammam à une vitesse 500 tr/min et E= -1 V/ECS à (1) 25°C ;(2) 40°C ; (3) 50°C ;(4) 60°C.*

L'analyse de la figure montre que l'élévation de la température accélère nettement la formation du dépôt de carbonate de calcium. Le temps d'entartrage diminu au fur et à mesure

que la température augmente . On note un temps d'entartrage de 115 min à 25°C ; 70 min à 40 °C et 30 min à 60°C.

KETRANE et al. [10] ont confirmé que l'augmentation de la température diminue la solubilité de l'oxygène dissous dans l'eau ce qui diminue le temps de la formation du carbonate de calcium.

Nous constatons également que le courant initial enregisté est de plus en plus faible à mesure que la température du milieu est plus élevée. Ceci peut être expliqué par l'effet du coefficient de diffusion de l'oxygène dissous à plus haute température. La température modifié nettement la teneur en oxygène dissous et la précipitation de $CaCO_3$, conduisant à des dépots riches en $CaCO_3$. Ainsi la solubilité de $CaCO_3$ et $CO_2$ diminuent lorsque la température augmente conduisant à des dépôts riches en carbonate de calcium et donc plus bloquant à hautes températures.

**III.3.4.2. Effet de la vitesse de rotation**

La principale influence de la vitesse d'écoulement est l'augmentation de l'apport de l'oxygène à la surface du métal. Au laboratoire, le contrôle de l'écoulement est généralement assuré à l'aide de l'électrode à disque tournant. Les tests ont été effectués à des différentes vitesses de rotation dans l'eau de Hammam (figure III.7).

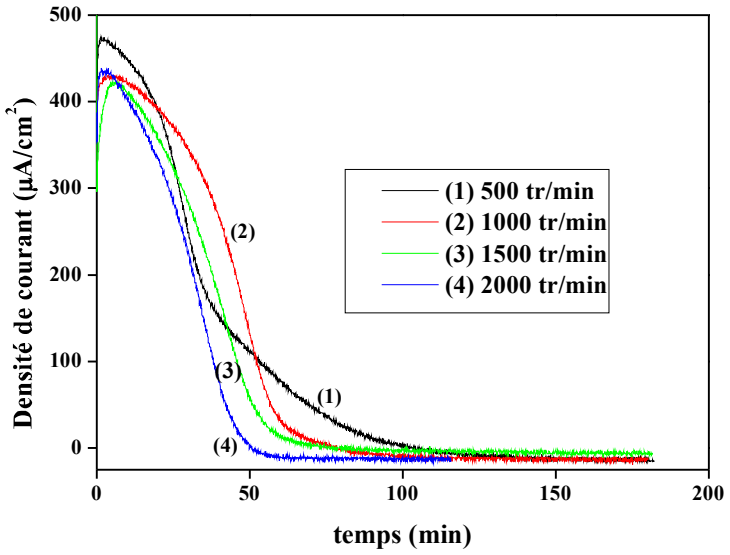



**Figure III.7:** *Effet de la vitesse de rotation sur la précipitation du carbonate de calcium sur une électrode tournante en acier inoxydable à -1V/ECS, 30°C et (1) 500 ; (2) 1000; (3) 1500 et (4) 2000 tr/min.*

D'après les courbes chronoampérométriques, on constate que : plus la vitesse de rotation de l'électrode est élevée, plus la formation du dépôt est rapide. On note un temps d'entartrage de 115 min à 500 tr/ min ; 90 min à 1000 tr/min ; 70 min à 1500 tr/min et 55 min à 2000 tr/min. Ce comportement cinétique est observé par Deslouis et col. (1998) [9] sur une électrode en or où L'agitation ou plus exactement les conditions hydrodynamiques au voisinage de la surface sont un facteur primordial qui peut avoir des conséquences sur la nature du dépôt, sa vitesse de formation et ses qualités d'adhérence.

l'entartrage électrochimique est basé sur la réduction de l'oxygène et que cette réaction étant contrôlée par la diffusion de cette espèce dissoute en solution, l'augmentation de la vitesse d'écoulement provoque une augmentation de la densité de courant limite de diffusion.

Zidoune [11] a vérifié l'effet du transport de matière sur l'entartrage et a pu tirer que l'augmentation du débit se traduisait par une augmentation de la vitesse d'entartrage sur l'or. Cela s'explique, selon lui, par le fait qu'une certaine agitation est nécessaire pour qu'il y ait apport d'oxygène, donc formation d'ions hydroxydes et par conséquent de carbonate de calcium. Cependant, lorsque le débit continu à augmenter il y a compétition entre la formation de germes de $CaCO_3$ et leur adhérence à l'électrode, les turbulences empêchent les cristaux de CaCO3 de s'adhérer. Dans la zone de turbulence, le nombre et la taille des germes sont plus faibles. Quddus [12] a étudié quant à lui l'effet de l'hydrodynamique sur la déposition du sulfate de calcium sur l'acier inoxydable ; les résultats indiquent que l'hydrodynamique de la solution a un effet significatif sur la vitesse de déposition de calcium. Ces résultats sont en accord avec les prédictions théoriques d'un processus à contrôle diffusionnel.

## III.4. Caractérisation physico-chimique du tartre formé

### III.4.1 Spectroscopie infrarouge

Les dépôts formés obtenus par chronampérométrie ont été étudiés par spectroscopie infrarouge afin de repérer les bandes de vibration caractéristiques des carbonates de calcium. Le spectre infrarouge du dépôt est présenté dans la figure III.8 .

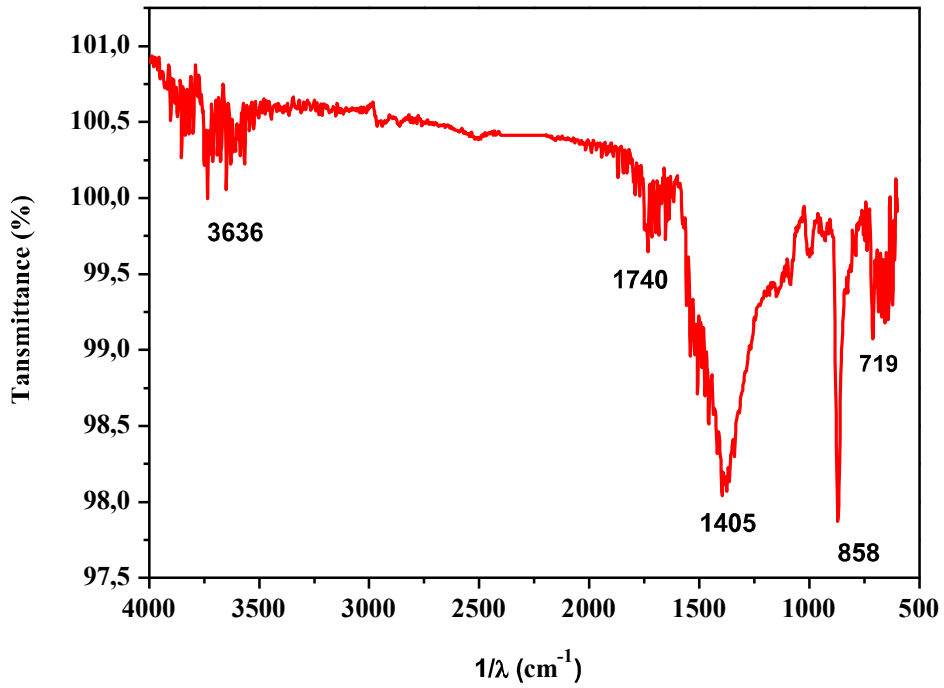



**Figure III.8 :** Spectres IR du dépôt formé à partir de l'eau de Hammam.

Le spectre présente une large bande située à **3636 $cm^{-1}$** et attribuée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles **O-H** de l'eau . La bande située à **1740 $cm^{-1}$** correspond à la vibration du groupement **C=O,** cette bande est caractéristique de la calcite**.** La bande observée à **1405 $cm^{-1}$** correspond à la vibration du groupement **C-O** des carbonates de calcium ($CaCO_3$), cette bande est aussi caractéristique de la calcite . Les bandes moyennes, observées à **719 et 858 $cm^{-1}$** correspondent aux modes de déformation des liaisons de la calcite.

### III.4.2.Diffraction aux rayons X

Nous avons analysé le tartre récupéré à partir d'une conduite d'eau de Hammam, nous avons identifié le dépôt formé par diffraction aux rayons X (figure III.9)

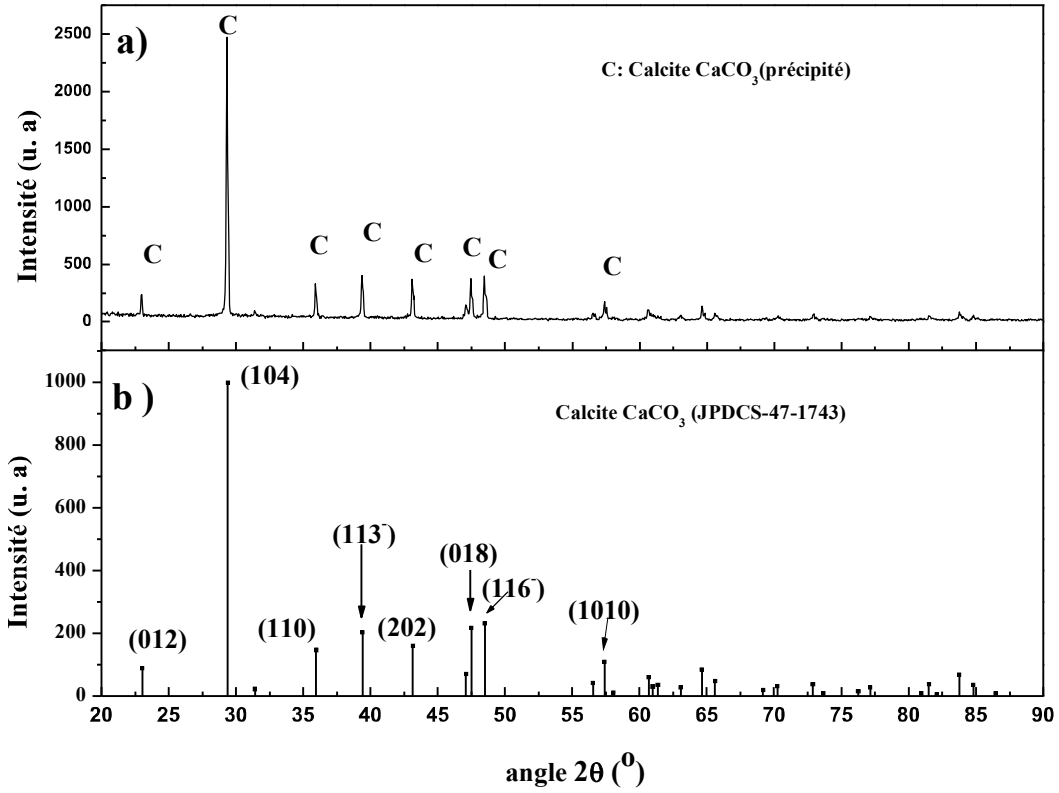



**Figure III.9** : *Diffractogramme des rayons X de :a) tartre récupéré à partir d'une conduite en polyéthylène de l'eau de Hammam .b) calcite [13].*

Le spectre de DRX réalisée sur le dépôt de calcaire pris à partir d'un tuyau d'eau de Hammam complètement bouché révèle que la forme cristalline du carbonate de calcium est de la calcite pure .En effet, la position des pics aux angles 2θ de la littérature (JPDCS-47-1743) coïncide bien avec les valeurs 2θ expérimentales.

### III.5. Etude par méthode PCR du pouvoir entartrant de l'eau de Hammam

La figure III.10 montre les courbes des variations temporaires du pH et de résistivité ρ de l'eau brute de Hammam.

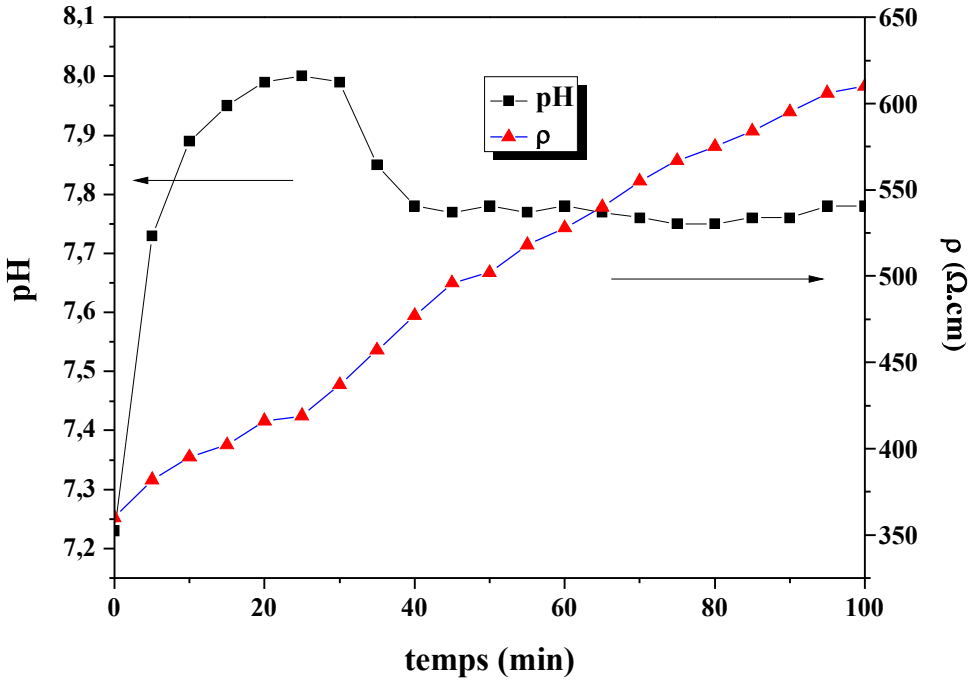



**Figure III.10** *: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) pour l'eau brute de Hammam.*

Nous observons dans la courbe pH= f(t) trois étapes distinctes.

- **Dans un premier temps**, on a une augmentation du pH : le dégazage de $CO_2$ qui prédomine sur la précipitation de $CaCO_3$, puisqu'on n'a pas atteint un degré de sursaturation suffisamment élevé (δ<40), engendre une consommation d'ions H+.
- **Dans un second temps**, le pH tend à diminuer du fait de la précipitation du carbonate de calcium qui prend le pas sur le dégazage selon la réaction :

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_{3\,(s)} \qquad \textbf{(III.6)}$$

- **Dans un troisième temps**, le dégazage de $CO_2$ et la précipitation de $CaCO_3$ tendent à s'équilibrer, donc on observe une stabilisation du pH.

On peut également tracer la courbe résistivité ρ = f (temps)

La résistivité ρ, mesurée en (ohm. cm) est égale à l'inverse de la conductivité. Cette conductivité représente la quantité d'ions présents dans l'eau. Par conséquent lorsqu'il y a précipitation, donc consommation d'ions ($Ca^{2+}$, $CO_3^{2-}$, $H^+$ …), on observe une diminution de la conductivité, d'où une augmentation de la résistivité. Cette méthode est complémentaire de

celle du pH : elle est peu précise pour mesurer le retard à la précipitation mais caractérise mieux les cinétiques de précipitation.

D'après HUI et LEDION [17], le maximum dans les courbes de pH = f(t) correspond au début de précipitation du carbonate de calcium dans l'eau brute. Le début de la précipitation est également indiqué par un changement de pente de la courbe de résistivité en fonction du temps, tandis que la pente au - delà de l'inflexion caractérise la cinétique de précipitation du $CaCO_3$.

## Conclusion :

Selon les résultats d'analyse physico-chimiques, l'eau de Hammam est entartrante et jugée appropriée pour consommation humaine malgré qu'elle présente une dureté élevée.
Les essais chronoampérométriques ont classé l'eau de Hammam comme une eau moyennement entartartrante.

Il est à constater que la température et la vitesse de rotation de l'électrode influencent la cinétique de précipitation de $CaCO_3$. En effet l'augmentation de ces deux paramètres est accompagnée par l'abaissement des valeurs du temps d'entartrage suite à l'accroissement de la vitesse de réduction de l'oxygène qui entraîne une légère augmentation du courant résiduel, mais les dépôts restent relativement compacts.

Les analyses par rayons X montrent que le tartre récupéré d'une conduite d'eau de Hammam est essentiellement formé de carbonate de calcium (calcite).

## Références bibliographiques

[1] Rodier . J. L'Analyse de l'eau (Water Analysis). 9th ed. Paris. 2009

[2] Who. Guidelines for drinking water quality. 4th ed. Geneva: Recommendations. World Health Organization. 2011.

[3] Barchiche.C, Deslouis. C, Festy. D, Gil. O, Refait .P, Touzain .S,Tribollet. B, Chractérisation of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques : Deposit of $CaCO_3$ in the presence of Mg (II). Electrochimica Acta 48. 1645-1654. 2003.

[4] Poindessous .G, Etude de la germination –croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique- influence de la tenueur en oxygène et du transport de matiére. Thèse de doctorat, Université de Paris VI. France 1998.

[5] Gbrielli. C, Keddam .M, Khalil .A, Rosset .R, Zidoune .M. study of calcium carbonate scale bay electrochimical impedance spectroscopie. Electrochimica Acta 42 (8). 1207-1218. 1997.

[6] Jaouhari .R, Benbachir. A, Guenbour .A, Gabrielli .C, Garciajareno .J, Maurin .G.Influence of water composition and substrate on electrochemical scaling. Journal of the Electrochemical Society. 147 (N°6).2151-2161.2000.

[7] Lédion .J , Leroy.P , Labbé .JP . Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré (Determination of encrusting power of water by accelerated scaling test). Tech Sci Méthodes (T.S.M.). 7–8:323–328. 1985.

[8] Devos. O, Gabrielli .C, Tribollet. B . Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition. Electrochim Acta.51:1413–1422. 2006.

[9] Deslouis .C, Festy .D, Gil .O, Ruis .G, Touzain .S , Tribollet .B . Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques- I. Deposit of $CaCO_3$ without $Mg(OH)_2$. Electrochim Acta. 43:1891– 1901. 1998.

[10] Ketrane. R, Saidani .B, GIL .O, Leleyter .L, Baraud .F . Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. Desalination 249. 1397 - 1404. .2009

[11] Zidoune M .Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI. Novembre 1996.

[12] Quddus. A, Effect of hydrodynamics on the deposition of CaSO4 scale on stainless steel. Desalination 142. 57-63. 2002.

[13] The International Center of Diffraction Data card (JCPDS-47-1743).

# *Chapitre IV*

## Etude de l'inhibition de l'entartrage par l'eau de Hammam

## IV. 1.Introduction

La formation des dépôts de carbonate de calcium $CaCO_3$ est un problème majeur dans les installations industrielles ou domestiques, alimentées en eaux naturelles ou de distribution, engendrant des pertes économiques considérables. Pour lutter contre l'entartrage, plusieurs procédés peuvent être préconisés, notamment l'ajout de très faibles quantités d'agents inhibiteurs. Dans le cadre de ce travail, nous avons testé trois inhibiteurs :

1- Un composé à base de polyphosphate qui appartient à la famille des phosphates inorganiques à savoir le tripolyphosphate de sodium (STPP : $Na_5P_3O_{10}$) C'est un constituant actif synthétiques à base de phosphate.
2- le citrate trisodique ($Na_3C_6H_5O_7$) est un additif alimentaire qui peut être utilisé comme séquestrant car il possède une saveur légèrement acide.
3- Un composé naturel qui est l'extrait des feuilles d'olive comme inhibiteur vert d'évaluer son efficacité vis-à-vis de l'inhibition du tartre .

Pour comprendre le mode d'action de ces trois inhibiteurs sur l'inhibition d'entartrage, il est nécessaire d'étudier l'influence de certaines conditions expérimentales sur la formation d'un dépôt à la surface d'une électrode en acier inoxydable à partir de l'eau de Hammam contenant les inhibiteurs en question. Pour ce faire, nous avons suivi par chronoampérométrie l'évolution du recouvrement de la surface de l'électrode par les carbonates de calcium, en absence et en présence des inhibiteurs. L'effet de la température et le temps de séjour ont été testé sur l'inhibiteur vert. La spectroscopie impédance électrochimiques (SIE) a été utilisée pour étudier la cinétique de la formation de $CaCO_3$. Les dépôts obtenus ont été caractérisés par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage et par spectroscopie infrarouge.

Par ailleurs, la méthode PCR est une méthode d'étude de l'entartrage qui permet de comparer le pouvoir entartrant d'une eau brute par rapport à une eau traitée.

## IV.2. Inhibition du dépôt de $CaCO_3$ à partit de l'eau de Hammam en présence de STPP

### IV.2.1. Déposition du tartre par chronoampérométrie

Afin d'atténuer ou de supprimer le pouvoir entartrant de l'eau de Hammam, nous avons effectué des testes par chronoampérométrie à température ambiante en ajoutant

l'inhibiteur tripolyphosphate de sodium (STPP) à différentes concentrations (0.01, 0.02, 0.03 et 0.05 mg/L). Les courbes sont rassemblées dans la figure IV.1.

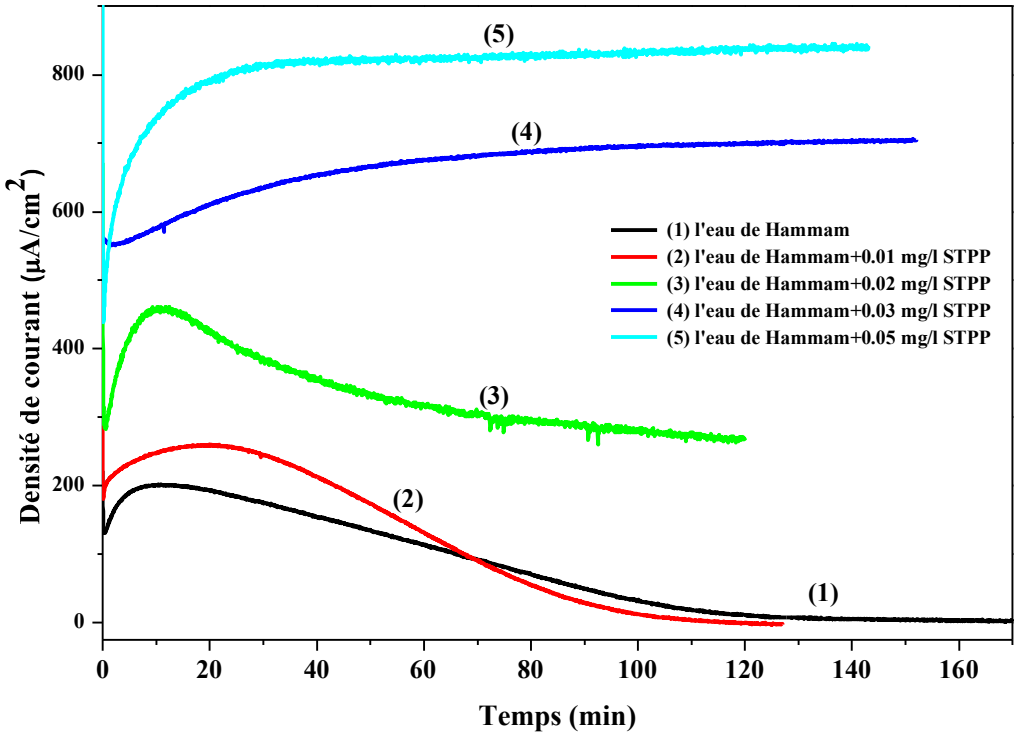



**Figure IV.1 :** *Courbes chronoampérométriques obtenues en ajoutant des différentes concentrations de STPP dans l'eau du Hammam à 25 °C sur une électrode en acier inoxydable à un potentiel E= -1V/SCE et une vitesse de rotation ω =500 tr/min*

Les courbes montrent que 1e temps de germination $t_g$ et le temps d'entartrage $t_E$ augmentent avec l'ajout de l'inhibiteur jusqu'à 1a concentration limite de 0.03 mg/l, et la constante de vitesse décroît sensiblement pour s'annuler à partir de la concentration efficace. Nous avons atteint l'inhibition totale du tartre ou le temps devient infini avec une concentration de 0.03 mg/L de STPP. La valeur 0.03 mg/L représente la concentration limite de STPP qui a permis la suppression du tartre. L'ajout d'inhibiteur au-delà de la concentration limite n'a pas d'effet sur la précipitation. Cette concentration représente efficacité limite. Le tableau suivant rassemble les différents paramètres d'entartrage.

**Tableau IV.1:** *Temps de germination ($t_g$), temps d'entartrage ($t_E$), densité courant cathodique i (déterminée à 120 min), indice d'efficacité ($i_F$) en fonction des différentes concentrations de STPP.*

| Concentration (mg/l) | 0 | 0.01 | 0 .02 | 0.03 | 0.05 |
|---|---|---|---|---|---|
| $t_g$ (min) | 10 | 20 | 18 | - | - |
| $t_E$ (min) | 115 | 125 | 140 | - | - |
| i ($\mu A/cm^2$) | 7 | 1 | 266 | 700 | 850 |
| $i_F$ (%) | 0 | 8 | 20 | 100 | 100 |

A partir des valeurs du tableau, nous observons que la densité de courant liée à la réduction de l'oxygène ainsi que l'indice d'efficacité $i_F$ augmentent lorsque la concentration en inhibiteur augmente indiquant un déblocage total de la surface de l'acier à partir d'une concentration de 0.03 mg/l, considérée comme une concentration très faible.

L'effet du STPP en tant qu'inhibiteur d'entartrage a été mis en évidence par Reddy [1] en utilisant la technique de l'ensemencement d'une solution sursaturée de $CaCO_3$. En ce qui concerne son mode d'action, certains auteurs considèrent qu'il s'adsorbe superficiellement sur les cristaux de calcite [2] d'autres précisent que le $PO4^{3-}$ est susceptible de se substituer localement à $CO_3^{2-}$ et par conséquent de bloquer la croissance du cristal par formation à la surface de la calcite, de l'apatite $Ca_{10}(PO4)_6(OH)_2$ [3] .

Le mode d'action proposé d'après ZIDOUNE [4], pour ces inhibiteurs d'entartrage (phosphates inorganiques et phosphates organiques) est le suivant : Ils s'adsorbent de façon sélective sur les sites de croissance des cristaux. Cette adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés. Ces deux altérations entraînent un retard à la croissance du cristal, ce qui diminue la quantité de solide déposée sur les surfaces métalliques. La déformation de la structure du cristal entraîne une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé.

Selon ROSSET et al. [5], les polyphosphates ont une propriété remarquable d'une importante affinité de s'adsorber sur les germes de carbonate de calcium et de modifier leur croissance et leur morphologie en empêchant ainsi qu'ils adhèrent entre eux et à la surface des solides.

### IV.2.2. Caractérisation du tartre par impédencémétrie

Nous avons suivi également par impédencémétrie l'évolution des dépôts formés sur l'électrode de travail en acier inoxydable après 120 minutes de déposition dans l'eau de Hammam contenant différentes concentrations en STPP (figure IV.2).

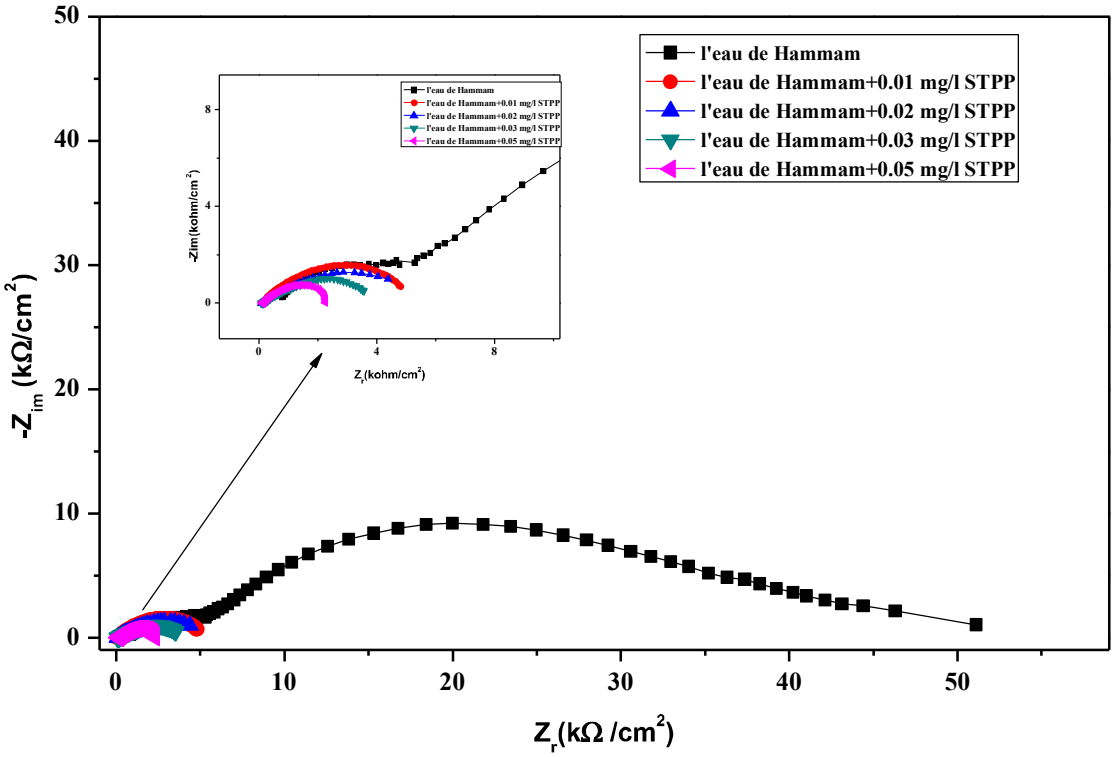



**Figure IV. 2 :** *Diagrammes d'impédance obtenus à circuit ouvert pour différentes concentrations de STPP dans l'eau du Hammam à 25 °C sur une électrode en acier inoxydable à une vitesse de rotation ω =500 tr/min.*

Les diagrammes obtenus traduisent la prédominance de deux processus. On notera cependant que l'allure des diagrammes est dépendante de la présence ou de l'absence de l'inhibiteur utilisé. En effet, en absence de l'inhibiteur, on voit apparaître deux boucles capacitives aplatées et décentrées par rapport à l'axe des réels. Dés qu'on ajoute l'inhibiteur on ne voit apparaitre qu'une seule boucle capacitive. Cette dernière diminue d'une façon remarquable avec l'augmentation de l'inhibiteur.

Selon Devos et al. [6] et Deslouis et al. [7], une boucle à haute fréquence (HF) est due à l'activation (Processus de transfert de charge de l'oxygène et de l'eau) et une autre boucle à basse fréquence (BF) est due à la convection (processus de diffusion d'oxygène). La suppression de la boucle aux HF et la diminution du diamètre de la boucle aux BF indiquent,

respectivement, en présence de l'inhibiteur que la diffusion de l'oxygène à l'interface liquide-solide devient très rapide et le transfert de charge devient de plus en plus facile lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente. Ce résultat reflète un recouvrement par le $CaCO_3$ qui diminue voire disparait lorsque cette concentration augmente.

La confrontation de ces résultats avec ceux obtenus par chronoampérométrie semble indiquer que la présence des seules boucles, de diamètre réduits, dans le diagramme d'impédance est liée au fort pouvoir d'inhibition de l'inhibiteur STPP à des concentrations 0.03 et 0.05 mg/l.

### IV.2.3. Analyse du tartre par la microscopie optique

Pour mettre en évidence l'effet retardateur de STPP sur la formation du carbonate de calcium, nous avons analysé par microscope optique des dépôts formés après 120 min à partir de l'eau brute de Hammam, et traitée par STPP.

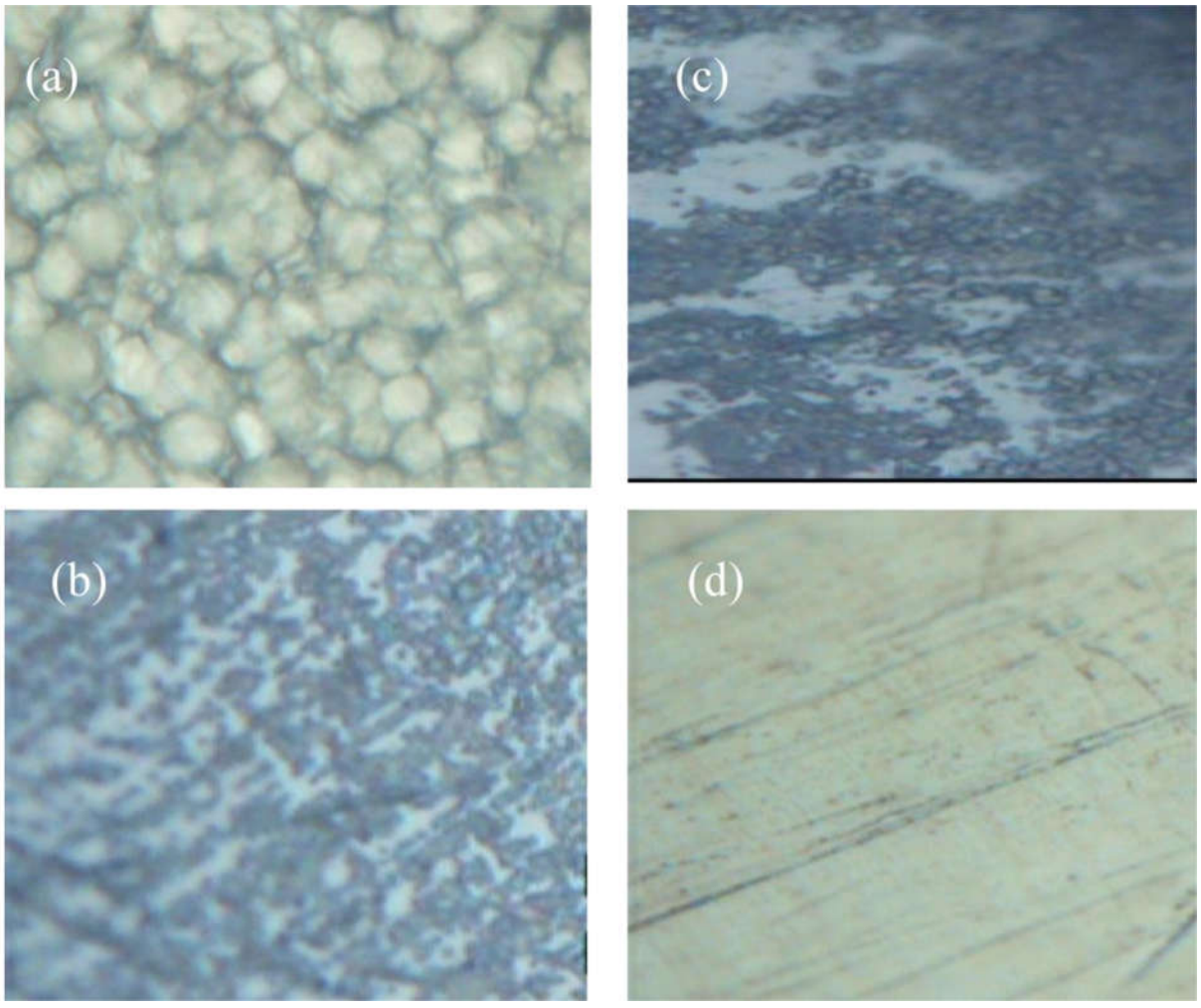



**Figure IV.3 :** *Photos de micrographie optique des dépôts obtenus sur des plaques en acier inoxydable après 120 min de polarisation de l'électrode à E = -1 V / ECS en absence et en*

*présence différentes concentrations de STTP (a) en absence de STPP, (b) 0.01 mg/l, (c) 0.02 mg/l ,et (d) 0.03 mg/l.*

Les résultats montrent qu'en l'absence d'inhibiteur, la surface est complètement recouverte de cristaux de forme sphérique. L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans l'eau de Hammam engendre une surface moins recouverte que celle obtenue sans inhibiteur (a). Le dépôt de tartre formé est constitué d'amas de carbonate de calcium et aucune forme n'est respectée.

Après ajout de 0.03 mg/l, on observe une surface toute nue non recouverte de dépôts de cristaux $CaCO_3$. Cette évolution dans la texture de $CaCO_3$ et son absence en surface est liée probablement à l'adsorption de l'inhibiteur sur les germes de carbonate de calcium.

### IV.2.4. Analyse par méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR)

Dans le but de déterminer le pouvoir entartrant de l'eau brute par rapport à l'eau traitée de Hammam avec l'inhibiteur tripolyphosphate de sodium (STPP), nous avons utilisé la méthode de PCR.

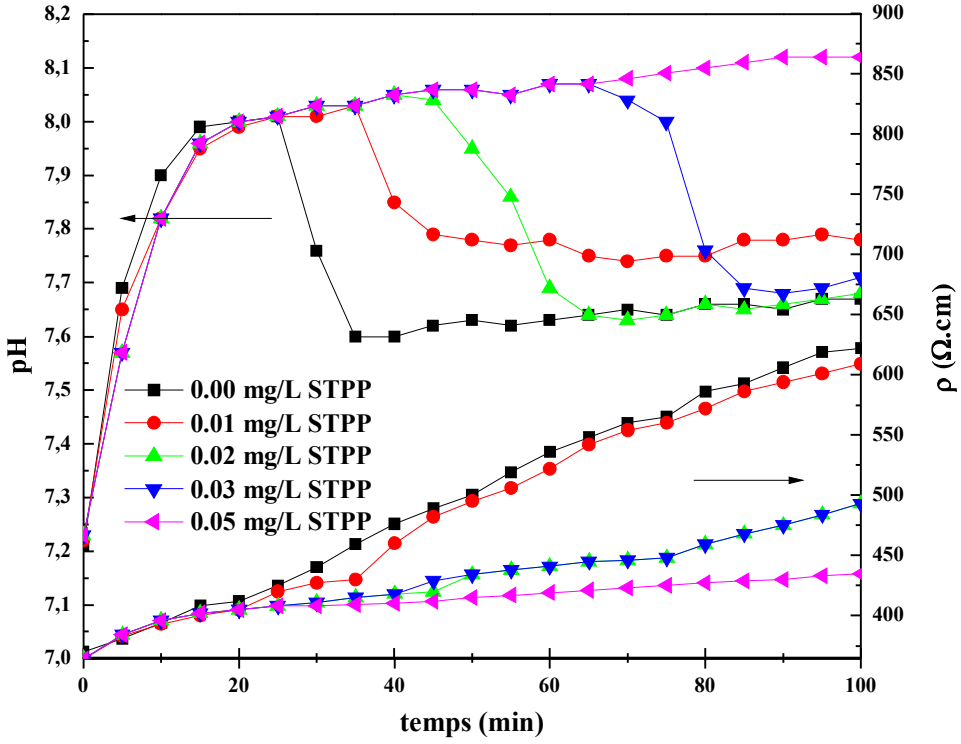



**Figure IV .4 :** *Courbes de PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau de Hammam en absence et en présence des différentes concentrations de STPP (0.01 ; 0.02 ; 0.03 ; 0.05 mg/l).*

La figure IV.4 montre l'allure des courbes PCR .Ces courbes donnent les variations temporaire de pH) et de résistivité de l'eau brute et de l'eau traitée du Hammam avec des différentes concentrations en inhibiteur.

L'utilisation du STPP à des très faibles concentrations apporte des modifications aux courbes PCR correspondantes à l'eau traitée par rapport à l'eau brute (figure IV.4).

En effet, il est à remarquer que le pH de l'eau brute diminue rapidement avant celui de l'eau traitée ou il y a un retard à la précipitation. La conductivité représente la quantité d'ions présents dans l'eau. Lorsqu'il y a précipitation, il y'a consommation d'ions ($Ca^{2+}$, $CO_3^{2-}$, $H^+$ …), on observe donc une diminution de la conductivité, d'où une augmentation de la résistivité.

D'après HUI et LEDION [8], le maximum dans les courbes pH = f(t) correspond au temps de germination du carbonate de calcium dans l'eau brute. Ce temps est de plus en plus long lorsque la concentration en inhibiteur augmente. Le début de la germination est également indiqué par un changement de pente de la courbe de résistivité en fonction du temps. Après le maximum pH= f(t), la partie de la courbe caractérise la croissance des germes de $CaCO_3$. Cette croissance a une cinétique plus lente pour les eaux traitées avec l'inhibiteur STPP.

Il est important de signaler aussi que l'efficacité limite de STPP donnant une inhibition totale de la germination-croissance pour une concentration de 0.05 mg/l.

## IV.3. Inhibition du dépôt de $CaCO_3$ à partit de l'eau de Hammam en présence des citrates de sodium

### IV.3.1. Caractérisation du tartre par chronoampérométrie

Afin d'étudier et de vérifier l'efficacité des citrates de sodium ($Na_3C_6H_5O_7$) sur l'inhibition de la formation de $CaCO_3$ dans l'eau de Hammam (figure IV.5). L'eau du Hammam a été traitée par citrates de sodium ($Na_3C_6H_5O_7$) dont la concentration varie entre 0.05 et 0.8 mg/L.

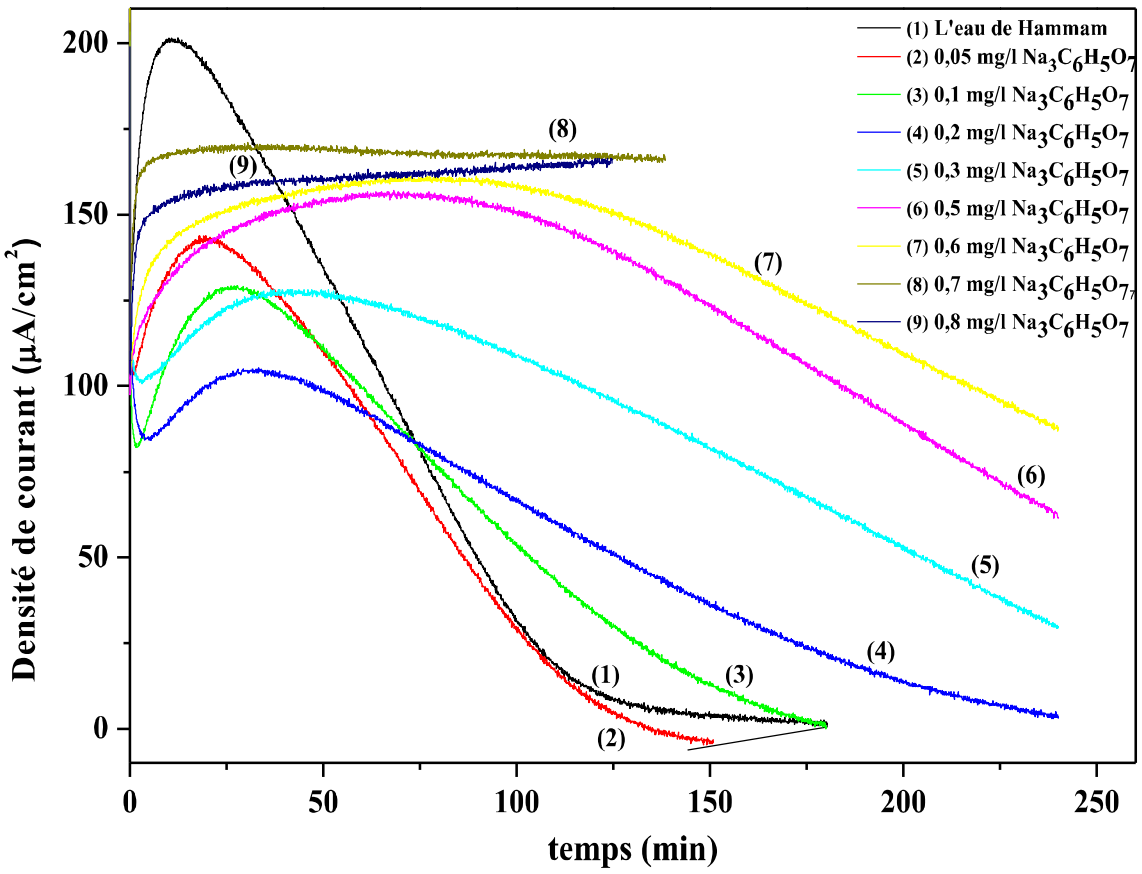



**Figure IV.5:** *Courbes chronoampérométriques obtenues pour différentes concentrations de $Na_3C_6H_5O_7$ ( 0.05 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.3 ; 0.5 ; 0.6 ; 0.7 ; 0.8 mg/l) dans l'eau de Hammam à 25 °C sur une électrode en acier inoxydable à un potentiel E= -1V/SCE et une vitesse de rotation ω =500 tr/min.*

L'examen de ces courbes chronoampérométriques, montre qu'un ajout de 0.1 mg/L de l'inhibiteur dans l'eau de Hammam, entraine une augmentation du temps d'entartrage de l'eau de cette source ($t_E$ = 177 min) par rapport au temps d'entartrage de l'eau brute ($t_E$ = 115 min) et le courant diminue pour atteindre des valeurs résiduelles faibles, ce qui correspond à la formation d'un dépôt calcaire compact.

Lorsque la concentration en inhibiteur augmente, la forme des courbes est modifiée. Le temps d'entartage $t_E$ ainsi que le temps de germination $t_g$ sont de plus en plus longs et sont accompagnés d'un accroissement du courant résiduel. Avec l'ajout de 0.7 mg/L de citrates de sodium, la courbe devient presque une droite ; le temps d'entartrage est infini et la densité de courant résiduelle est maximale, ce qui traduit une inhibition totale de l'entartrage. Le carbonate de calcium n'adhère pas à la surface de l'électrode. Le tableau suivant rassemble les paramètres d'entartrage déterminés à partir des courbes de la figure IV.5.

**Tableau IV.2 :** *Temps de germination ($t_g$), temps d'entartrage ($t_E$), courant cathodique densité i (déterminé à 180 min), indice d'efficacité ($i_F$) en fonction de différentes concentrations de $Na_3C_6H_5O_7$ .*

| Concentration (mg/l) | 0 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_g$ (min) | 10 | 18 | 25 | 33 | 51 | 81 | 96 | - | - |
| $t_E$ (min) | 115 | 150 | 177 | 237 | 239 | 240 | 240 | - | - |
| i (µA/cm2) | 7 | 4 | 1 | 3 | 30 | 60 | 86 | 165 | 167 |
| $i_F$ (%) | 0 | 26 | 42 | 69 | 70 | 72 | 72 | 100 | 100 |

Cet inhibiteur agit par effet de seuil comme les phosphates. Il a la propriété remarquable de s'adsorber sur les germes de carbonate de calcium dés leur apparition et de modifier leur croissance et leur morphologie en empêchant ainsi leur nucléation adhérence entre eux et à la surface des solides [9]. Une fois adsorbé, les citrates de sodium altèrent le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés et ne peuvent plus adhérer à la surface des solides [10].

Le STPP reste le plus efficace car il agit à la plus faible concentration pour l'inhibition du tartre de l'eau de Hammam par rapport aux citrates de sodium. Rappelons que cet inhibiteur est à base de phosphates désignés comme étant très efficaces pour inhiber le processus de précipitation.

### IV.3.2. Analyse du tartre par la microscopie optique

Les cristaux de carbonate de calcium formés après 120 min à un potentiel E= -1 V/ECS lors des tests chronoampérométriques ont été examinés par microscope optique. Une comparaison a été faite entre les précipités formés en absence et en présence des différentes concentrations de citrates de sodium (figure IV.6)

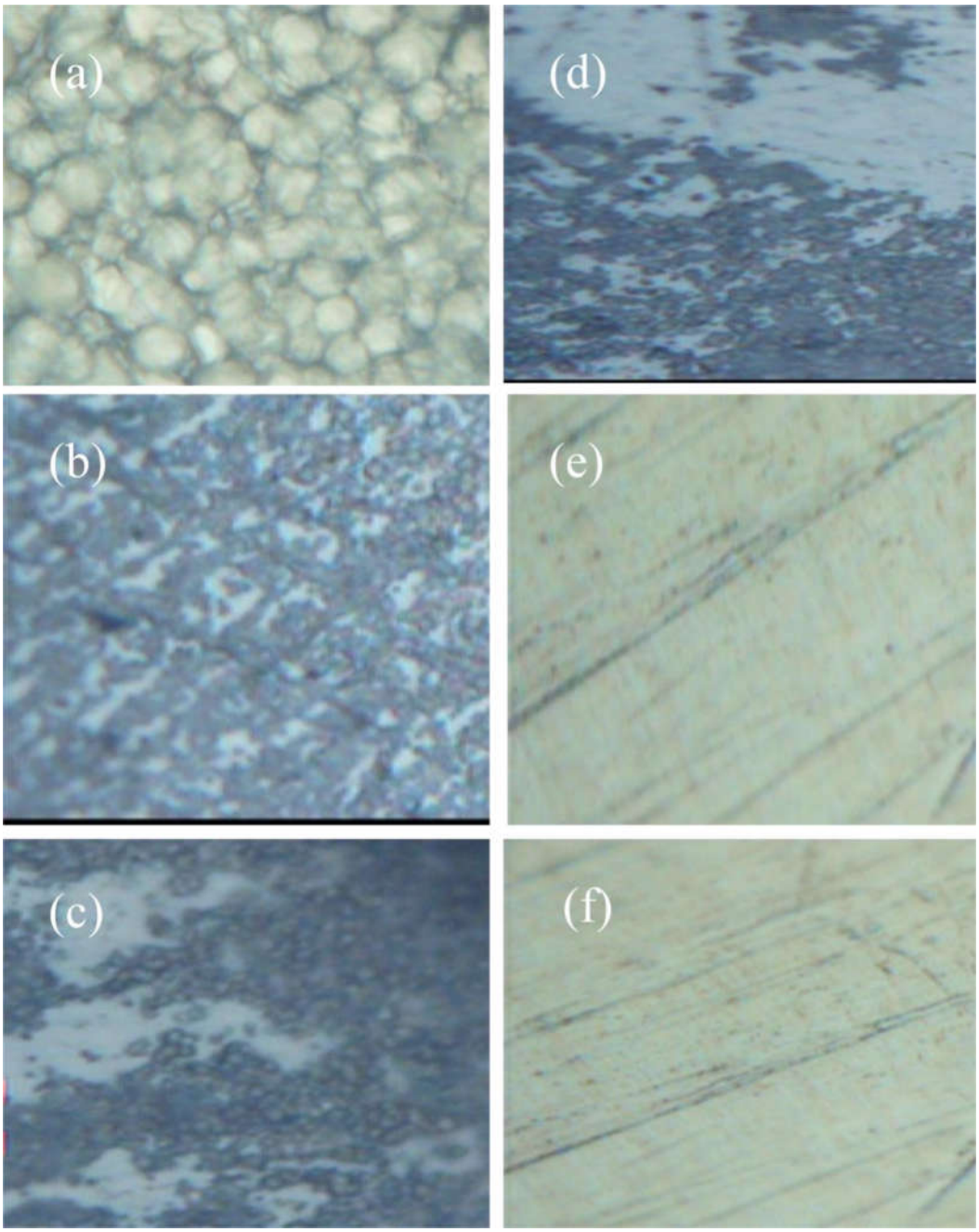



**Figure VI.6 :** *Photos de micrographie optique des dépôts obtenus sur des plaques en acier inoxydable après 120 min de polarisation de l'électrode à E = -1 V / ECS en présence et en absence différentes concentrations de citrates de sodium (a) en absence de citrates, (b) 0.1 mg/l, (c) 0.3 mg/l , (d) 0.5 mg/l , (e) 0.7 mg/l , et (f) 0.8 mg/l.*

Les photos montrent que le dépôt obtenu à partir de l'eau brute de Hammam est constitué de gros cristaux de $CaCO_3$ de forme arrondie occupant toute la surface de l'acier. Pour les concentrations 0.1, 0.3 et 0.5 mg/l, l'électrode est partiellement recouverte de

cristaux de $CaCO_3$ de petite taille. En présence des concentrations égales à 0.7 mg/l et 0.8 mg/l de citrates de sodium, la formation de carbonate de calcium est totalement inhibée.

### IV.3.3. Analyse par méthode PCR

La Figure IV.7 montre des courbes pH = f(t) et résistivité = f(t) de l'eau brute de Hammam et de l'eau traitée avec différentes concentrations de l'inhibiteur.

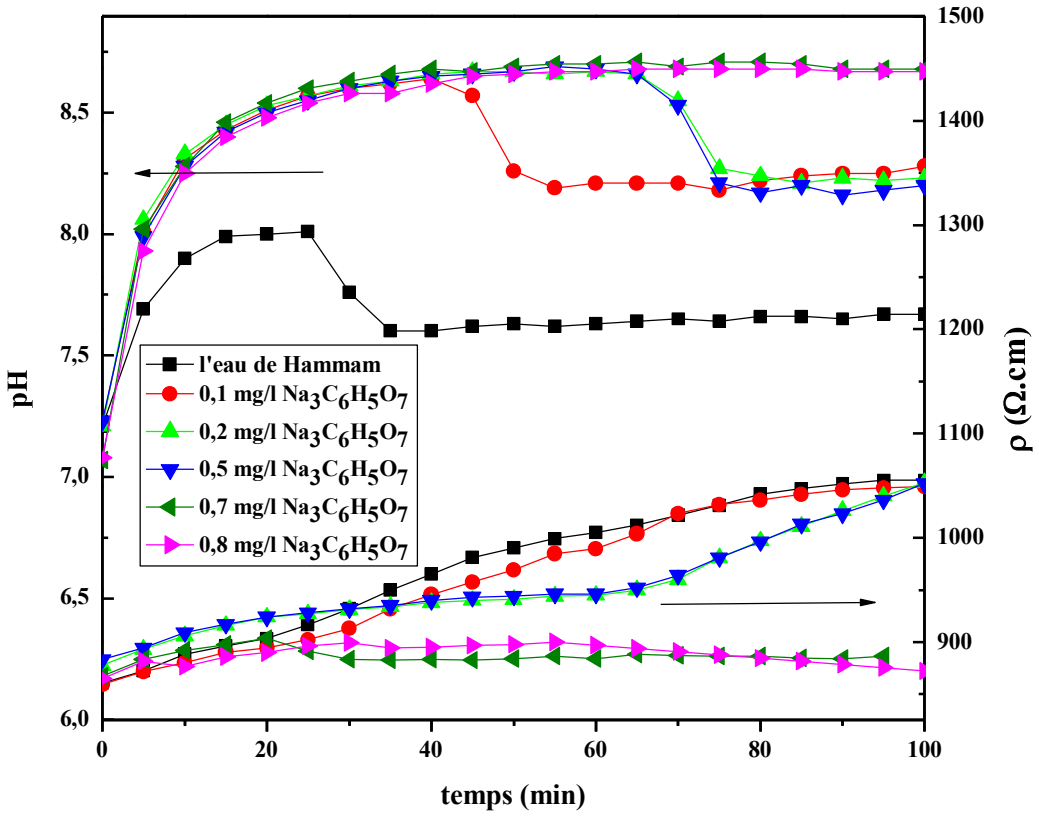



**Figure IV.7 :** Courbes de pH et résistivité en fonction du temps de l'eau de Hammam en absence et en présence des différentes concentrations de $Na_3C_6H_5O_7$ (0.1 ; 0.2 ; 0.5 ; 0.7 ; 0.8 mg/L).

La méthode PCR montre également que les citrates de sodium ont un effet inhibiteur sur la précipitation de $CaCO_3$.

Nous observons que lorsque la concentration en inhibiteur augmente le temps de germination $t_g$ ainsi que le temps d'entartrage $t_E$ augmentent.

Ainsi, la précipitation est beaucoup plus ralentie en présence des citrates de sodium par rapport à l'eau de Hammam sans inhibiteur. Cela peut être attribué à l'adsorption des citrates de sodium sur les cristaux de $CaCO_3$, qui peut empêcher le phénomène d'agglomération des cristaux de $CaCO_3$, ou à l'association des ions libres de calcium par les

groupes fonctionnels des molécules des citrates de sodium, qui peut abaisser le niveau de sursaturation des solutions [11].

## IV.4. Inhibition du dépôt de $CaCO_3$ à partit de l'eau de Hammam en présence du mélange STPP/Citrates de sodium

### IV.4.1. Caractérisation du tartre par chronoampérométrie

Pour vérifier s'il y un effet synergique des deux inhibiteurs STPP et citrates de sodium sur l'inhibition de la précipitation de $CaCO_3$, nous avons réalisé les mêmes essais chronoampérométriques que ceux décrits auparavant, en injectant cette fois-ci différentes concentrations de STPP et de citrates de sodium. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.8.

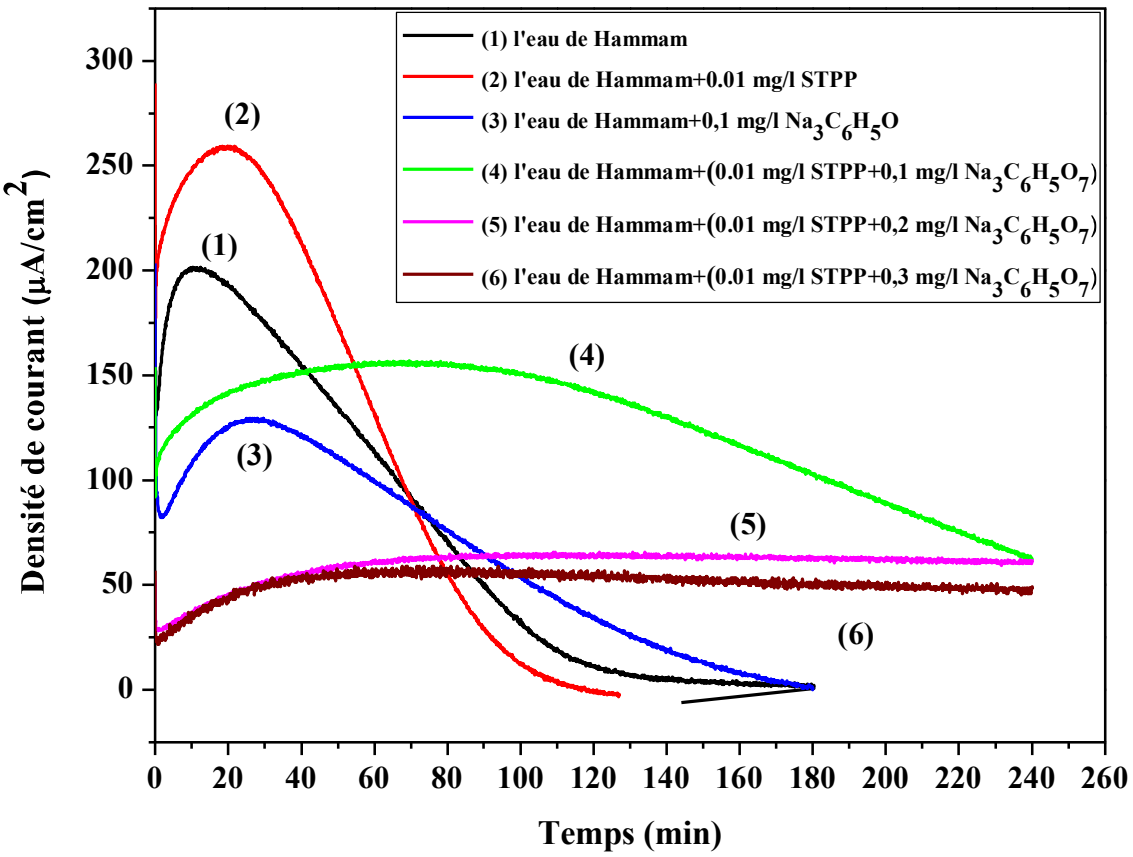



**Figure IV.8:** *Courbes chronoampérométriques obtenues pour différentes concentrations de STPP et $Na_3C_6H_5O_7$ dans l'eau du Hammam à 25 °C sur une électrode en acier inoxydable à un potentiel E= -1V/SCE et une vitesse de rotation ω =500 tr/min.*

L'examen des résultats montre que l'ajout des deux inhibiteurs simultanément à des faibles concentrations (0.01mg/l de STPP +0.1mg/l de citrates) dans l'eau de Hammam permet de retarder la germination et d'inhiber partiellement la formation de $CaCO_3$. Un effet de synergie s'installe et associe à l'effet retardateur des ions phosphates et citrates pour assurer une inhibition à des faibles concentrations. Cet effet traduisant une inhibition totale du dépôt de $CaCO_3$ est très remarquable lorsque les deux inhibiteurs se trouvent à des concentrations égales à 0.01 mg /L de STPP +0.2 mg/L de citrates.

### IV.4.2. Analyse du tartre par microscopie optique

Pour mettre en évidence l'effet retardateur et inhibant des deux inhibiteurs sur la germination-croissance du carbonate de calcium, nous avons analysé par microscope optique les dépôts formés en présence simultanée des deux inhibiteurs.

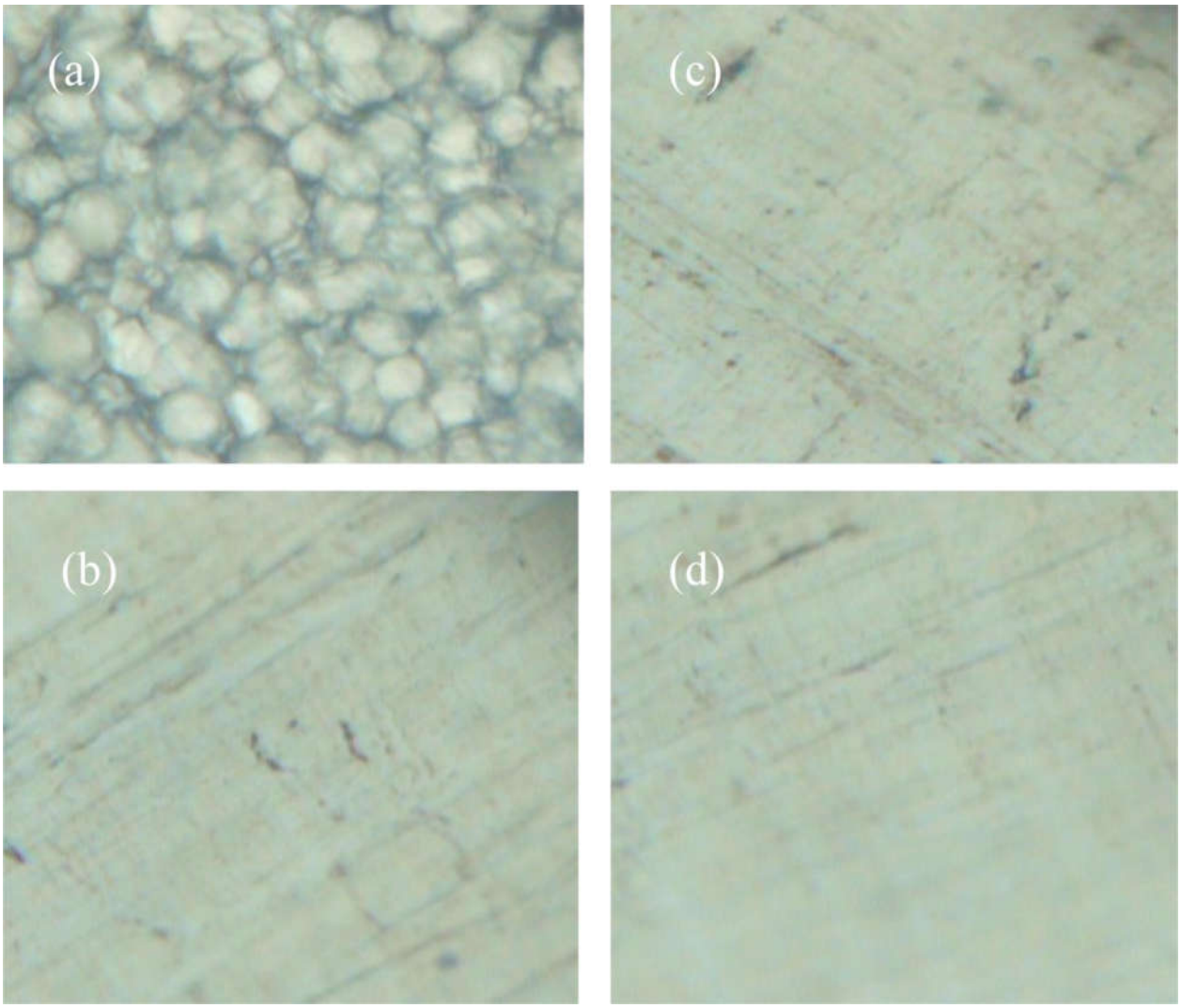



**Figure VI.9 :** *Photos de micrographie optique des dépôts obtenus sur des plaques en acier inoxydable après 120 min de polarisation de l'électrode à E = -1 V / ECS en absence et en*

*présence différentes concentrations de STTP et de citrates de sodium (a) en absence d'inhibiteur, (b) 0.01mg/L STPP+0.1 mg/L citrates, (c) 0.01mg/L STPP+0.2 mg/L citrates, (d) 0.01mg/L STPP+0.3 mg/L citrates.*

Les résultats obtenus sont très révélateurs des conclusions tirées par les analyses électrochimiques. Les images prises par microscope optique en présence du STPP et citrates de sodium (Figure VI.9) présentent des surfaces totalement exemptes de cristaux de $CaCO_3$. La formation du carbonate de calcium est inhibée ce qui dénote de la bonne efficacité des inhibiteurs testés. Ces micrographies constituent une preuve supplémentaire que l'inhibition est totale lorsque les citrates sont associés au STPP à des concentrations égales à 0.01 mg /L de STPP +0.2 mg/L de citrates.

## IV.5.Caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur vert vis-à-vis de l'entartrage dans l'eau de Hammam

### IV.5.1. Caractérisation de l'extrait des feuilles d'olive par infrarouge

L'extrait des feuilles d'olive a été analysé par spectroscopie infrarouge (figure IV.11).

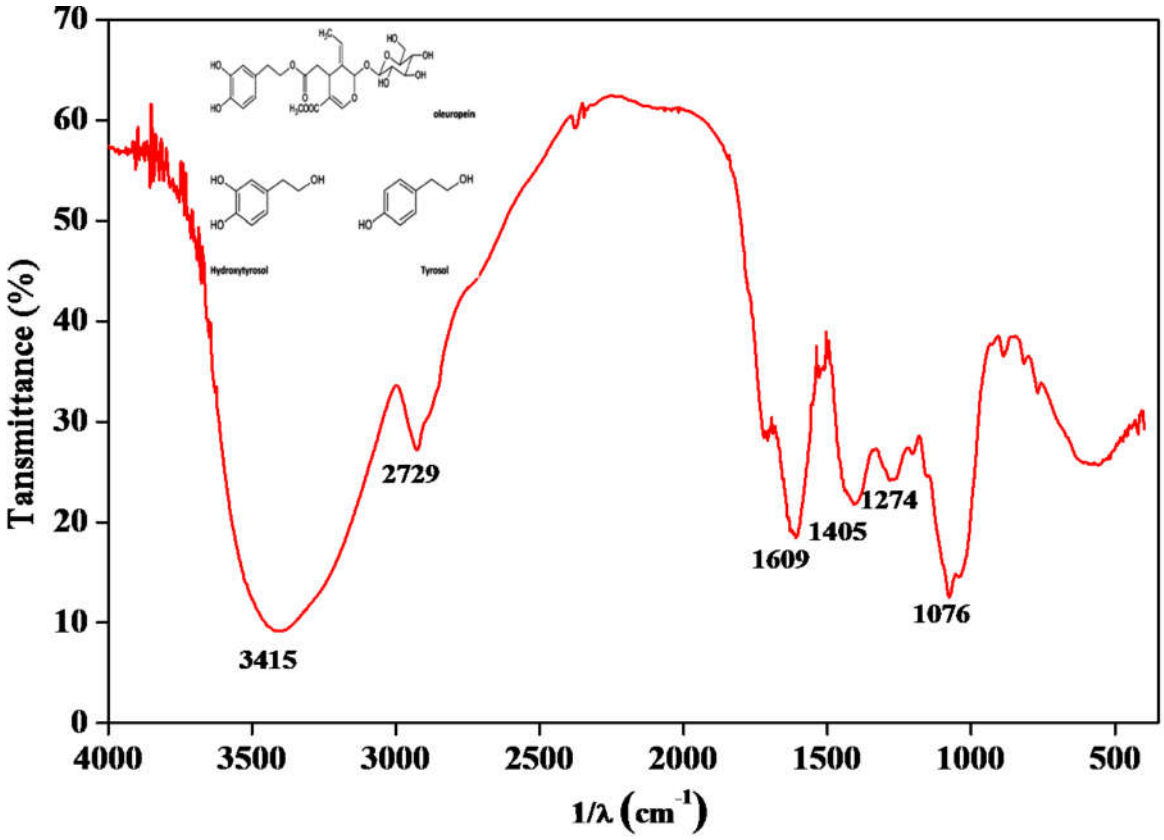



**Figure IV.11 :** *Spectre IR de l'extrait des feuilles d'olive.*

Le spectre IR présenté sur la figure IV.11 montre un certain nombre de pics, ce qui reflète la nature complexe de la poudre extraite des feuilles d'olive. Une bande large et intense à 3415 $cm^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'élongation du groupement hydroxyle (**OH** de l'oleuropéine, l'hydroxytyrosole et le tyrosol) .Une autre bande observée à 2729 $cm^{-1}$ est due aux vibrations d'élongations symétriques et asymétriques des **C-H** aliphatiques. La bande située à 1609 $cm^{-1}$ pourrait être attribuée aux vibrations d'élongation **C=O** du groupement carboxylique ou **C=N** du groupement amide de l'extrait des feuilles d'olive. Les bandes situées à 1405 $cm^{-1}$ et à 1076 $cm^{-1}$ sont attribuées aux vibrations des liaisons **C-H** aromatiques et **(NH)-C-O** respectivement.

Nous observons également des bandes de faible intensité situées entre 900 et 700 $cm^{-1}$ qui sont dues aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des groupements carboxylates résultant de l'implication des groupes carboxyliques dans les protéines de l'extrait. Nous signalons que le spectre IR que nous obtenons est similaire à celui obtenu par Aouidi et al. [12] et Awwad et al. [13] sur des feuilles d'olivier séchées.

### IV.5.2.Effet de la concentration de l'extrait

#### IV.5.2.1. Etude par chronoampérométrie

Afin d'examiner l'effet de la concentration de l'extrait des feuilles d'olive sur la formation du dépôt de tartre $CaCO_3$ sur l'électrode en acier inoxydable, nous avons tracé les courbes de densité de courant- potentiel à une vitesse de rotation de 500 tr/min et à différentes concentrations de l'extrait comprises entre 5 et 200 ppm (figure IV.12).

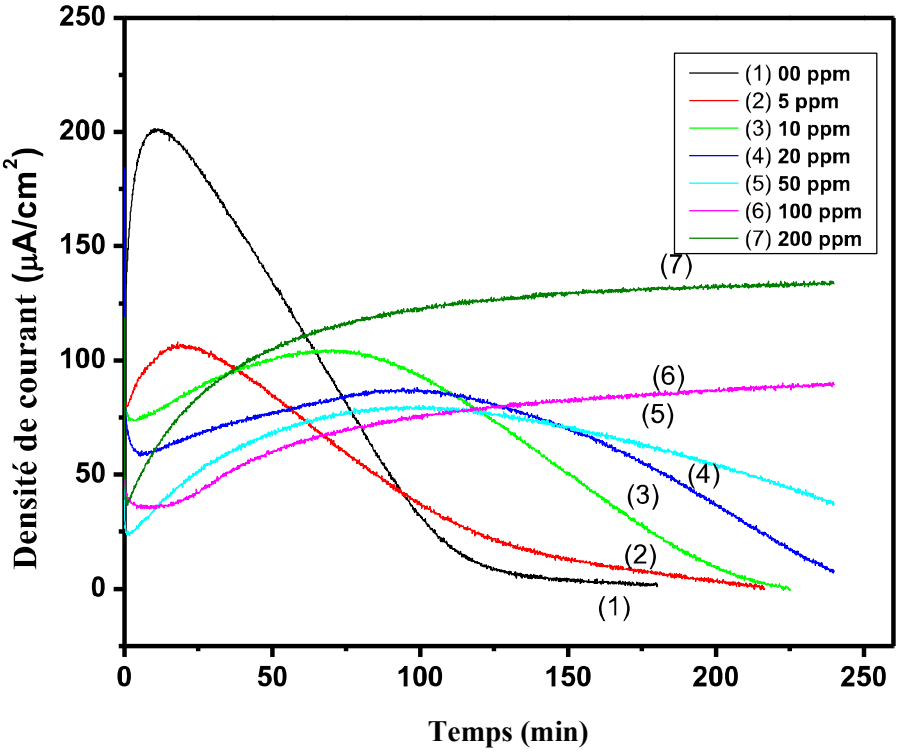



**Figure VI.12 :** *Courbes Chronoampérométriques obtenues en absence et en présence de différentes concentrations d'extrait des feuilles d'olive dans l'eau de Hammam à 25 °C sur une électrode en acier inoxydable à un potentiel E= - 1V/SCE et une vitesse de rotation ω =500 tr/min.*

L'analyse des résultats montre que les courbes chronoampérométriques tracées en présence de l'inhibiteur ne possèdent pas la même forme que celle obtenue en absence d'inhibiteur (Courbe 1). En effet, on remarque qu'en présence d'inhbiteur, la densité de courant augmente puis diminue lentement ou reste constante. Ce comportement est dû au fait que les vitesses de germination et de croissance des cristaux de $CaCO_3$ sont de plus en plus faibles lorsque la concentration en inhibiteur augmente.

Dans le tableau suivant, nous avons présenté les paramètres d'entartrage à savoir : le temps de germination ($t_g$), le temps d'entartrage ($t_E$), l'indice d'efficacité ($i_E$), ainsi que la densité de courant déterminée après 120 min de dépôt.

**Tableau IV.3 :** *Temps germination ($t_g$), temps d'entartrage ($t_E$), densité de courant cathodique i (déterminé à 180 min), indice d'efficacité de l'inhibiteur ($i_E$) en fonction de différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olive.*

| Concentration ppm | 0 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_g$ (min) | 10 | 20 | 70 | 100 | 120 | - | - |
| $t_E$ (min) | 115 | 162 | 230 | 300 | - | - | - |
| I ($\mu A/cm^2$) | 7 | 8.5 | 25 | 52 | 60 | 85 | 130 |
| $i_E$ (%) | 0 | 17 | 33.33 | 44.57 | 92 | 100 | 100 |

Nous constatons que lorsque la concentration de l'extrait augmente, les temps de germination, d'entartrage, la densité de courant ainsi que l'indice d'efficacité augmentent. Il est important de signaler que 100 ppm est une concentration optimale correspondant à une inhibition totale du dépôt de $CaCO_3$ c'est-à-dire à un indice d'efficacité de 100 %.

Du fait que l'extrait d'olive contient plusieurs composés phénoliques, ces derniers s'adsorbent en surface de l'acier grâce au doublet électronique libre de l'oxygène. Cette adsorption s'effectue horizontalement à la surface à cause de la répartition des atomes d'oxygène autour de ces composés, et conduit à un recouvrement important de la surface par un petit nombre de molécules adsorbés. Ainsi, un taux d'inhibition peut être atteint pour des faibles concentrations de l'extrait [14].

### IV.5.2.2. Etude par impédencémétrie

Afin de vérifier l'action inhibitrice de l'extrait, nous avons suivi par impédencémétrie les dépôts formés à circuit ouvert dans la gamme de 10 KHz – 100 MHz après 4 h de polarisation des électrodes en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur. La figure IV.13 montre l'ensemble des diagrammes d'impédance obtenus.

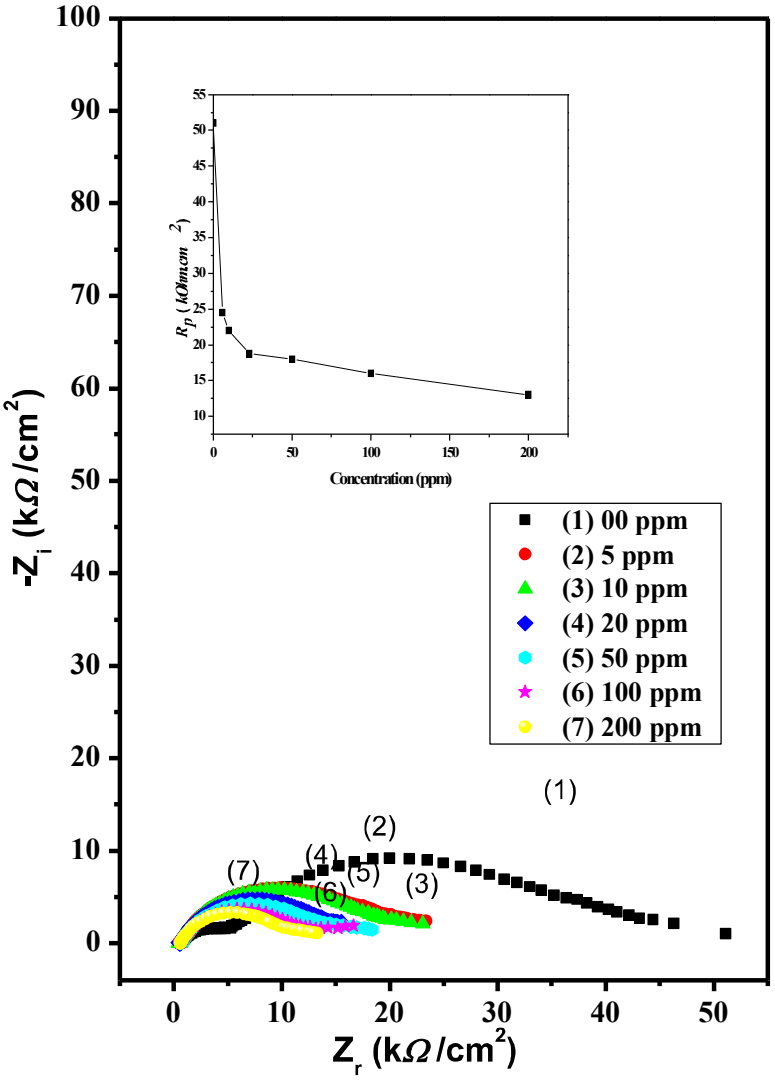



**Figure IV. 13 :** *Diagrammes d'impédance obtenus à circuit ouvert pour différentes concentrations de l'extrait dans l'eau du Hammam à 25 °C sur une électrode en acier inoxydable.*

Nous observons que l'allure des diagrammes est dépendante de la concentration de l'extrait. En effet, on note que dés qu'on ajoute l'inhibiteur dans l'eau brute à différentes concentrations, la boucle aux hautes fréquences disparait tandis que le diamètre de la boucle aux basses fréquences diminue d'une façon remarquable. Cette évolution, en accord avec l'augmentation de la densité de courant en chronoampérométrie, s'explique par un recouvrement partiel de tartre ou le transfert de charge parait très rapide (boucle invisible) et le processus de diffusion de l'oxygène dissous à la surface de l'acier devient plus facile. Dans ce cas, la résistance de polarisation Rp qui caractérise l'impédance totale de l'électrode

(résistance de transfert de charge et diffusion d'$O_2$) diminue quand la concentration de l'extrait augmente.

### IV.5.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les dépôts obtenus après 4 heures de polarisation des électrodes (sous formes de plaques rectangulaires en acier inoxydable) à différentes concentrations de l'inhibiteur ont été analysées par MEB (figure IV.14)

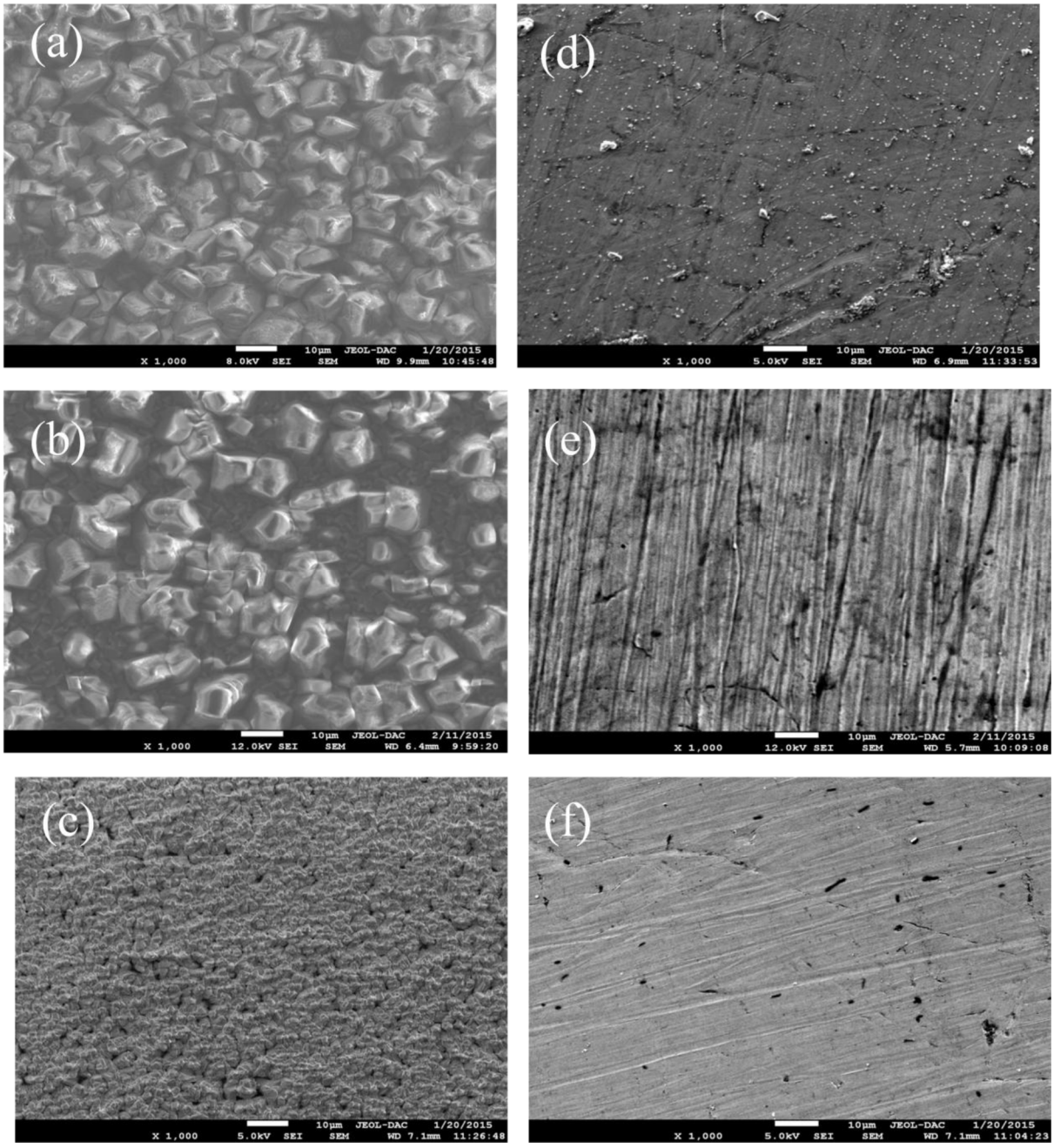



**Figure IV.14 :***Photos de MEB des dépôts obtenus sur des plaques en acier inoxydable après 4 heures de polarisation de l'électrode à E = -1 V / ECS en absence et en présence de*

*différentes concentrations de l'extrait (a) en absence de l'extrait , (b) 5 ppm, (c) 10 ppm, (d) 20 ppm, (e) 50 ppm et (f) 100 ppm.*

D'après la figure (fig IV.14 a), nous constatons qu'en l'absence de l'extrait, il y'a présence des cristaux de formes cubiques recouvrant totalement la surface de l'électrode mise en évidence. La taille moyenne des cristaux est d'environ 8 µm. En présence de l'inhibiteur ajouté dans l'eau de Hammam à 10 ppm, la photo de MEB (Fig IV.14 c) montre que la taille des cristaux de carbonate de calcium est énormément réduite à environ 3 µm. Ceci suggère que le mécanisme de l'inhibition peut être décrit par l'adsorption de l'extrait sur les cristaux formés [15]. Lorsque l'extrait est ajouté à 20 ppm, très peu de cristaux de carbonate de calcium sont formées sur la surface de l'électrode. En augmentant la concentration à 50 et 100 ppm, les photos (fig VI.14 e,f) montrent des surfaces non recouvertes de dépôts et on voit seulement des rayures sur la surface liées a polissage mécanique de l'électrode. Une concentration de 100 ppm (fig IV.14 f), semble largement suffisante pour inhiber complètement la précipitation de $CaCO_3$.

### IV.5.2.4. Analyse des surfaces des électrodes par Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur des électrodes en plaques d'acier inoxydable, polarisées à un potentiel -1V/ECS pendant 4 heures (figure IV.15)

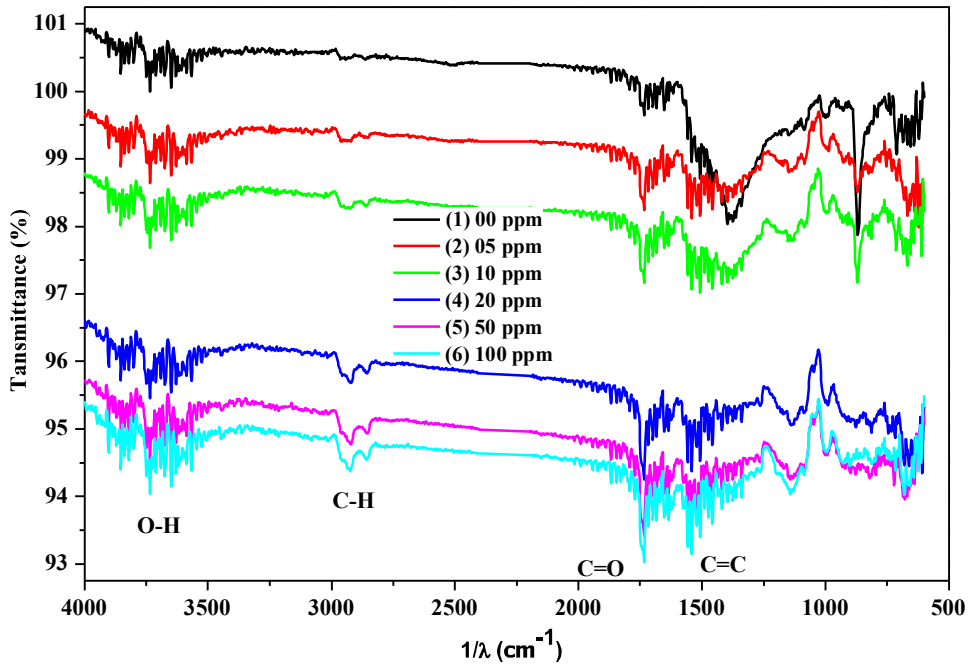



**Figure IV.15 :** *Spectre IR des dépôts obtenus à partir de l'eau de hammam en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur.*

L'examen des spectres infrarouges des dépôts obtenus avec des différentes concentrations de l'inhibiteur (figure IV.15), montre la présence de deux bandes intenses à 1450 $cm^{-1}$ et 875 $cm^{-1}$ sur le dépôt obtenu à partir de l'eau brute. L'intensité de ces bandes liées à la calcite $CaCO_3$ [16] diminue pour des concentrations de l'extrait allant jusqu'à 10 ppm et disparait pour des concentrations égales à 20, 50 et 100 ppm. Des bandes faibles sont observées à 2919 $cm^{-1}$ et 2847 $cm^{-1}$. Ces bandes, qui deviennent plus intenses lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, sont associées aux vibrations symétriques et asymétriques des liaisons méthyle et éthyle C-H [17] de l'extrait.

### IV.5.3. Effet de la température de l'eau

L'inhibiteur vert a prouvé son efficacité à température ambiante (25 °C). Il est intéressant d'explorer son efficacité à haute température s'il sera destiné à l'utilisation dans des circuits de chauffage domestique ou le phénomène d'entartrage provoque le plus de dégâts aussi bien thermiques qu'économiques. Les tests d'inhibition sont menés dans l'eau de Hammam pour des températures de 40,50 et 60 °C. Sur la figure IV.16 sont représentées les courbes chronoampérométriques obtenues en présence de 100 ppm d'inhibiteur à différentes températures. Le potentiel appliqué est de -1V/ECS et une vitesse de l'électrode est 500 tr/min sur une durée d'immersion allant jusqu'à de 250 min.

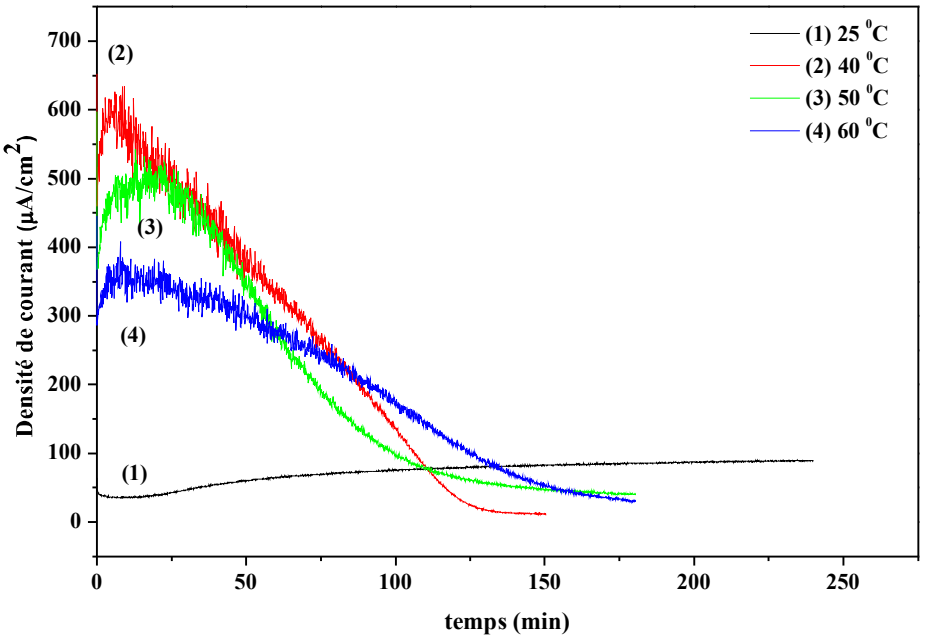



**Figure IV.16 :** *Courbes Chronoampérométriques obtenues à différentes températures (25, 40,50 et 60 °C) en présence de 100 ppm d'extrait des feuilles d'olive dans l'eau de Hammam*

*sur une électrode en acier inoxydable à un potentiel E= -1V/SCE et une vitesse de rotation ω =500 tr/min.*

Nous remarquons que les densités de courant initiales de l'eau de Hammam contenant 100 ppm de l'extrait dans les températures élevées sont plus hautes que celles obtenues dans une température ambiante (25°C). Cependant, après un long temps d'immersion (~2 h), les densités de courant atteignent des valeurs de proche de 0 donc l'extrait semble être moins efficace aux hautes températures.

### IV.5.4.Efficacité inhibitrice de l'extrait par mise en œuvre de la technique PCR

La figure IV.17 montre l'allure des courbes PCR de l'eau brute de Hammam par rapport à l'eau traitée avec des différentes concentrations de l'inhibiteur vert.

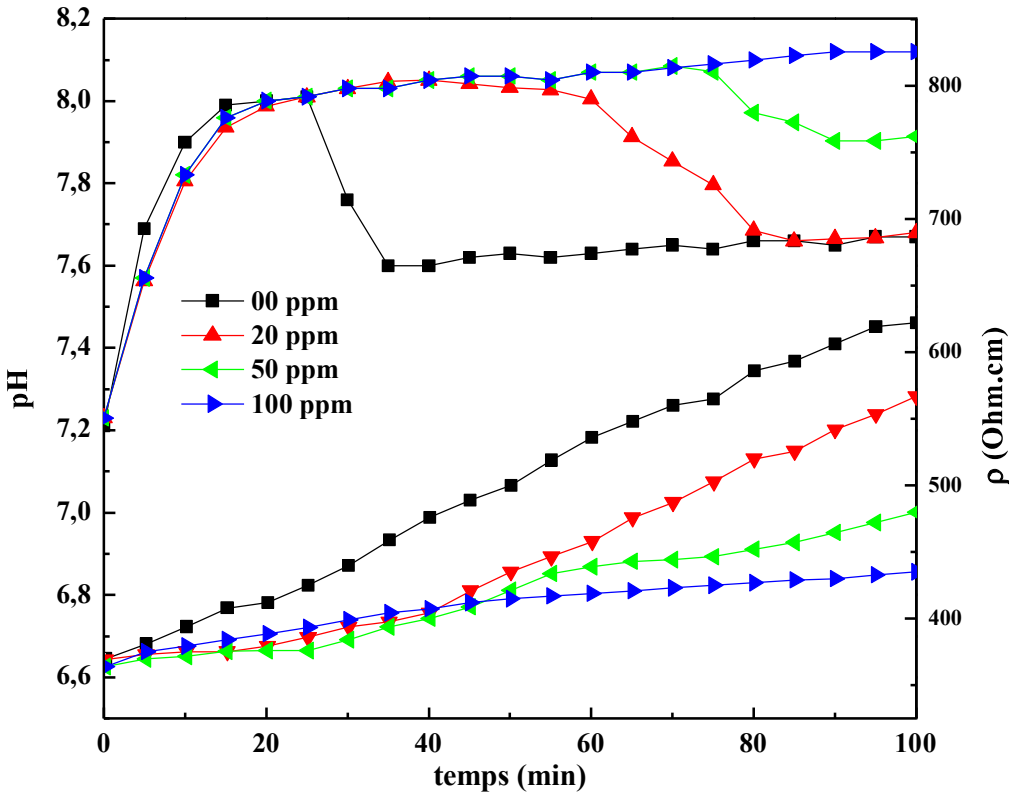



**Figure IV.17 :** *Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau de Hammam en absence et en présence des différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olive (20, 50 et 100 ppm)*

L'utilisation de l'extrait des feuilles d'olive à faibles concentration (20 ppm) apporte des modifications sur les courbes PCR ou le pH chute rapidement. Par contre avec l'ajout de l'inhibiteur à des concentrations plus élevées (100ppm) les courbes PCR présentent un pH basique qui demeure constant, indiquant une précipitation retardée. Ceci montre l'effet de

l'extrait qui empêche totalement la germination et bloque la croissance des cristaux de $CaCO_3$.

### IV.5.5.Etude de la stabilité de l'extrait en fonction du temps (séjour)

La plupart des extraits aqueux sont instables; par conséquent, il est intéressant d'étudier la durée de stockage de l'extrait et son effet sur l'efficacité de l'inhibition du tartre. La figure IV.18 montre les courbes de chronoampérométrie d'une électrode en acier inoxydable polarisée cathodiquement a -1 V/ECS à une vitesse de rotation de 500 tr/min dans l'eau de Hammam contenant 100 ppm de l'extrait à différents temps de séjour. L'extrait aqueux a séjourné à 25 ° C pendant 45 jours.

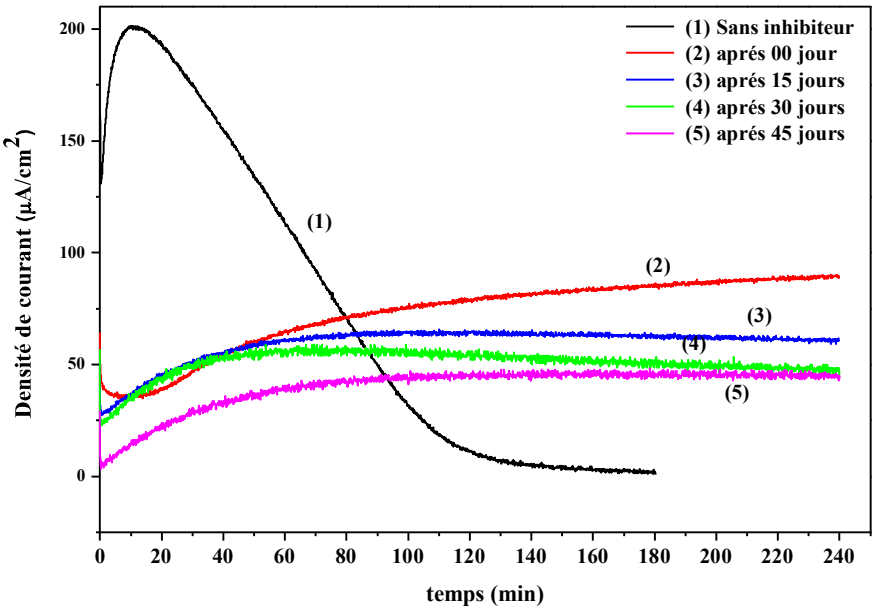



**Figure IV.18 :** *Courbes Chronoampérométriques obtenues, en présence de 100 ppm de l'extrait des feuilles d'olive dans l'eau de Hammam à différents temps de séjour et à 25 °C sur une électrode en acier inoxydable à un potentiel E= -1V/SCE et une vitesse de rotation ω =500 tr/min.*

D'après la figure IV.18, On observe que les courbes obtenues à des différents temps de séjour en présence de l'inhibiteur, montrent une même allure. En effet, les densités de courant augmentent au début puis se stabilisent au cours de temps de l'expérience. Notons que ces densités de courant sont nettement plus grandes que celle de la courbe de l'eau brute, ce qui signifié que l'inhibiteur est stable et présente une certaine efficacité. Cette dernière diminue graduellement (diminution du courant) lorsque le temps de séjour augmente jusqu'à 45 jours [18].

## IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évalué l'effet de STPP, citrates de sodium et l'extrait des feuilles d'olive sur l'inhibition de l'entartrage. Différentes techniques électrochimiques telles que la chronoampérométrie, et la technique PCR qui ont permis d'analyser l'évolution de la précipitation de carbonate de calcium en présence de ces inhibiteurs en fonction du temps.

- À 25 °C, les résultats obtenus par la chronoampérométrique et de l'impédancemétrie, en conjonction avec des observations microscopiques ont montré que la surface recouverte par cristaux de $CaCO_3$ diminue avec l'augmentation de concentrations des trois inhibiteurs jusqu'à une valeur limite qui a permis d' inhiber complétemnt la précipitation du tartre.
- L'ajout des trois inhibiteurs dans l'eau de Hammam apporte des modifications sur la courbe PCR ou le pH de l'eau brute diminue généralemnt avant de l'eau traitée. le pH de l'eau traitée devient presque constant après l'ajout de la concentration efficace d'inhibteur indiquant que la précipitation est retardée.
- Le STPP reste le plus efficace car il agit à la plus faible concentration pour l'inhibition du tartre de l'eau de Hammam par rapport aux citrates de sodium.
- La présence simultanée de STPP et citrates de sodium dans l'eau de Hammam a un effet de synergie traduisant l'inhbition totate du dépôt de $CaCO_3$ a des faibles concentrations des deux inhbiteurs .
- Les résultats montrent que l'efficacité de l'inhibiteur vert a été diminuée lorsque la température augmente.
- Les résultats obtenus sur l'effet de temps de séjour sur l'inhibiteur montrent que l'inhibiteur est stable et présente une certaine efficacité. Cette dernière diminue graduellement (diminution du courant) lorsque le temps de séjour augmente jusqu'à 45 jours.

## Références bibliographiques

[1] REDDY. N. Crystallisation of calcium carbonate in the presence of trace concentrations of phosphorous-containing anions. J. of Crystal Growth. 41.1977.

[2] BERNARD.A., Actes du congrès « Crystallisation-déformation-dissolution des carbonates». Bordeaux 33. 17-18. 1980.

[3] SIMKISS. K. Biol. Rev.39.487.1964.

[4] ZIDOUNE .M .Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI. Novembre 1996.

[5] ROSSET. R, MERCIER. D, DOUVILLE .S .La mesure du pouvoir entartrant des eaux par des méthodes électrochimiques et les procédés antitartres, Ann. Fals. Exp. Chim, 90 N0 938, 41 – 65.mars 1997.

[6] Devos .O, Gabrielli .C, Tribollet .B. Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition. Electrochim Acta. 1413–1422. 2006

[7] Deslouis .C, Festy. D, Gil.O, Ruis .G, Touzain .S, Tribollet .B. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques- I. Deposit of CaCO3 without Mg(OH)2. Electrochim Acta..43:1891– 1901.1998

[8] LEDION. J, BRAHAM. C, HUI .F.Anti-scaling properties of copper. Journal of Water Supply, Research and Technology, AQUA, 389 - 398. 2002.

[9]Y. HANAFI, Caractérisation électrochimique de l'entartrage et inhibition par l'acide hydroxypropylenediphosphonique : cas de la pompe à vide de la papeterie de BABA-ALI ; Thèse de Doctorat de l'Université Boumerdes, Octobre 2005.

[10] A. HADFI .Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand Agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés. Thèse de Doctorat de l'Université. AGADIR. Février 2012.

[11] Y. BENDAOUD. Contribution à l'étude des procédés électrochimique d'adoucissement des eaux dures. Thèse de doctorat .l'université de Constantine. 2015.

[12] Aouidi .F, Dupuy .N, Artaud. J. Rapid quantitative determination of oleuropein in olive leaves (Olea europaea) using mid-infrared spectroscopy combined with chemometric analyses. Ind Crops Prod.37:292– 297. 2012.

[13] Awwad .Akl M, Albiss .B, Ahmad .Ahmad L. Green synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanosheets using Olea europea leaf extract. Adv Mat Lett. 5(9):520–524. 2014.

[14] Aidoud. R, Kahoul. A, Naamoune .F. Inhibition of calcium carbonate deposition on stainless steel using olive leaf extract as a green inhibitor . Environmental Technology. DOI: 10.1080/09593330.2016.1183716.

[15] Lin .YP, Singer. PC. Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. Water Res.39:4835–4843.2005

[16] Kuriyavar .S.I., Vetrivel .R, Hegde C.G. Insight into the formation of hydroxyl ions in calcium carbonate, temperature dependent FTIR and molecular modeling studies, mater. Che. 10 .1180-1181. 2003.

[17] Zhao .L., Feng J.D. Wang X.Y, Wang Z. synthesis of self-assembled needle-shaped calcium carbonte superstructures. Chinese SCi.Bull .2131-213555. 2010.

[18] Abdel-Gaber .A.M, Abd-El-Nabey .B.A., Khamis E. Abd-El-Rhmann. H, Aglan .H, Ludwick. A. Green Anti-scalent for Cooling Water Systems. Int. J. Electrochem. Sci. 7 .11930 – 11940. 2012.

# Conclusion générale

L'entartrage est un phénomène assez long qui se manifeste dans les réseaux où circulent les eaux naturelles. Les études au laboratoire font appel à des techniques permettant d'apprécier le pouvoir entartrant d'une eau dans un délai aussi court que possible. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à comprendre le mécanisme de formation du tartre, de trouver un remède au fléau de l'entartrage dans l'eau de la source de Hammam. Pour cela nous avons mis en œuvre des inhibiteurs chimiques à savoir le tripolyphosphate de sodium (STPP), les citrates de sodium et un inhibiteur vert à base d'un extrait végétal (feuilles d'olive) et à tester leurs pouvoirs d'inhibition vis à –vis de l'entartrage des conduites par l'eau de Hammam.

Les analyses physico-chimiques montrent que l'eau de Hammam est entartrante et jugée appropriée pour la consommation humaine malgré qu'elle présente une dureté élevée. Les essais chronoampérométriques ont classé l'eau de Hammam comme une eau moyennement entartrante.

Les analyses par rayons X montrent que le tartre récupéré d'une conduite d'eau de Hammam est formé uniquement de carbonate de calcium $CaCO_3$ (calcite).

Le recouvrement de la surface de l'acier inoxydable par le dépôt de $CaCO_3$ diminue avec l'augmentation de la concentration de chacun des trois inhibiteurs (STPP, les citrates de sodium et l'extrait des feuilles d'olive) utilisés jusqu'à une valeur limite permettant la suppression totale des dépôts. Le temps de germination $t_g$, le temps d'entartrage $t_E$ ainsi que l'indice d'efficacité $i_F$ augmentent lorsque la concentration en inhibiteur augmente ce qui indique que ces inhibiteurs empêchent la germination et bloquent la croissance des cristaux. Cet effet d'inhibition est lié à l'adsorption des inhibiteurs chimiques (STPP et citrates de sodium) sur les germes de $CaCO_3$ modifiant leur croissance et leur morphologie empêchant ainsi qu'ils adhérent entre eaux et à la surface des solides.

L'ajout des trois inhibiteurs dans l'eau de Hammam apporte des modification sur la courbe PCR ou le pH de l'eau brute diminue généralemnt avant de l'eau traitée. le pH de l'eau traitée devient presque constant après l'ajout de la concentration efficace d'inhibteur indiquant que la précipitation est retardé.

Le STPP reste le plus efficace par rapport aux citrates de sodium car il agit à la plus faible concentration pour l'inhibition du tartre de l'eau de Hammam.

La présence simultanée de STPP et citrates de sodium dans l'eau de Hammam a un effet de synergie traduisant l'inhbition totate du dépôt de $CaCO_3$ a des faibles concentrations des deux inhbiteurs .

Lorsque le concentration de l'inhbiteur vert augmente , le temps de germination , le temps d'entartrage ainsi que l'indice d'efficacité augmentent. Ce dernier atteint100% lorsque la concentration est 100 ppm. Cet effet est du à l'adsorption des composés phénoliques contenus dans l'extrait qui s'adsorbent sur la surface de l'acier empéchant la précipitation de $CaCO_3$.

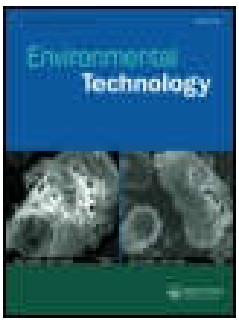
Les résultats montre que l'efficacité de l'inhibiteur vert diminue lorsque la température augmente et l'étude de la stabilité montre que l'inhibiteur vert présente une efficacité d'inhibition qui diminue graduellement durant un séjour de 45 jours dans l'eau de Hammam.

Les diagrammes d'impdédances éléctrochimiques montrent la suppression de la boucle aux HF et la diminution du diamètre de la boucle aux BF dans les diagrammes d'impédance indiquant, respectivement, en présence de l'inhibiteur que la diffusion de l'oxygène à l'interface liquide-solide devient très rapide et le transfert de charge devient de plus en plus facile lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente. Ce qui reflète une diminution voire une disparation d'un recouvrement par le $CaCO_3$ lorsque cette concentration augmente.

En perspectives, l'étude réalisée sur l'inhibition de l'entartrage en utilisant un inhibiteur vert a abouti à des résultats prometteurs et originaux dont une partie a déjà fait l'objet d'une publication dans « Environmental Technology ».

Pour mieux cerner les inhibiteurs vert, il serait souhaitable de compléter cette étude par :

- Une étude approfondie sur le mécanisme d'inhibition du dépôt de tartre.
- Des tests à différentes températures.
- Mise en œuvre de la technique d'électrogravimétrie pour évaluer d'une manière précise l'efficacité de cet inhibiteur.
- Utilisation de l'inhibiteur vert pour lutter contre le phénomène de corrosion



Environmental Technology

ISSN: 0959-3330 (Print) 1479-487X (Online) Journal homepage: http://www.tandfonline.com/loi/tent20

# Inhibition of calcium carbonate deposition on stainless steel using olive leaf extract as a green inhibitor

Roumaissa Aidoud, Abdelkrim Kahoul & Farid Naamoune

**To cite this article:** Roumaissa Aidoud, Abdelkrim Kahoul & Farid Naamoune (2016): Inhibition of calcium carbonate deposition on stainless steel using olive leaf extract as a green inhibitor, Environmental Technology, DOI: 10.1080/09593330.2016.1183716

**To link to this article:** http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2016.1183716

Accepted author version posted online: 28 Apr 2016.
Published online: 27 May 2016.

Submit your article to this journal

Article views: 6

View related articles

View Crossmark data

Full Terms & Conditions of access and use can be found at
http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=tent20

**Download by:** [Professor Kahoul Abdelkrim] **Date:** 28 May 2016, At: 10:24

ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY, 2016
http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2016.1183716

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

# Inhibition of calcium carbonate deposition on stainless steel using olive leaf extract as a green inhibitor

Roumaissa Aidoud, Abdelkrim Kahoul and Farid Naamoune

Laboratoire d'Energetique et d'Electrochimie du Solide, Université F. Abbas, Sétif, Algeria

**ABSTRACT**

The antiscale properties of the aqueous extract of olive (*Olea europaea* L.) leaves as a natural scale inhibitor for stainless steel surface in Hammam raw water were investigated using chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy techniques in conjunction with a microscopic examination. The X-ray diffraction analysis reveals that the scale deposited over the pipe walls consists of pure $CaCO_3$ calcite. The CA, in accordance with electrochemical impedance spectra and scanning electron microscopy, shows that the inhibition efficiency increases with increasing extract concentration. This efficiency is considerably reduced as the temperature is increased.

**ARTICLE HISTORY**
Received 24 October 2015
Accepted 23 April 2016

**KEYWORDS**
Calcium carbonate scale; olive leaf extract; inhibitor

Downloaded by [Professor Kahoul Abdelkrim] at 10:24 28 May 2016

## 1. Introduction

Scale causes severe economic loss, since it limits heat exchange and can reduce tube diameter, causing a significant decrease in water flow.[1–3] In this paper, we are interested to study water scale found in the water distribution system in the town of Ain Kébira. This town, located at a distance of 30 km far from the city of Sétif in the northeast region of Algeria, is supplied with drinking water from an underground water source called 'Hammam water'. This water, which is a scale-forming water, is transported from the Hammam source to a tower located at Ain Kébira town where it is used throughout the distribution network. In fact, changing the network pipes transporting water from time to time is necessary. Chemical analysis of the water revealed that this water has a scaling potential corresponding to a hardness of 34 French degrees (104 mg/L as $Ca^{2+}$). The scale deposit, consisting essentially of calcium carbonate ($CaCO_3$), obstructs drinking water pipes leading to a decrease in flow rate. Hence, it is very important to investigate this scaling problem.

In order to solve the problems, many scale inhibitors have been used in cooling water systems.[4,5] The inhibition efficiency of the used inhibitors was found to reduce scale growth. Nevertheless, the use of chemical inhibitors has been limited because of environmental threat. The hazardous effects of most synthetic scale inhibitors are the motivation for the use of natural products. A number of antiscalants are commercially available and new formulations are continuously being developed and tested for $CaCO_3$ scaling such as gelatin, carboxymethyl cellulose and keratin.[6] Polymers with negatively charged groups can adsorb onto the surfaces of crystals and prevent agglomeration by keeping the $CaCO_3$ or $CaSO_4$ particles suspended in solution.[7,8] Chaussemier et al. [9] focused on some antiscalants usually named 'green inhibitors', derived from petrochemicals, and resumed the efforts done in those last years to obtain these green inhibitors, by using either natural organic molecules or molecules extracted from plants. Recently, plant extracts have again become important as an environmentally acceptable, readily available and renewable source for a wide range of needed inhibitors. Plant extracts are viewed as an incredibly rich source of naturally synthesized chemical compounds that can be extracted by simple procedures with low cost. Various natural products were used as scale inhibitors in different applications. The obtained data showed that plant extracts could serve as effective environmentally friendly scale inhibitors. Abd-El-Khalek et al. investigated palm leaves.[10] Abdel-Gaber et al. investigated fig [11] leaf extracts as novel environmentally friendly antiscalants.

Olive is one of the most important trees cultivated in the Mediterranean coastal zone, which grows well under calcareous soil conditions and provides huge economic and dietetic benefits. The aqueous extract of olive leaf (Olea europaea L; OL) consists of at least 30 natural phenolic compounds.[12] Among these, glycoside oleuropein 1

CONTACT Abdelkrim Kahoul kahoulabdelkrim@yahoo.fr Laboratoire d'Energetique et d'Electrochimie du Solide, Université F. Abbas, Sétif-1, Sétif 19000, Algeria

© 2016 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

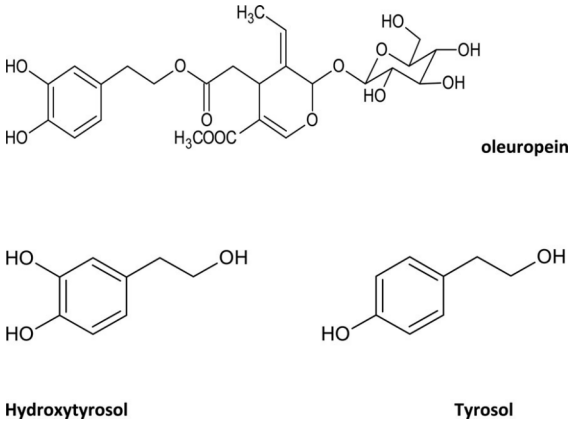



**Figure 1.** Chemical structure of hydroxytyrosol and tyrosol.

and hydroxytyrosol 2 (3,4-dihydroxyphenylethanol) (Figure 1) are found in highest concentration, together with tyrosol. Whereas hydroxytyrosol is the prevalent phenolic constituent of olive oil,[13] oleuropein is the major polyphenol in the olive fruit, representing as much as 14% of the weight of the dried fruit.

The phenolic compounds adsorb on the steel surface through the lone pairs of electrons of the oxygen atoms, forming a covering film. Inspection of the phenolic structures in Figure 1 reveals that the oxygen atoms almost surround the aromatic rings of the phenolics. This arrangement of the oxygen atoms may lead to the conclusion that the phenolic compound is forced to be adsorbed horizontally onto the steel surface. This adsorption gives rise to a large covered surface area with a small number of adsorbed molecules. Therefore, high inhibition efficiency could be obtained by using relatively low concentrations of the extract. Using OL extract as a scale inhibitor at different concentrations, for steel surface in brine solution of 0.7 M NaCl, 0.0025 M $NaHCO_3$, 0.028 M $Na_2SO_4$ and 0.01 M $CaCl_2$, Abdel-Gaber et al. [14] reported that a critical concentration of 50 ppm of the extract is required to obtain 83% of scale inhibition. It was reported that this inhibition may be attributed to complex forming of the extracted molecules together with the calcium ions present,[15] but their scale preventing mechanism is not known in detail. Maciejewska et al. [16] synthesized and characterized a complex of caffeic acid, a constituent of OL extract, with calcium ions. They demonstrated that the caffeic acid binds calcium ions through carboxylic groups and forms a nucleus of caffeate complex, which adsorbs on the surface at an early stage and poisons crystal nuclei around them.

This study aims to gain some insight into the scaling of stainless steel (SS) in drinking water in the presence of OL extract as a scaling inhibitor. Our objective is to consider that extracts from trees as scale inhibitors have large economic benefits and are advantageously used in a situation where organic or mineral inhibitors would be limited by environmental regulation or difficulties in application.

The inhibitive effect of this natural extract on SS scaling was investigated using chronoamperometry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and microscopic examination. To our knowledge, no study has so far been published about the scaling inhibitive effect, except that of Abdel-Gaber et al. [14] who investigated the inhibition properties of OL extract in alkaline brine solution which models natural seawater at relatively higher temperature.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Physico-chemical characterization of Hammam water

Water samples were collected from the tower (April 2015) and placed in polyethylene high density bottles ($V = 5$ L). Then, water parameters including hardness, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $HCO_3^-$, $SO_4^{2-}$, $Cl^-$, $Na^+$, $K^+$ and dry matter were measured using analytical methods according to the protocol of water analysis.[17] Electrical conductivity (EC), pH and temperature were measured immediately after samples collection. The results of the physico-chemical analyses of Hammam water are reported in Table 1.

It should be noted, according to the EC measurement, that the water is naturally rich in minerals. Moreover, it contains higher calcium content and, therefore, is of high hardness.

### 2.2. Preparation of plant extract

Fresh green OLs were collected from trees localized in the Sétif region. The leaves were then washed, dried in an oven and finally grinded to obtain a powder. A mixture of 5 g sample of the powder and 100 mL

**Table 1.** Physico-chemical analyses of Hammam raw water.

| Parameter | Hammam water |
|---|---|
| $T$ (°C) | 23 |
| pH | 7.65 |
| $\sigma$ (conductivity, mS/cm) | 1.20 |
| dissolved $O_2$ (mg/L) | 3.77 |
| $HCO_3^-$ (mg/L) | 317–320 |
| TH (°F) | 32–34 |
| $Ca^{2+}$ (mg/L) | 104–106 |
| $Mg^{2+}$ (mg/L) | 24–41 |
| $Cl^-$ (mg/L) | 206–236 |
| $SO_4^{2-}$ (mg/L) | 37–39.5 |

Downloaded by [Professor Kahoul Abdelkrim] at 10:24 28 May 2016

Downloaded by [Professor Kahoul Abdelkrim] at 10:24 28 May 2016

bidistilled water was placed in a round-bottom flask equipped with a condenser. The solution was heated to reflux for 1 h. The refluxed solution was filtered to remove any contamination. The concentration of the stock solution, expressed in terms of milligram per liter (ppm), was determined by evaporating 10 mL of the filtrate and weighing the residue.[18] Diluted solutions were prepared by adding water to a volume of the stock solution. Figure 2 shows a flow chart representing the extraction procedure for the OLs considered in this work.

The performance of the tested OL extract as a $CaCO_3$ inhibitor was evaluated by calculating the inhibition efficiency index $I_E$ according to Equation (1) [19]:

$$I_E(\%) = 200.(t_{S,inh} - t_S)/(t_{S,inh} + t_S), \quad (1)$$

where $t_{S,inh}$ and $t_S$ are the scaling time (at which the electrode surface is totally covered) with and without the scale inhibitor, respectively.

### 2.3. Electrochemical techniques

The chronoamperometric method, used in our previous work,[20] consists of precipitating calcium carbonate

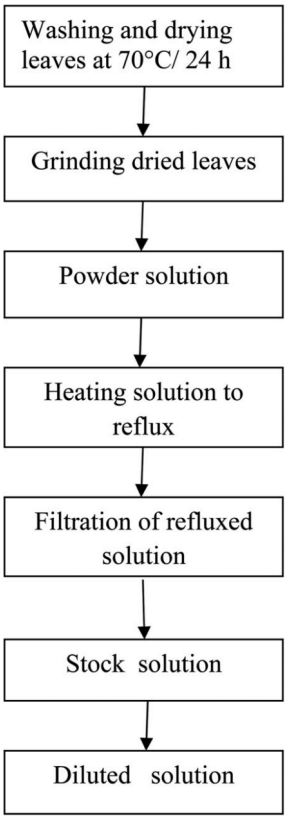



**Figure 2.** Flow chart representative of the extraction procedure for the OLs.

on the metal surface at a cathodic potential. The applied potential promotes $O_2$ reduction according to the following electrochemical reaction.

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH^-. \quad (2)$$

The production of hydroxide ions in the vicinity of the electrode from $O_2$ reduction increases the local pH [21] and forces $CaCO_3$ to precipitate in a solid crystalline phase according to the following chemical reactions.

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 2H_2O \text{ (in the bulk)}, \quad (3)$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \text{ (in the interface)}. \quad (4)$$

All electrochemical measurements, using a Voltalab 40 PGZ 301, were performed with an electrochemical cell with a double wall in glass for controlling the temperature. The working electrode was a SS rotating disk electrode of 5 mm diameter; its rotation speed was fixed to 500 rpm. The electrode surfaces were polished with silicon carbide paper (P # 1200), rinsed thoroughly with double distilled water and carefully dried. The counter electrode was a large platinum grid, and potentials were measured versus a saturated calomel electrode (SCE).

Chronoamperometric curves were carried out by polarizing the steel electrode to −1 V (vs. SCE) [21] in Hammam water for 4 h. Thus, the current passing through the SS electrode, during calcareous deposits, was recorded with respect to time. The curves provide nucleation time $t_N$ and scaling time $t_S$ corresponding to a total surface coverage of the SS electrode.

Impedance measurements were performed at open circuit potential after each chronoamperometric experiment, with an applied potential perturbation of an amplitude equal to 10 mV, over the frequency range between $10^5$ and $10^{-1}$ Hz.

To test the reliability and reproducibility of the measurements, duplicate experiments were performed in each case with the same conditions.

### 2.4. Characterization techniques

Scanning electron microscopy (SEM) pictures were obtained on a FEI Company Quanta 200 microscope. X-ray diffraction (XRD) was carried out at room temperature with a Philips X'PERT PRO diffractometer in step scanning mode using Cu_Kα radiation. Infrared (IR) spectra were obtained using potassium bromide (KBr) pellets on a Shimdzu UV-1800 Fourier transform infrared spectrophotometer in the 4000–400 $cm^{-1}$ range.

Downloaded by [Professor Kahoul Abdelkrim] at 10:24 28 May 2016

**Table 2.** Seasonal variation of water quality parameters in the Hammam water during summer, winter and spring seasons.

| Parameters | Summer (June. 2015) | Winter (Dec. 2015) | Spring (Mar. 2016) | WHO |
|---|---|---|---|---|
| Temperature (°C) | 26.9 | 21 | 23 | – |
| pH | 6.85 | 7.53 | 7.82 | 7–8.5 |
| TH (°F) | 38 | 34 | 33 | 31 |
| $Ca^{2+}$ (mg/L) | 64 | 98.4 | 105 | 75 |
| $Mg^{2+}$ (mg/L) | 56 | 23 | 16.3 | 30 |
| Conductivity (µS/cm) | 1303 | 1419 | 1450 | 600 |
| Turbidity (NTU) | 0.5 | 0.3 | 0.2 | 5 |
| Dry matter (mg/L) | 640 | 780 | 719 | – |
| $HCO_3^-$ (mg/L) | 317.2 | 366 | 378 | – |
| $Cl^-$ (mg/L) | 230 | 223.7 | 230 | 250 |
| $SO_4^{2-}$ (mg/L) | 55 | 25 | 80 | 250 |
| $NO_3^-$ (mg/L) | 8 | 7 | 10 | 50 |
| $NO_2^-$ (mg/L) | 0 | 0.02 | 0.02 | 3 |
| $Na^+$ (mg/L) | 115 | 119 | – | 200 |
| $K^+$ (mg/L) | 5.5 | 5.2 | – | – |

## 3. Results and discussion

### 3.1. Seasonal variation of Hammam water quality

Water analyses were carried out by the laboratory technical staff of the Algerian water company (ADE) in Sétif city. The seasons chosen for sampling were summer (June 2015), winter (Dec. 2015) and spring (Mar. 2016). Fourteen physico-chemical parameters were analyzed and observed values were compared with the standard values recommended by the World Health Organization (WHO).[22]

Seasonal values of the characteristics are given in Table 2.

In contrast to surface water, it can be seen from Table 2 values that ground water sources have more consistent water quality regardless of the season; that is, temperature, pH alkalinity and calcium levels fluctuate very little. Total hardness (TH), which is the sum of Ca and Mg hardness, is slightly higher than the permissible limit prescribed by the WHO. Water containing excess hardness is not desirable as potable water. The high values of EC, which are close to each other and above the WHO standards, were due to the presence of these $Ca^{2+}$ an $Mg^{2+}$ ions. Except for the TH, it was found that almost all water quality parameters (turbidity, $NO_3^-$, $NO_2^-$, $SO_4^{2-}$, $Na^+$ and $Cl^-$) in the three seasons showed lower values than the permissible limits.[22] So, the quality of the Hammam water source can be considered suitable for human consumption.

### 3.2. Scaling power

A chronoamperometric curve, referring to Hammam raw water at 25°C, for the polarized SS electrode is presented in Figure 3.

As seen, the plot can be separated into three regions: nucleation, crystalline growth and total coverage of the electrode surface.

- During the first stage, an increase in the current is observed; when the potential is applied, the system needs a few seconds to reach dynamic equilibrium to allow the diffusion layer which is related to the dissolved oxygen reduction to be established.[23] The scaling process is initialized by increasing the local pH near the electrode surface by means of reduction of the dissolved oxygen and water (reaction 2), then the resulting hydroxide ions react with bicarbonate ions to give carbonates (reaction 3) which allow a few nuclei of $CaCO_3$ (reaction 3) to deposit on the electrode surface. The nucleation time $t_N$, defined as the time between the creation of supersaturation and the first appearance of nuclei, is determined from the maximum of the chronoamperometric curve (see Figure 2).
- In the second stage, the current clearly decreased as the active electrode surface is progressively blocked by the deposition of $CaCO_3$. There is a continuation of nucleation and growth of the deposit crystals.
- In the third stage, the current reached a very low value close to the residual current observed when the electrode was totally scaled. The scaling time $t_S$ at which total coverage of the electrode surface takes place was obtained by the intersection of the inflexion tangent with the time-axis.

According to Lédion et al., [24], the index of scaling defined as

$$I_S = 1000/t_S(\text{min}) \quad (5)$$

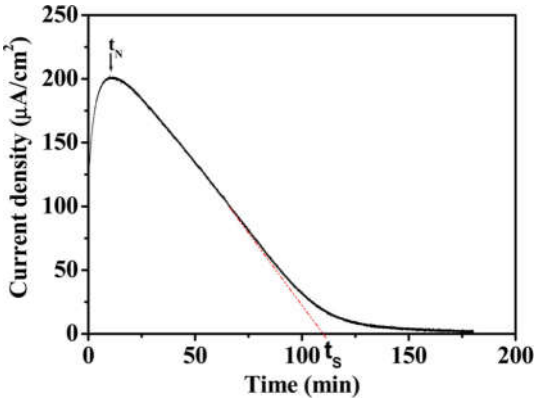



**Figure 3.** Chronoamperometric curves obtained at 25°C in Hammam raw water, rotation speed of SS electrode $\omega = 500$ rpm, applied potential $E = -1$ V/SCE.

Downloaded by [Professor Kahoul Abdelkrim] at 10:24 28 May 2016

makes it possible to classify water as follows:

- $100 < I_S < 1000$: extremely scale-forming water;
- $15 < I_S < 100$: very scale-forming water;
- $5 < I_S < 15$: medium scale-forming water;
- $0{,}5 < I_S < 5$: slightly scale-forming water.

The scaling time $t_S$ obtained for Hammam water is about 110 min with a scaling index $I_S = 9$. This value allows to classify this water as a medium scale-forming one.

The majority of references [25,26] indeed use calcium carbonate precipitation potential (CCPP) as their standard index for the $CaCO_3$ precipitation criterion. To détermine this parameter, we used the fast controlled precipitation method to assess the $CaCO_3$ precipitation accelerated by removing dissolved $CO_2$ under moderate stirring.[27]

One method for calculating the CCPP value is given by Rossum and Merrill [28]:

$$\text{CCPP (mg } CaCO_3/L) = 50.045[Alk_i - Alk_{eq}], \quad (6)$$

where $Alk_i$ is the initial or pre-equilibrium alkalinity expressed as the $HCO_3^-$ concentration (meq/L) and $Alk_{eq}$ is the equilibrium alkalinity.

To scale-forming water, CCPP value is positive and equal to the amount of $CaCO_3$ precipitable potentially. Our calculations of CCPP, obtained for Hammam water, provided a value equal to 26.4 mg/L $CaCO_3$, confirming that this water is still a medium scale-forming one.

### 3.3. IR spectrum of OL extract

The IR spectrum presented in Figure 4 shows a number of peaks, reflecting the complex nature of the OL extract powder.

A broad and intense band at 3415 $cm^{-1}$ is attributed to OH stretching vibrations (OH) (oleuropein, cellulose and organic acids) and a band at 2729 $cm^{-1}$ is assigned to symmetric and asymmetric CH stretching vibrations (alkyl). The band located at 1609 $cm^{-1}$ could be assigned to the C=O stretching in the carboxyl or C=N bending in the amide group of the OL extract. The band at 1405 $cm^{-1}$ is due to aromatic–CH stretching vibrations. The intense band at 1076 $cm^{-1}$ indicates the stretching vibration of the (NH)–C-O group. The weak bands between 900 and 700 $cm^{-1}$ could be ascribed to asymmetrical and symmetrical stretching of carboxylates resulting from the involvement of carboxylic groups in protein of the extract. We note that the IR spectrum obtained for the extract sample is similar to those obtained by Aouidi et al. [29] and Awwad et al. [30] on dried OLs.

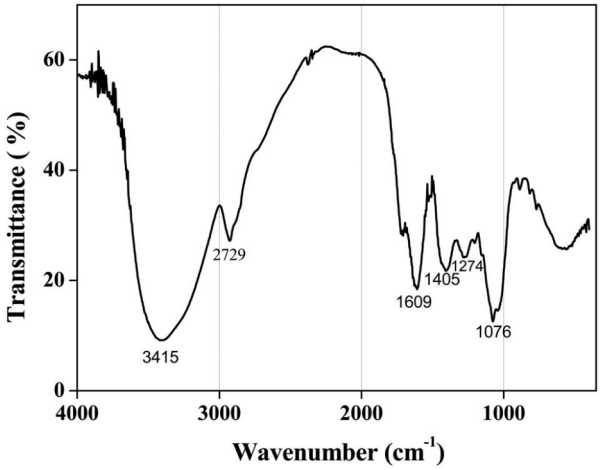



Figure 4. IR spectrum of OL extract.

### 3.4. Effect of temperature and inhibitor concentration

In order to examine the effect of the extract concentration on the formation of the deposit on the SS electrode, current density-potential curves were plotted at a rotating speed of 500 rpm and different concentrations ranging between 5 and 200 ppm (Figure 5).

The chronoamperometric curves do not have the same shape as that of the one obtained with the blank (curve 2). Indeed, the rate of nucleation and crystalline growth decrease and the current density increases, stabilizing at long immersion times with increasing extract concentration.

It is also important to mention, according to the values summarized in Table 3, that the higher the concentration is, the longer the nucleation and scaling

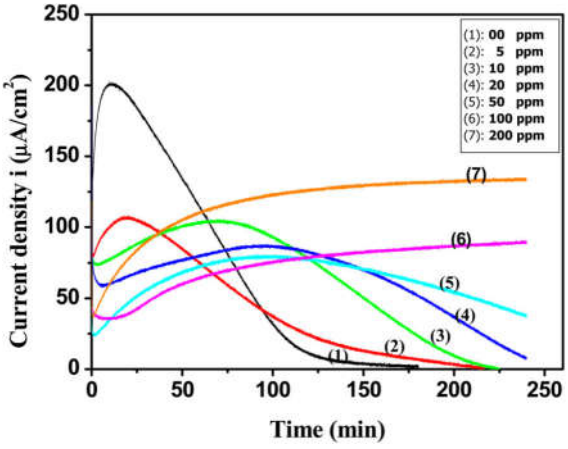



Figure 5. Chronoamperometry curves for polarized steel electrode in Hammam raw water in the absence and presence of different concentrations of OL extract at 25°C, rotation speed of SS electrode $\omega = 500$ rpm, applied potential $E = -1$ V/SCE.

Downloaded by [Professor Kahoul Abdelkrim] at 10:24 28 May 2016

**Table 3.** Nucleation time ($t_N$), scaling time ($t_S$), cathodic current density $i$ (determined at 180 min), efficiency index $I_E$ and CCPP for $CaCO_3$ as a function of OL extract concentration.

| Concentration (ppm) | 0 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_N$ (min) | 10 | 20 | 70 | 100 | 120 | – | – |
| $t_S$ (min) | 125 | 162 | 230 | 300 | – | – | – |
| $i$ (μA/cm$^2$) | 7 | 9 | 25 | 52 | 60 | 85 | 130 |
| $I_E$ (%) | 0 | 8.5 | 41 | 58 | 92 | 100 | 100 |
| CCPP (mg/L $CaCO_3$) | 26.4 | – | 25.3 | – | 14.7 | 1.9 | – |

times, $t_N$ and $t_S$, are. Also, the more the added OL extract, the higher the efficiency index $I_E$. Therefore, a dosage of 100 ppm for the extract was optimum, and the efficiency reached 100%.

These results allow to conclude that the surface area covered by the scale crystals decreases with increasing extract concentrations, leading to the creation of increasingly active sites [31] necessary for the reduction of $O_2$ and $H_2O$ reactions. According to Figure 4, a concentration of 100 ppm seems to inhibit completely the $CaCO_3$ scale.

CCPP values obtained in the presence of the OL extract decrease with increasing inhibitor concentration (at 50 and 100 ppm), showing a slightly scale-forming water.

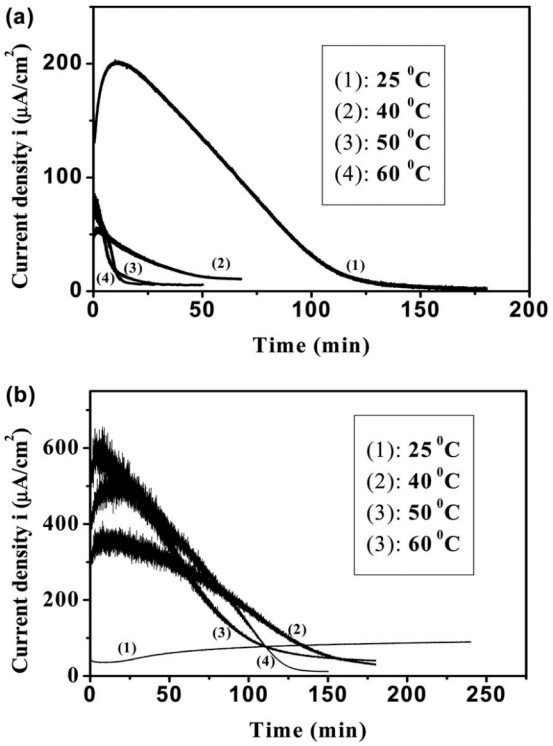



**Figure 6.** Chronoamperometric curves obtained at different temperatures (25, 40, 50 and 60°C) in Hammam raw water, rotation speed of SS electrode $\omega = 500$ rpm, applied potential $E = -1$ V/SCE (a) in the absence of inhibitor and (b) in the presence of OL extract at 100 ppm.

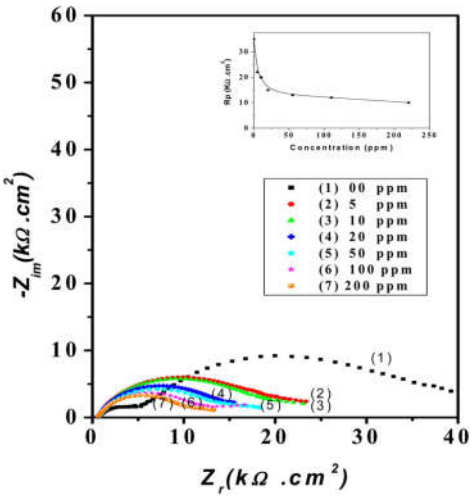



**Figure 7.** Nyquist impedance spectra obtained at open circuit potential after 4 h of electrode polarization in Hammam raw water at 25°C, rotation speed of SS electrode $\omega = 500$ rpm, in the absence and presence of different OL extract concentrations, inset: polarization resistance $R_p$ as a function of OL concentration.

The effect of temperature on the formation of scale deposits in the absence and presence of the OL extract at an optimum concentration of 100 ppm is shown in Figure 6(a) and 6(b), respectively.

The current density of the oxygen reduction decreases rapidly during the first 10 min (Figure 6(a)) to reach a residual value reflecting a blocked surface. On the other hand, the same experiments, performed in a solution containing 100 ppm of the extract (Figure 6 (b)), show that the initial current densities are higher than those obtained with the extract-free solution when temperature rises, indicating the inhibiting effect

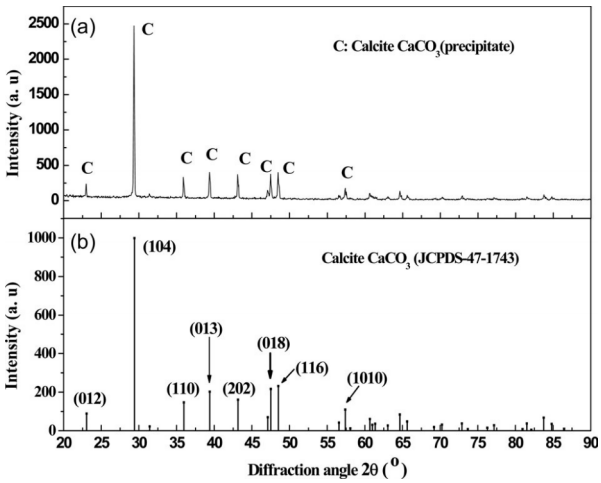



**Figure 8.** X-rays pattern of the calcium carbonate precipitate for the Hammam water (a), calcite pattern reported in JCPDS-47-1743 (b).

of the OL extract. However, after a long immersion time (~2 h), the current densities reach values close to 0 and the extract seems to be less efficient at higher temperatures.

To characterize the scale generated on the surface, measurements of EIS were made at open circuit after 4 h of electrode polarization in the solution containing various concentrations of the inhibitor. Figure 7 shows that in the absence of the extract (curve 1), the impedance diagram consists of two 'depressed' capacitive loops with real impedances ranging from 0 to 45 kΩ $cm^2$, whereas impedances of only 0–10 kΩ $cm^2$ are observed in the imaginary part.

According to Devos et al. [32] and Deslouis et al., [33] one loop at high frequency (HF) is due to activation (charge transfer process of oxygen and water) and one at low frequency (LF) is due to convection (diffusion process of oxygen). Compared to that of the electrode treated in the absence of the extract, the size of the capacitive loop at HF and LF disappears completely and decreases markedly, respectively, with increasing extract concentration. Indeed, this decrease in total impedance in agreement with chronoamperometric results could be attributed to the inhibition of a $CaCO_3$ insulating deposit. When the electrode surface is uncovered or parially covered by a scale, the charge tranfer seems to be very fast and diffusion process of the dissolved oxygen at the surface becomes easy. Therefore, the impedance of the electrode decreases. The polarization resistance values $R_p$, reflecting the total impedance, observed in this case (see inset in Figure 7) are much lower than the one obtained in the extract-free solution where the high $R_p$ value can be attributed to a slow response of oxygen and water reduction processes.

Downloaded by [Professor Kahoul Abdelkrim] at 10:24 28 May 2016

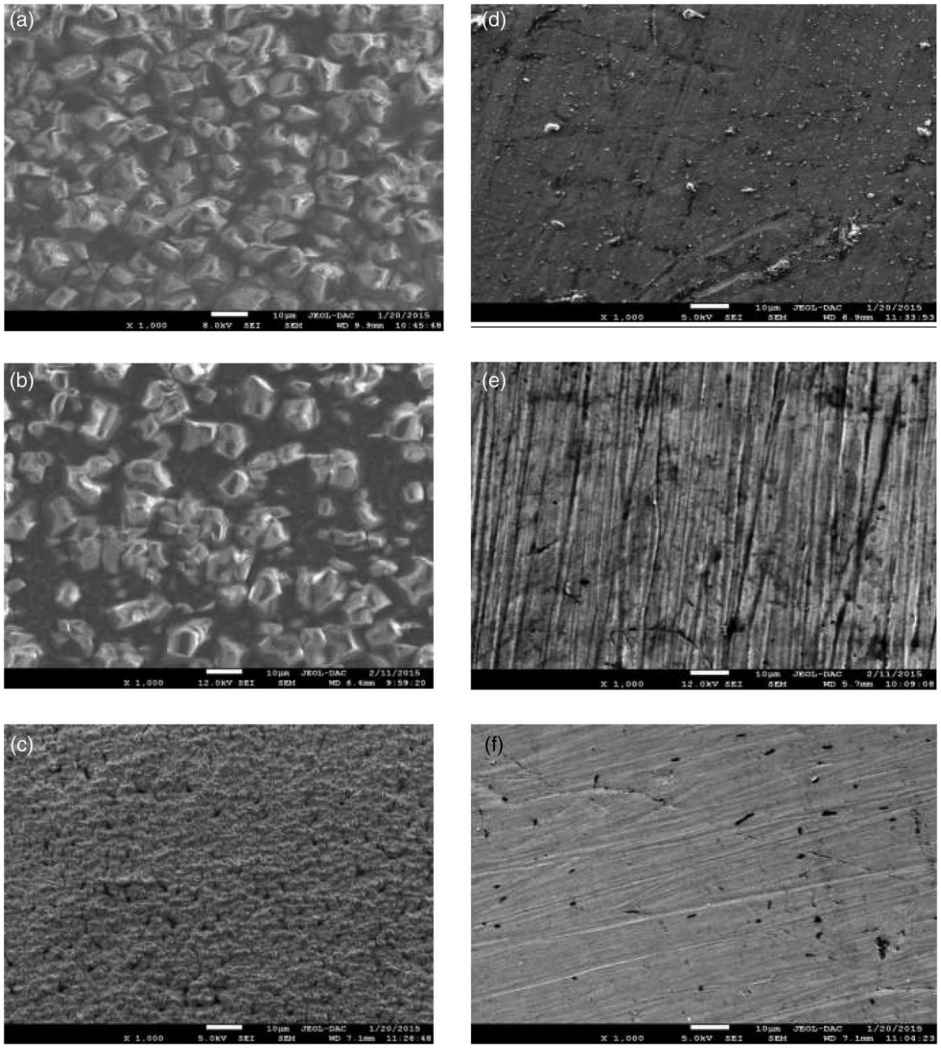



**Figure 9.** SEM micrographs for $CaCO_3$ scale obtained on SS plates after 4 h of electrode polarization at $E = -1$ V/SCE and with different OL extract concentrations (a) blank, (b) 5 ppm, (c) 10 ppm, (d) 20 ppm, (e) 50 ppm and (f) 100 ppm.

### 3.5. Characterization of the scale

The XRD pattern performed on a calcareous sample taken from a completely clogged water pipe reveals that the crystalline form of calcium carbonate was a pure calcite deposit (Figure 8). Indeed, the peak position with 2θ values of 23.05°, 29.38°, 35.90°, 39.38°, 43.03°, 47.53°, 48.5° and 57.30° is indexed as (012), (104), (110), (013), (202), (018), (116) and (1010) plans, which are in good agreement with those of the powder $CaCO_3$ obtained from the International Center of Diffraction Data card (JCPDS-47-1743) and with that reported by Rahman and Oomori, [34] confirming the formation of a cubic structure of calcite.

Calcium carbonate crystals deposited on the SS electrode plates of 1 $cm^2$ at 25°C were examined by SEM (Figure 9).

In absence of the extract, the crystals covering totally the electrode area (Figure 9(a)) exhibit the characteristic morphology of the calcite form with cubic shape. The mean crystal size is about 8 µm. Identification of the crystal structure was confirmed by XRD. In the presence of the extract inhibitor added to the Hammam raw water at 10 ppm, the SEM microphotograph (Figure 9 (c)) shows that the calcite crystals size is makedly reduced to about 3 µm. This suggests that the inhibition mechanism can be described by inhibitor adsorption on the earlier particles formed during the nucleation stage. This adsorption will block the active crystal growth sites. [35] When the extract is added at 20 ppm (Figure 9(d)), very few small particles of crystal are formed on the electrode surface. By increasing the inhibitor concentration to 50 and 100 ppm, the SEM micrographs show only different black depths of mechanical polishing lines on the surface. According to Figure 9(f), a concentration of 100 ppm seems widely sufficient to inhibit completely the $CaCO_3$ scale.

## 4. Conclusion

This study was carried out to evaluate the scaling power of Hammam drinking water and to estimate the inhibitive effect of OL extract as a green antiscalant. The results obtained allowed the following conclusions to be drawn:

- Chemical analyses and determination of the scaling index permitted to classify this water as a medium scale-forming one.
- XRD revealed that the crystalline form of calcium carbonate deposited in pipe walls was a pure calcite
- Addition of OL extract to the Hammam water even at low concentration (20 ppm) prevents scale coverage of the electrode surface, indicating that the extract can be used as a good antiscalant.
- At 25°C, the chronoamperometric and impedance results in conjunction with microscopic observations showed that the surface area covered by the scale crystals decreases with increasing extract concentrations; a concentration of 100 ppm seems to inhibit completely the $CaCO_3$ scale.
- The growth of the scale was found to increase as the temperature was raised from 25°C to 60°C; but it was retarded in the presence of the OL extract whose efficiency was decreased as the temperature increased.

Further investigations including the biodegradability of the OL extract are under way for elucidating the possible risk of biofouling that might be caused and, accordingly, optimizing the amount of inhibitor dosing.

## Acknowledgements

We thank the technical staff of the Algerian water company (ADE) for providing the analyses of Hammam water.

## Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

## Funding information

This research was financially supported by the Ministry of Higher Education and Scientific Research [Project J0201220080026], and the support is greatly acknowledged.

## References

[1] Meesters KPH, Van Groenestijn JW, Gerritse J. Biofouling reduction in recirculating cooling systems through biofiltration of process water. Water Res. 2003;37(3):525–532.
[2] Neville A, Hodgkiess T, Morizot AP. Studies of the deposition of $CaCO_3$ on a stainless steel surface by a novel electrochemical technique. J Cryst Growth. 1999;198–199:738–743.
[3] Touir R, Dkhireche N, Ebn Touhami M, Lakhrissi M, Lakhrissi B, Sfaira M. Corrosion and scale processes and their inhibition in simulated cooling water systems by monosaccharides derivatives Part I: EIS study. Desalination. 2009;249:922–928.
[4] Karar A, Naamoune F, Kahoul A. Chemical and electrochemical study of the inhibition of calcium carbonate precipitation using citric acid and sodium citrate. Desalin Water Treat. 2016;57(35): 16300–16309.
[5] Belarbi Z, Gamby J, Makhloufi L, Sotta B, Tribollet B. Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of Paronychiaargentea. J Cryst Growth. 2014;386:208–214.

Downloaded by [Professor Kahoul Abdelkrim] at 10:24 28 May 2016

Downloaded by [Professor Kahoul Abdelkrim] at 10:24 28 May 2016


[6] McCartney ER, Alexander AE. The effect of additives upon the process of crystallization. I. Crystallization of calcium sulfate. J Coll Sci. 1958;13:383–396.

[7] Al-Roomi YM, Hussain KF, Al-Rifaie M. Performance of inhibitors on $CaCO_3$ scale deposition in stainless steel & copper pipe surface. Desalination. 2015;375:138–148.

[8] Al-Roomi YM, Hussian KF. Application and evaluation of novel acrylic based $CaSO_4$ inhibitors for pipes. Desalination. 2015;355:33–44.

[9] Chaussemier M, Pourmohtasham E, Gelus D, et al. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article. Desalination. 2015;356:47–55.

[10] Abd-El-Khalek DE, Abd-El-Nabey BA, Abdel-kawi Mervat A, Ramadan SR. Investigation of a novel environmentally friendly inhibitor for calcium carbonate scaling in cooling water. Desalin Water Treat. 2016;57(7): 2870–2876.

[11] Abdel-Gaber AM, Abd-El-Nabey BA, Khamis E, Abd-El-Khalek DE. Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for $CaCO_3$ calcareous deposits. Desalination. 2008;230:314–328.

[12] Montedoro G. Phenolic substances present in virgin olive oil Note 1. Identification of phenolic acids and their antioxidant power. Sci Technol Aliment. 1972;2:177–186.

[13] Amiot MJ, Fleuriet A, Macheix JJ. Importance and evolution of phenolic compounds in olive during growth and maturation. J Agric Food Chem. 1996;34:823–826.

[14] Abdel-Gaber AM, Abd-El-Nabey BA, Khamis E, Abd-El-Khalek DE. A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution. Desalination. 2011;278:337–342.

[15] Zielinski S. Scientific papers of the institute of inorganic technology; Monographs No. 20. Wroclaw: Technical University of Wroclaw; 1981.

[16] Maciejewska G, Zierkiewicz W, Adach A, et al. A typical calcium coordination number: physicochemical study, cytotoxicity, DFT calculations and in silico pharmacokinetic characteristics of calcium caffeates. J Inorg Biochem. 2009; 103(9): 1189–1195.

[17] Rodier J. l'Analyse de l'eau (Water Analysis). 9th ed. Paris: Dunod; 2009.

[18] Abdel-Gaber AM, Abd-El-Nabey BA, Sidahmed IM, El-Zayady AM, Saadawy M. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. Corr Sci. 2006;48:2765–2779.

[19] Lin W, Colin C, Rosset R. Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoamérométrie au potential optimal d'entartrage (Characterization of encrusting power of water by chronoamperometry at the optimum potential of scaling. Tech Sci Méthodes (T.S.M.). 1990;12:613–619.

[20] Karoui H, Riffault B, Jeannin M, et al. Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: role of experimental conditions on $CaCO_3$ and $Mg(OH)_2$ formation. Desalination. 2013;311:234–240.

[21] Gabrielli C, Keddam M, Perrot H, Khalil A, Rosset R, Zidoune M. Characterization of the efficiency of antiscale treatments of water Part I: Chemical processes. J Appl Electrochem. 1996;26:1125–1132.

[22] WHO. Guidelines for drinking water quality. 4th ed. Geneva: Recommendations, World Health Organization; 2011.

[23] Beaunier L, Gabrielli C, Poindessous G, Maurinand G, Rosset R. Investigation of electrochemical calcareous scaling: nuclei counting and morphology. J Electroanal Chem. 2001;501:41–53.

[24] Lédion J, Leroy P, Labbé JP. Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré (Determination of encrusting power of water by accelerated scaling test). Tech Sci Méthodes (T.S.M.). 1985;7–8:323–328.

[25] Loewenthal RE, Morrison I, Wentzel MC. Control of corrosion and aggression in drinking water systems. Water Sci Technol. 2004;49:9–18.

[26] Lahav O, Birnhack L. Quality criteria for desalinated water following post-treatment. Desalination. 2007;207:286–303.

[27] Lédion J, François B, Vienne J. Characterization of the scaling properties of water by fast controlled precipitation test. Eur J Water Qual. 1997;28:15–35.

[28] Rossum JR, Merrill DT. An evaluation of the calcium carbonate saturation indexes. J AWWA. 1983;75(2):95.

[29] Aouidi F, Dupuy N, Artaud J, et al. Rapid quantitative determination of oleuropein in olive leaves (Olea europaea) using mid-infrared spectroscopy combined with chemometric analyses. Ind Crops Prod. 2012;37:292–297.

[30] Awwad Akl M, Albiss B, Ahmad Ahmad L. Green synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanosheets using Olea europea leaf extract. Adv Mat Lett. 2014;5(9):520–524.

[31] Euvrard M, Filiatre C, Crausaz E. A cell to study in situ electrocrystallization of calcium carbonate. J Cryst Growth. 2000;216:466–474.

[32] Devos O, Gabrielli C, Tribollet B. Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition. Electrochim Acta. 2006;51:1413–1422.

[33] Deslouis C, Festy D, Gil O, Ruis G, Touzain S, Tribollet B. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques- I. Deposit of CaCO3 without Mg(OH)2. Electrochim Acta. 1998;43:1891–1901.

[34] Rahman MA, Oomori T. In vitro regulation of $CaCO_3$ crystal growth by the highly acidic proteins of calcitic sclerites in soft coral, sinularia polydactyla. Connect Tissue Res. 2009;50(5):285–293.

[35] Lin YP, Singer PC. Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. Water Res. 2005;39:4835–4843.

**Résumé :**

Le phénomène d'entartrage par le carbonate de calcium $CaCO_3$ est influencé par plusieurs paramètres à savoir le pH, la composition de l'eau en sels, la température et la nature des conduites. Afin de pouvoir lutter contre ce phénomène d'entartrage, l'étude de l'effet de certains inhibiteurs naturels ou synthétiques s'avère nécessaire. Notre étude porte sur l'évaluation et l'inhibition du pouvoir entartrant de l'eau de source de Hammam à Ain Kébira par voie chimique et électrochimique en présence de STPP, des citrates de sodium et de l'extrait des feuilles d'olive. Nous avons montré à partir des analyses physicochimiques et de chronoampérométrie que l'eau de Hammam est moyennement entartrante. Le sel t présent est le carbonate de calcium $CaCO_3$ de type calcite.la surface recouverte par cristaux de $CaCO_3$ diminue avec l'augmentation de concentrations des trois inhibiteurs jusqu'à une valeur limite qui a permis de supprimer le dépôt de tartre. L'inhibiteur vert utilisé est stable durant un temps de séjour de 45 jours.

**Mots clés :** entartrage, carbonate de calcium, inhibition, STPP, citrates de sodium, extrait des feuilles d'olive, calcite, inhibiteur vert.

**Abstract:**

The scaling phenomenon of calcium carbonate $CaCO_3$ is influenced by several parameters, namely pH, composition of the salts in water, temperature and nature of the pipes. In order to fight against this phenomenon, the study of the effect of certain natural or synthetic inhibitors is necessary. Our study focuses on the inhibition of scaling by Hammam water in Ain Kébira by chemical,and electrochemical methods in presence of STPP, sodium citrate and extract of olive leaves. We showed from the physicochemical analyzes and chronoamperometry that this water is moderately scale-forming. The salt is calcium carbonate $CaCO_3$ (calcite). The area covered by crystals of $CaCO_3$ decreases with increasing concentrations of the three inhibitors to a limit value that allowed to delay suppeos scaling. The green inhibtor is stable when remained in Hammam water for 45 days.

**Keywords:** scaling, calcium carbonate, inhibition, STPP, sodium citrates, extract of olive leaves, calcite, green inhibitor.

**ملخص**

ظاهرة تكلس كربونات الكالسيوم الناجمة عن الترسب داخل المياه و على الجدران الداخلية لأنابيب تتأثر بعدة عوامل وهي درجة الحموضة,درجة الحرارة, تكوين الأملاح في الماء و طبيعة الأنابيب. و من اجل محاربة هذه الظاهرة من الضروري دراسة تأثير بعض المثبطات الطبيعية و الاصطناعية. في هذه الدراسة ركزنا على تقييم و تثبيط ظاهرة التكلس في ماء الحمام عين الكبيرة بالطريقة الكيمائية و الكهروكيميائية باستعمال تريبوليفوسفات الصوديوم, سترات الصوديوم و مستخلص أوراق الزيتون.

أظهرت التحاليل الفيزيوكميائية و الكرونوامبيرومتري إن ماء حمام عين كبيره هو متوسط التكلس و ان الملح الموجود هو كربونات الكالسيوم, كما ان المساحة المغطاة بكربونات الكالسيوم تتناقص مع زيادة تراكيز المثبطات الثلاثة إلا إن تصل إلى قيمة قصوى تسمح بعدم تشكل كربونات الكلسيوم. و أثبتت الدراسة أن فعالية المثبط الأخضر أنها تبقى مستقرة خلال 45 يوم.

**الكلمات المفتاحية.** تكلس, كربونات الكالسيوم, تثبيط, تريبوليفوسفات الصوديوم, سترات الصوديوم , مستخلص أوراق الزيتون, الكالسيت, المثبط الأخضر