

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT GENIE DES PROCÉDES

Thèse

Présentée par :

Karar Amina

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

Domaine : **Sciences et technologies**

Filière : **Génie des procédés**

Option : **Electrochimie des Matériaux**

THEME

**Etudes électrochimiques et physico-chimiques des conduites
d'eaux potables**

Soutenu le : 26 / 05 / 2016

Devant le jury composé de :

Président	F. Benghanem	Professeur	UFA-Sétif-1
Rapporteur	F. Naamoune	Professeur	UFA-Sétif-1
Examineurs	D. Chouder	M.C.A	UFA-Sétif-1
	L. Telli	Professeur	UMB-M'sila
	A. Zouaoui	Professeur	UFA-Sétif-1

Remerciements

La fin de la thèse est un moment privilégié pour remercier l'ensemble des personnes qui ont compté dans la « vie scientifique du doctorant ».

*Ce travail à été réalisé au « **laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du solides** » de la faculté des Génie des procédés Sétif 1.*

*Tout d'abord, je remercie Monsieur **Farid Namoune**, professeur à l'université de Sétif, qui m'a pris sous son aile et m'a permis d'intégrer son laboratoire depuis 5 ans. Il m'a permis d'évoluer dans le domaine complexe qu'est l'électrochimie. Je suis très reconnaissante de la formation que j'ai reçue et de la confiance qui m'a été témoignée. Merci pour ce bagage de connaissances qui m'a apporté une plus grande autonomie et un jugement scientifique plus critique.*

*Je souhaite à présent exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour m'avoir permis de soutenir et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail : Madame **Benghanem Fatiha** qui a acceptée d'être présidente du jury, Madame **Dalila Chouder**, Monsieur **Laid Telli** et Monsieur **Ahmed Zouaoui** pour leurs rapports élogieux et critiques, mais toujours constructifs.*

*Je ne sais pas comment remercier Monsieur **Abdelkrim Kahoul**, professeur à l'université de Sétif, qui a su s'impliquer entièrement pour m'aider dans mon travail. C'est la somme de toutes les choses faites, paroles dites, services rendus, conseils prodigués qui font de lui un professeur remarquable.*

*Merci également à tous les membres du laboratoire **LEES**, qui ont su mettre une ambiance chaleureuse et conviviale et m'ont offert les meilleures conditions de travail que l'on puisse rêver. Je tiens à souligner la bénéfique collaboration du personnel du laboratoire du barrage Ain Zada tout en les remerciant de leur aide précieuse.*

*Par ces lignes, je profite pour remercier mes compagnons de parcours. Vous étiez mes camarades et devenus mes collègues et surtout mes amis : **Ilyes Abacha** et surtout à mon amie **Nesrine Harfouche**, je te remercie pour tout ce que tu a fais dans ma vie privé et professionnelle. Je suis reconnaissante à **Adel Boumedad**, mon cher cousin pour son aide, ses conseils, sa patience et sa confiance en moi.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon très cher père **Zaidi Karar** pour son aide précieuse et son soutien tout au long de mon parcours universitaire, **papa tu es mon modèle**.*

*Une pensée particulière pour mon mari **Abdellah Henni**, qui sans lui, cette thèse n'aurait pas vu le jour, je le remercie pour son incroyable aide et son grand soutien et ses encouragements permanents. **Merci d'avoir toujours cru en moi**.*

*Pour conclure, je souhaite remercier toute ma famille qui m'a toujours si sincèrement entouré et encouragé et notamment ma très chère **maman**, je ne pourrai jamais te remercier assez, mes trois adorables et merveilleuses sœurs (**Ahlem, Chaima et Inès**) et à ma **grand-mère**.*

Amina Karar.

Abréviations

MEB : Microscope électronique à balayage

EDX: Analyse dispersive en énergie

DRX: diffraction aux rayons X

IR : Infrarouge

UV: Ultra-violet

t_n: Temps de nucléation

t_e: Temps d'entartrage

I_r: Courant résiduel

MO: Matières organiques

RS: Résidu sec

PCR: Précipitation contrôlée rapide

TH: titre hydrotimétrique (dureté)

CA: Chronoampérométrie

AC: Acide citrique

CS: Citrate de sodium

AG: Acide glutamique

PA: *Paronychia argentea*

SIE: Spectroscopie d'impédance électrochimique

DC : Couche diffuse

C_d : Capacité de la double couche

C_{HF}: Capacité haute fréquence

R_p : Résistance de polarisation

R_e : Résistance de l'électrolyte

R_t : Résistance de transfert de charge

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I. Entartrage et inhibiteurs d'entartrage	
I.1 L'entartrage	4
I.2 Le tartre et le carbonate de calcium	4
I.2.1 Les systèmes cristallins.....	5
I.2.2 Solubilité dans l'eau	6
I.2.3 Les équilibres chimiques	8
I.3 La formation de carbonate de calcium	12
I.3.1 Germination	12
I.3.2 Croissance.....	13
I.4 Les paramètres d'entartrages	13
I.4.1 La présence de calcaire dans l'eau	13
I.4.2 La température de l'eau	14
I.4.3 Influence de la nature de la canalisation.....	14
I.5 Les méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau	14
I.5.1 Les méthodes électrochimiques.....	15
I.5.2 Les méthodes chimiques.....	18
I.6 Les inhibiteurs de tartre.....	22
I.6.1 Classification des différentes familles de tartrifuges.....	24
I.7 Mécanisme d'action contre le tartre.....	29
I.7.1 Inhibition de la germination.....	29
I.7.2 Inhibition de la croissance	29
I.8 Références	31
Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales	
II.1 Appareillage et principe.....	37
II.1.1 Cellule électrochimique.....	37
II.1.2 Electrode de référence et contre électrode.....	38
II.1.2.1 Préparation des substrats	38
II.1.2.1.1 Polissage mécanique.....	39
II.1.2.1.2 Prétraitement cathodique.....	39

II.2 Techniques expérimentales électrochimiques	39
II.2.1 Techniques stationnaires	39
II.2.2 Techniques transitoires.....	40
II.3 Techniques expérimentales chimiques	49
II.3.1 Précipitation contrôlée rapides (PCR).....	49
II.4 Méthodes d'analyse de surface	52
II.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	52
II.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)	53
II.4.3 Spectroscopie infrarouge	54
II.4.4 Microscope optique	54
II.5 Références	56

Chapitre III. Etude des eaux brutes

III.1 L'étude physico-chimique de l'eau de la conduite AIN-ZADA vers SETIF	59
III.1.1 Dosage de calcium (Ca^{++})	59
III.1.2 Mesure du titre hydrométrique total (TH).....	59
III.1.3 Dosage de magnésium (Mg^{++})	60
III.1.4 Dosage de potassium (K^+) et sodium (Na^+)	60
III.1.5 Dosage des chlorures (Cl^-)	60
III.1.6 Dosage des sulfates (SO_4^{2-})	61
III.1.7 Mesure de l'alcalinité (HCO_3^-)	61
III.2 L'étude de l'eau de forage de Bir Aissa	63
III.2.1 Etude physico-chimique.....	63
III.2.2 Etude électrochimique.....	65
III.2.3 Etude chimique.....	71
III.3 Conclusion	74
III.4 Références	76

Chapitre IV: Etude des inhibiteurs d'entartrage

IV.1 Précipitation du CaCO_3 en présence d'acide citrique et citrate de sodium	78
IV.1.1 Précipitation du carbonate de calcium en présence d'acide citrique	78
IV.1.2 Analyse par PCR.....	82

IV.1.3 Précipitation du carbonate de calcium en présence de citrate de sodium.....	84
IV.1.4 Précipitation du carbonate de calcium en présence du mélange acide citrique/ citrate de sodium.....	87
IV.1.5 Analyse de surface.....	92
IV.2 Précipitation du carbonate de calcium en présence d'acide glutamique.....	94
IV.2.1 Analyses chronoampérométriques.....	95
IV.2.2 Analyse par impedancemétrie.....	97
IV.2.3 Analyse par PCR.....	98
IV.2.4 Analyse de surface.....	100
IV.2.5 Mécanisme de l'inhibition.....	101
IV.2.6 Précipitation du carbonate de calcium en présence d'acide glutamique avec effet de temperature.....	102
IV.3 Précipitation du carbonate de calcium en présence d'extrait de Paronychia argentea.....	105
IV.3.1 Procédé d'extraction de la Paronychia Argentea.....	106
IV.3.2 Précipitation du carbonate de calcium en présence de PA.....	107
IV.4 Conclusion.....	113
IV.5 Références.....	114
Conclusion générale et perspectives.....	120

Introduction générale

Toutes les eaux contiennent des sels minéraux et des substances dissoutes ou en suspension. La dureté de l'eau a pour conséquence la formation, lorsque certaines conditions sont remplies, de précipités plus ou moins compacts et adhérents. En effet, lors d'une augmentation de la température, d'une élimination de CO_2 dissous, d'une augmentation de la concentration en certains sels dissous ou, plus généralement, d'une modification des équilibres chimiques, des matières dissoutes peuvent cristalliser. Une couche adhérente plus ou moins compacte et isolante est alors formée à la surface de la conduite d'eau. Ce dépôt connu sous le nom de tartre, engendre la baisse des échanges thermiques, la réduction du diamètre partiel ou total des conduites d'eau, le dysfonctionnement des installations domestiques et industrielles et les équipements, l'inhibition de la détergence et in fine des pertes financières importantes. Le tartre est constitué majoritairement de carbonate de calcium (CaCO_3). C'est seulement lorsque le précipité formé se fixe sur les parois, que l'on a coutume d'utiliser le terme entartrage. L'entartrage est un phénomène très complexe et met un temps long à se manifester.

L'entartrage a été souvent étudié comme étant un phénomène purement chimique. La formation d'un cristal de carbonate de calcium nécessite effectivement des conditions chimiques qui sont celles vues précédemment, mais si elles sont nécessaires elles ne sont pas pour autant suffisantes.

La formation de tartre (c'est à dire d'un précipité qui "s'accroche" aux parois) est un phénomène très complexe qui peut se subdiviser en deux phases : la germination ; Les conditions chimiques sont réunies, un cristal de carbonate de calcium se forme et le précipité se forme autour du cristal initiateur et la croissance ; c'est l'empilement des germes adsorbés qui forme des sites de croissance de CaCO_3 [1]. Le carbonate de calcium de part son abondance mais surtout pour ces différentes formes cristallographiques, a suscité beaucoup d'intérêt tant sur le plan pratique que théorique. Selon les nombreux travaux réalisés, le carbonate de calcium (CaCO_3) existe sous différentes formes (qui diffèrent par la disposition spatiale de leurs atomes): une forme amorphe (sans arrangement particulier des atomes) et cinq polymorphes, à savoir l'aragonite (système cristallin orthorhombique), la calcite (système rhomboédrique), la vaterite (système hexagonal) et les carbonates de calcium mono-hydratés (système rhomboédrique) et hexahydratés (système monoclinique) [2]. En conditions inorganiques, la calcite est la forme la plus stable à température et pression normales. En raison de cette grande stabilité, ce minéral se place alors parmi les minéraux les plus utilisés dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire, dans l'industrie de la céramique, du papier, des peintures et de la construction.

La formation de CaCO_3 dans les eaux naturelles dures constitue une préoccupation majeure pour les installations industrielles et domestiques et les équipements. Les dépôts de tartre indésirables causent de nombreux problèmes techniques aux lourdes conséquences sécuritaires et économiques, comme l'obstruction totale ou partielle des conduites qui cause la diminution de la vitesse d'écoulement et la réduction du transfert de chaleur. Par conséquent, il est primordial d'établir des méthodes appropriées pour étudier ce phénomène et trouver des moyens efficaces pour le combattre. Parmi les méthodes utilisées pour minimiser ou lutter contre ce phénomène, l'utilisation de certains produits permettant de bloquer la formation de tartre en empêchant la croissance du cristal : ces produits dits **tartrifuges** sont soit naturels : molécules organiques tels les tannins, acides humiques, l'acide citrique, ou encore l'acide glutamique, soit des produits chimiques : polyphosphates, phosphonates [3],... L'inhibiteur idéal serait un composé sous forme solide dont la solubilité serait très faible, mais largement suffisante pour assurer une inhibition totale de l'entartrage. Il pourrait ainsi être mis en contact directement avec l'eau à traiter sans que l'on ait à se soucier de sa concentration qui serait régulée automatiquement par sa solubilité. Les exigences environnementales imposent de nombreux défis dans le domaine du traitement des eaux. Ainsi, le concept de « chimie verte » a été proposé et l'utilisation des produits chimiques « écologiques » est devenue une nécessité. Il est donc d'une importance primordiale d'élaborer des inhibiteurs d'entartrage « verts » afin de combattre les phénomènes d'entartrage qui ont des conséquences désastreuses, voire catastrophiques [4].

L'étude menée dans le cadre de cette thèse a pour ambition de tester plusieurs inhibiteurs d'entartrage dans une eau extrêmement dure 102°F. Ce taux de dureté n'a jamais été étudié auparavant, par des méthodes électrochimiques, chimiques et optiques afin d'élaborer un élément chimique capable de diminuer ou stopper la formation de tartre sur les parois métalliques ou en solution.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres :

Dans le but de faciliter l'introduction à la lecture de la thèse, nous avons dédié son premier chapitre aux rappels des notions générales du phénomène d'entartrage à la description de l'entartrage, de ses paramètres ainsi qu'aux méthodes d'évaluation de l'entartrage dans les eaux. Il comporte aussi une classification de certains inhibiteurs d'entartrage connus à ce jour et un historique sur les récentes recherches consacrées à ce domaine.

Le deuxième chapitre, est consacré à la présentation des conditions et méthodes expérimentales utilisées. Nous décrivons les techniques électrochimiques mises en œuvre dans ce travail, à savoir : la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique. La technique chimique : la précipitation contrôlée rapide (PCR). Les techniques d'analyses physico-chimiques utilisées sont également présentées dans cette partie de la thèse. Il s'agit de la spectroscopie infrarouge (IR), de la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire (EDS), la diffraction des rayons X (DRX), et le microscope optique.

Le troisième chapitre, comporte une étude physicochimique de la conduite qui relie le barrage d'AIN ZADA à la ville de Sétif et une étude complète d'un forage de Bir Aissa pour déterminer son pouvoir entartant avec les méthodes électrochimiques (chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique) et la méthode de précipitation contrôlée rapide PCR. Enfin, une étude physique et optique de dépôt formé chimiquement et électrochimiquement a été effectuée IR, DRX et par MEB.

Le dernier chapitre sera divisé en trois parties consacrées à l'étude du pouvoir antitartre de trois inhibiteurs. La première partie comporte l'étude chimique, électrochimique et optique du mélange acide citrique et citrate de sodium contre la formation de CaCO_3 dans les eaux de Bir Aissa. La deuxième partie porte sur l'étude de l'acide glutamique dans les mêmes conditions et à différentes températures. Nous clôturons ce chapitre par l'étude d'un extrait de la plante *Paronychia Argentea* (PA) comme un inhibiteur vert contre la formation de calcaire dans les eaux de Bir Aissa ainsi que la détermination du pouvoir antioxydant de cette plante.

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

Références :

- [1] H. Elfil, H. Roques, Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon, *Desalination* 137 (2001) 177-186.
- [2] K. Dahl, B. Buchardt, Monohydrocalcite in the Arctic Ikka fjord, SW Greenland: first reported marine occurrence. *Journal of Sedimentary Research* 76 (2006) 460-471.
- [3] P. Leroy, Mécanisme de précipitation du carbonate de calcium, *tribune de l'eau* -N°573/1-Jan-Fév (1995), p31-46.
- [4] H.U.I. Franck, Research on Performance Evaluation and Anti-scaling Mechanism of Green Scale Inhibitors by Static and Dynamic Methods, Thèse de doctorat de l'Université Paris (2011).

Chapitre I. Entartrage et inhibiteurs d'entartrage

Ce chapitre est consacré à la description de l'entartrage, de ses paramètres ainsi qu'aux méthodes d'évaluation de l'entartrage dans les eaux. Il comporte aussi une classification de certains inhibiteurs d'entartrage connus à ce jour et un historique sur les récentes recherches consacrées à ce domaine.

Le calcaire dans l'eau naturelle dure constitue une préoccupation majeure pour les procédés industriels et les installations domestiques. Les dépôts de tartre indésirables causent de nombreux problèmes techniques aux lourdes conséquences sécuritaires et économiques, tels que:

- L'obstruction totale ou partielle des conduites menant à une diminution de la vitesse d'écoulement;
- La réduction du transfert de chaleur à cause du précipité de carbonate de calcium dont la conductivité est 15 à 30 fois moindre que l'acier ;
- Le colmatage des filtres.

Le cas des centrales nucléaires est fréquent dont l'énergie produite est souvent limitée par le tartre dans les tours de refroidissement. En Grande-Bretagne, les dépenses non productives liées à l'entartrage ont été estimées à 600 millions de livres par année [1]. Ces mêmes dépenses sont d'environ 1,5 milliards d'euros par année en France [2]. Par conséquent, il est important d'établir des méthodes appropriées pour étudier ce phénomène et trouver des moyens efficaces pour le combattre.

I.1 L'entartrage

L'entartrage est un phénomène qui apparaît lorsqu'une surface se trouve au contact d'une eau qualifiée d'incrustante, c'est à dire susceptible d'entraîner la formation d'un produit de très faible solubilité sous la forme d'un dépôt adhérent. Dans le cas des eaux naturelles, le composé susceptible de précipiter en premier est le carbonate de calcium [3].

I.2 Le tartre et le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est le composé le plus répandu (en termes de distribution géographique et d'abondance) dans les précipités minéraux d'origine biologique (organismes marins et géologiques) [4]. Il constitue un élément essentiel des roches sédimentaires [5] et un constituant majeur du tartre que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles selon:

- L'origine de l'eau;
- Les traitements qu'il a subi;

- La température;
- La nature et l'état de corrosion des tuyauteries.

On citera principalement CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et des sels de divers métaux [6]. Mais c'est toujours le carbonate de calcium qui précipite en premier, généralement sous la forme colloïdale, parce que sa solubilité est inférieure à celle des autres [7].

I.2.1 Les systèmes cristallins

Il existe trois variétés cristallographiques de carbonate de calcium [8] :

I.2.1.1 La calcite

Sur le plan thermodynamique, la calcite (figure I.1) est le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium, Elle se présente sous de nombreuses formes dans la nature. Sa maille élémentaire est rhomboédrique à face centrée, de sorte que si l'on considère le cristal perpendiculairement à son axe ternaire, il est constitué par l'empilement alternatif d'un plan d'ions Ca^{2+} et d'un plan d'ions carbonate, avec inversion de l'orientation de l'ion plan CO_3^{2-} d'un plan à l'autre. Selon les données de la littérature, la calcite peut présenter jusqu'à 700 formes de cristaux différents toujours dans le même système et aussi un certain nombre de macles (association intime de deux ou plusieurs cristaux selon des plans précis).



Figure I.1: *La calcite.*

I.2.1.2 L'aragonite

L'aragonite est orthorhombique pseudo-hexagonale et se présente en général sous forme d'aiguille (figure I.2). Elle est métastable à température ordinaire et se transforme en calcite à haute température.



Figure I.2: *L'aragonite.*

I.2.1.3 La vatérite

Contrairement à la calcite et à l'aragonite, il y a très peu d'occurrence de la vatérite dans des minéraux naturels [9]. En effet, exposée à l'eau, la vatérite est très instable et recristallise généralement sous forme de calcite. On en trouve toutefois dans les coquilles d'escargots [10]. Le faciès le plus courant est en lentille (figure I.3) ; mais on rencontre aussi des faciès en forme de " roses des sables " (figure I.4).



Figure I.3: *La vatérite « lentille ».*



Figure I.4: *La vatérite « rose des sables ».*

I.2.2 Solubilité dans l'eau

La forme cristalline stable à la température ordinaire est la calcite. La calcite est la moins soluble ($pK's = 8.35$), elle précipite à froid.

L'aragonite est plus soluble que la calcite ($pK's = 8.22$), elle précipite à chaud ($T > 60^{\circ}\text{C}$).

La forme vatérite est la plus instable des trois formes cristallographiques de CaCO_3 et rend son identification difficile. La solubilité du carbonate de calcium augmente avec la température (voir tableau I.1).

Tableau I.1: Solubilité dans l'eau des différentes variétés de carbonate de calcium, selon ROQUES [8].

Solubilité (mg.L ⁻¹)		
Forme cristalline	à 25°C	à 50°C
Calcite	14,43	15,04
Aragonite	15,28	16,17

Ceci pourrait sembler en contradiction avec le fait que l'entartrage est plus important à chaud qu'à froid. En réalité, ceci est dû à la diminution de la solubilité du CO₂ quand la température s'élève (tableau I.2).

Tableau I.2: Coefficient de Henry, pressions partielles et concentration de CO₂ dissous (dans une eau en équilibre avec l'atmosphère) à différentes températures.

Température (°C)	5	15	25	60
Coefficient de Henry (x103) (bar.mg ⁻¹ .L ⁻¹)	0,3640	0,7077	0,6835	1,4114
Pression partielle PCO ₂ (bars)	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Concentration en CO ₂ (mg.L ⁻¹)	0,82	0,59	0,44	0,21

Ce phénomène est lié d'après la réaction :



Au déplacement de l'équilibre calcocarbonique, on remarque que la solubilité du CO₂ diminue d'un facteur 4 quand on passe de 5 à 60°C. Ce résultat explique, qu'au contact avec l'atmosphère, l'eau soit plus entartrante à chaud qu'à froid.

I.2.3 Les équilibres chimiques

Les eaux naturelles contiennent en solution de nombreuses espèces chimiques à des concentrations très différentes selon leurs origines. On peut les classer en deux groupes selon [11] :

- Les éléments "fondamentaux"

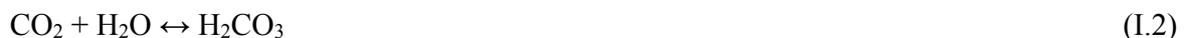
CO_2 libre, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , Ca^{2+} , qui participent aux équilibres carboniques et calcocarbonique.

- Les éléments "caractéristiques"

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

I.2.3.1 Les équilibres carboniques

Lorsque l'on dissout CO_2 dans l'eau on a l'équilibre suivant :



De constante: $k'_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = 10^{-1.5}$

A température ordinaire de sorte qu'il n'existe que 3% de dioxyde de carbone sous la forme H_2CO_3 .

Ce dernier a en solution, le comportement d'un diacide selon :



De constante : $K'_0 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$



De constante: $K_1 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$

Si on note: $[\text{CO}_2(\text{libre})] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2]$

On écrit l'équilibre:



Et on peut poser :
$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2 \text{ libre}]} = \frac{K'}{[1 + (\frac{1}{K'_0})]}$$

Pour alléger l'écriture dans la suite $\text{CO}_2 (\text{libre})$ sera noté $[\text{CO}_2]$. On a en outre l'autoprotolyse de l'eau :



De constante $K_i = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$. Toutefois, LEGRAND et POIRIER (Contrairement à la nomenclature internationale) désignent le produit ionique de l'eau par K_3 . Les constantes précédentes dépendent de la température de l'eau, de la force ionique de la solution, c'est à dire de la concentration et de la charge de tous les ions présents (fondamentaux et caractéristiques).

1.2.3.2 Les équilibres calcocarboniques

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



Cet équilibre, dit calcocarbonique, est régi par la loi d'action de masse, qui établit entre les concentrations des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} la relation suivante :

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K's \quad (\text{I.8})$$

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

Si le produit $[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}]$ est inférieur à K_s , il ne pourra pas y avoir précipitation.

Inversement pour avoir précipitation du carbonate de calcium, il est nécessaire d'avoir:

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

Généralement, dans un circuit d'eau, on peut écrire en tout point de ce circuit:

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

Où δ est le coefficient de sursaturation local de l'eau. En effet, trois cas peuvent se présenter en un point:

$\delta < 1$: l'eau est localement agressive.

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

$\delta > 1$: l'eau est thermodynamiquement susceptible de précipiter localement le CaCO_3 selon le processus de germination croissante citée auparavant.

Les germes de CaCO_3 peuvent avoir des évolutions variées:

- Le germe va croître et régresser puis redissoudre.
- Le germe va croître et évoluer vers un cristal. On va alors vers un phénomène de précipitation générateur de boues.
- Le germe va être produit au niveau d'une paroi métallique. On sera dans un processus d'entartrage, si la liaison avec la paroi est suffisamment forte.
- Le germe va rester en suspension dans l'eau et être entraîné par l'écoulement.

La solubilité de CaCO_3 dépend du pH. Elle est représentée sur la figure I.5.

On peut augmenter la solubilité de CaCO_3 par addition de gaz carbonique selon l'équilibre :



C'est ainsi que l'on explique que la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue quand la température s'élève du fait de dégagement du CO_2 (moins soluble à chaud) [7].

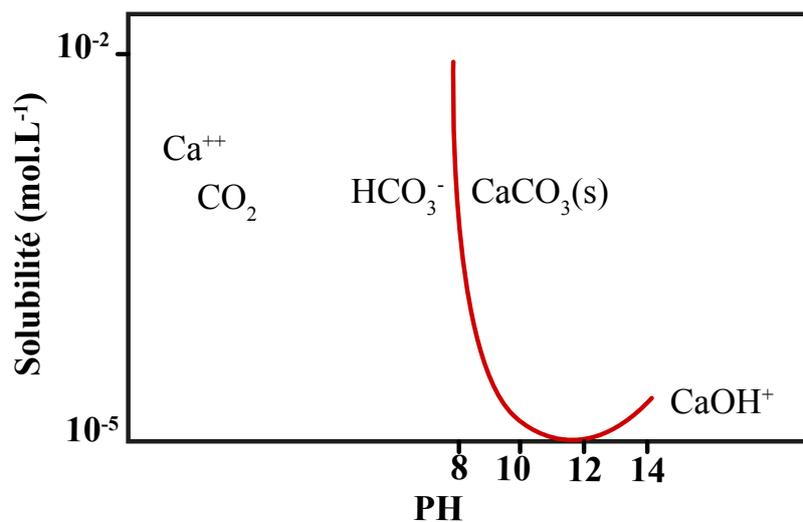


Figure I.5: Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH [12]

1.2.3.3 Titre hydrotimétrique (TH) et titre alcalimétrique complet (TAC)

a- Titre Hydrotimétrique : La dureté d'une eau, c'est à dire sa teneur en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} s'exprime par son titre hydrotimétrique ou (TH). Un degré français correspond à 10 mg.L^{-1} de carbonate de calcium dissous ou 4 mg.L^{-1} d'ions Ca^{2+} . La détermination du TH se fait par titrage complexométrique par l'EDTA (acide éthylène diamine tétracétique).

b- Le titre alcalimétrique complet : Le titre alcalimétrique simple (TA) et le titre alcalimétrique complet (TAC) sont définis par:

$$\text{TA} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (\text{I.10})$$

$$\text{TAC} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (\text{I.11})$$

La courbe de neutralisation par un acide fort du carbonate de calcium dissous (figure I.6) illustre le sens physique de TA et du TAC. La détermination du TAC se fait par titrage acide-base par l'acide chlorhydrique.

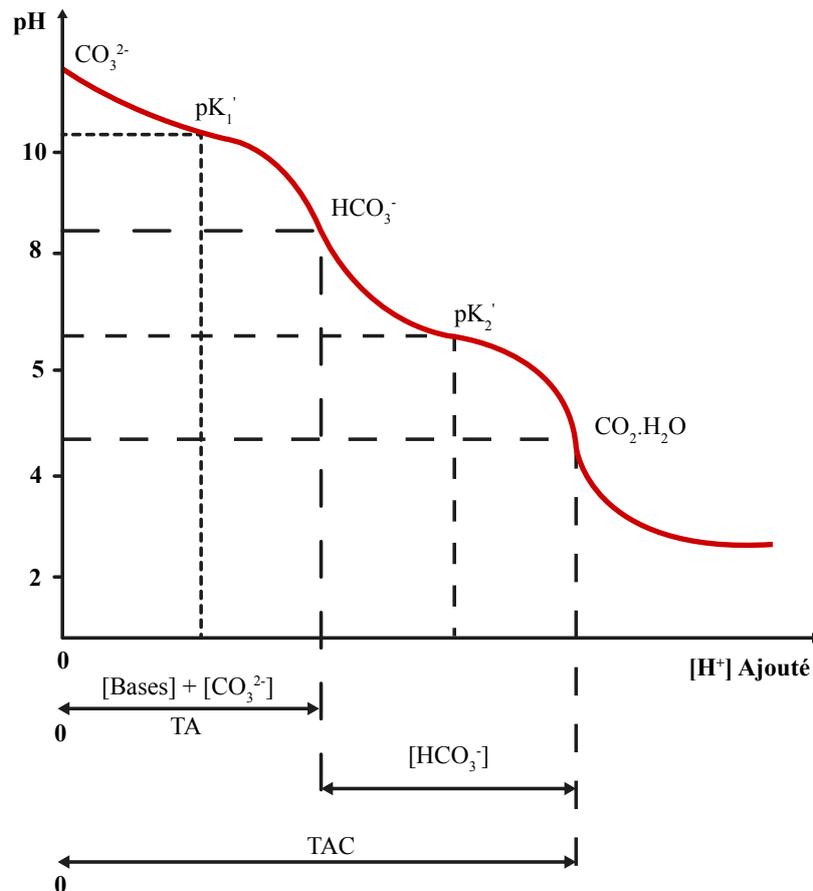


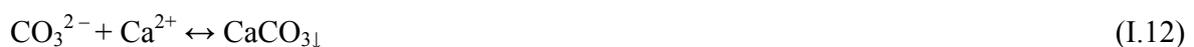
Figure I.6: Variation du pH au cours de la neutralisation des carbonates par un acide.

I.3 La formation de carbonate de calcium

La formation de tartre de carbonate de calcium comprend généralement deux étapes : la germination et la croissance [13,14].

I.3.1 Germination

La germination se présente comme l'apparition d'une phase solide dans une solution qui est initialement dépourvue de celle-ci. L'apparition des germes s'effectue selon la réaction chimique:



Lorsque la germination se produit dans l'eau et sans le contact avec une autre surface, la germination est réputée homogène. D'autre part, en contact avec un composé autre que CaCO_3 , ce qui constitue une surface solide, la germination est réputée hétérogène. Les germes colloïdales de carbonate de calcium apparaissent (en présence d'une eau suffisamment calcifiante (coefficient de saturation $\delta > 1$)) et la connexion d'une quantité importante d'impureté par l'interaction entre les germes de CaCO_3 et les parois métalliques.

Le germe se charge positivement avec un potentiel ζ lorsqu'il est transféré au voisinage d'une paroi métallique. Par conséquent, il peut ensuite être adsorbé sur la surface, qui en général, a un potentiel électrochimique négatif. Deux cas sont alors possibles:

- Le germe adhère fortement à la paroi et c'est l'amorce du tartre sur la paroi métallique.
- Le germe (d'une taille plus grande que dans le cas précédent) transféré dans le voisinage de la paroi métallique, est simplement attiré sans être vraiment absorbé. Dans ce cas, il peut être utilisé comme emplacement de croissance du carbonate de calcium, localement en excès (figure I.7).

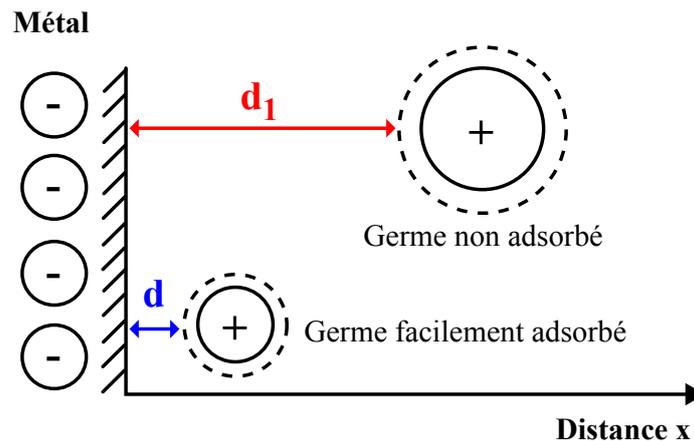


Figure I.7: Adsorption des germes de carbonate de calcium sur une paroi métallique.

Dans le cas des polymères et en raison de la réactivité nulle de leurs surfaces, seule l'attraction électrostatique est envisageable pour modifier localement les équilibres calcocarboniques.

I.3.2 Croissance

Les premiers germes adsorbés peuvent être utilisés comme sites de croissance de CaCO_3 aussi bien sur les parois métalliques que sur les parois isolantes contenant un polymère. Mais, après recouvrement de la surface totale, il n'y a pas de distinction à faire entre la paroi métallique et la paroi isolante. Ainsi, nous sommes en présence d'une couche de carbonate de calcium. Il pourrait être utilisé comme emplacement de croissance ou de continuer à piéger les germes de CaCO_3 par effet électrostatique. La croissance de la couche continue avec ce mécanisme.

I.4 Les paramètres d'entartrage

Il existe quelques paramètres qui contribuent à la précipitation des sels [15] :

- La présence de calcaire dans l'eau;
- La température de l'eau;
- Influence de la nature de la canalisation.

I.4.1 La présence de calcaire dans l'eau

La présence de sels de calcium et, dans une moindre mesure, de magnésium dans l'eau constitue le premier facteur qui contribue à donner le caractère entartrant de l'eau. Ainsi, plus la dureté de l'eau est élevée, plus il y a prédisposition au dépôt de calcaire (en fait, de carbonate

de calcium CaCO_3) sur les parois en contact avec l'eau. Toutefois, la présence de sels de calcium dans l'eau n'est pas à elle seule suffisante pour provoquer l'entartrage.

I.4.2 La température de l'eau

La réaction chimique qui provoque la précipitation du carbonate de calcium est largement favorisée par l'élévation de la température qui, en libérant du gaz carbonique, accélère la précipitation du tartre. Il n'y a pas ou très peu d'entartrage sur les canalisations d'eau froide. En revanche, les circuits d'eaux chaudes sanitaires représentent un terrain favorable à l'entartrage.

I.4.3 Influence de la nature de la canalisation

Dans le cas des eaux moyennement ou peu entartrante, le cuivre peut empêcher l'apparition des premières traces de tartre et bloquer ainsi le développement naturel du processus d'entartrage. Le cuivre a donc un avantage décisif sur les autres matériaux avec lesquels il y a toujours amorces d'entartrage.

Dans le cas des eaux très entartrantes, il y a aussi un avantage au cuivre mais d'un autre ordre. Le tartre déposé sur un tube de cuivre contient lui-même des traces de cuivre qui jouent leur rôle bactéricide vis-à-vis des eaux transportées par la canalisation. On sait que le tartre favorise le développement de certaines bactéries comme celles de la légionellose, mais si la canalisation est en cuivre, la présence de ces traces de cuivre dans le tartre va inhiber le risque de prolifération de ces micro-organismes.

I.5 Les méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau

Le pouvoir entartrant d'une eau dépend de ses caractéristiques physico-chimiques. Non seulement des concentrations des espèces chimiques qui participent aux équilibres calcocarboniques, mais aussi de la température, de la présence de colloïdes ou de matières organiques, de la conception et des conditions de fonctionnement des installations. Plusieurs méthodes ont été imaginées pour évaluer, à l'échelle du laboratoire, et dans un délai assez court, l'aptitude d'une eau entartrante.

Ces méthodes peuvent être divisées en deux catégories : la catégorie des méthodes électrochimiques et la catégorie des méthodes non-électrochimiques. La première catégorie est composée de plusieurs méthodes. Nous pouvons citer l'électrogravimétrie [16, 6] et la

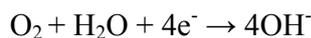
chronoampérométrie [17, 6,18] et la technique d'impédance électrochimique qui sont toutes basées sur la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau par une polarisation d'électrode métallique à un potentiel suffisamment négatif.

La deuxième catégorie englobe les méthodes non électrochimiques, nous pouvons énumérer la méthode de pH critique, la méthode thermique, une méthode à évaporation, la méthode LCGE, la méthode de précipitation contrôlée rapide PCR, la méthode d'entartrage sur polymère et la méthode sur tube en continu.

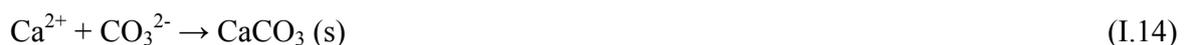
I.5.1 Les méthodes électrochimiques

I.5.1.1 Chronoampérométrie

Cette méthode a été proposée par Ledion [19]. Elle est basée sur la réduction électrochimique de l'oxygène dissous dans l'eau en polarisant une électrode métallique à un potentiel suffisamment négatif par:



La génération d'ions hydroxydes dans le voisinage de l'électrode peut augmenter le pH local de plusieurs unités et forcer ainsi le carbonate de calcium à précipiter dans une phase cristalline solide grâce à deux étapes:



La limitation de l'intensité du courant I_L , qui est proportionnelle au flux de mouvement de l'oxygène par convection diffusionnelle vers l'électrode, diminue alors la surface active qui est progressivement bloquée par la croissance de tartre. Enfin, I_L atteint une valeur proche de zéro lorsque la surface est totalement recouverte par la couche isolante de CaCO_3 .

Une courbe chronoampérométrique typique est montrée en figure I.8. Elle est caractérisée par une forme de chute de courant en fonction du temps dont la pente est en relation avec le taux de formation de tartre. Ledion définit le temps d'entartrage, t_e , comme l'intersection de la tangente au point de cette courbe d'inflexion et de l'axe du temps. Il donne une estimation grossière de la potentialité d'entartrage des eaux. Le courant résiduel I_{res} est lié à la morphologie de dépôt. Plus le dépôt de tartre est compact et isolant, plus le courant résiduel est faible.

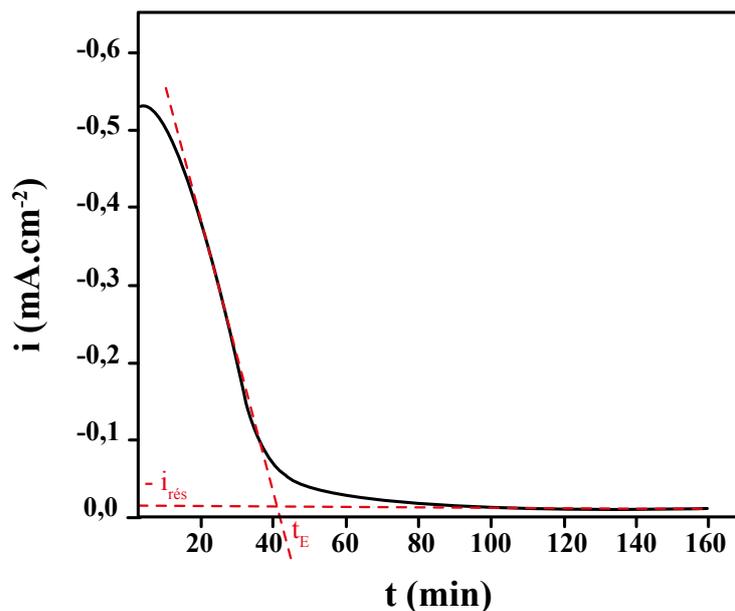


Figure I.8: Courbe type de la chronoampérométrie (CA)

La courbe de la figure I.8 peut être exploitée de façon à fournir des paramètres représentatifs de la précipitation du dépôt :

Le courant initial (I_0): qui est la valeur du courant de réduction de l'oxygène dissous à $t=0$, quand la surface de l'électrode est encore nue.

Le temps d'entartrage (t_e): grandeur qui correspond à la durée de la diminution du courant cathodique jusqu'à atteindre une stabilisation au courant résiduel I_{res} . Elle est donnée par l'intersection du prolongement de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses. Ce paramètre permet de comparer diverses solutions quant à leur pouvoir entartrant. Plus le temps d'entartrage est faible, plus grand sera le pouvoir entartrant de la solution [20].

I.5.1.2 Chronoélectrogravimétrie

Cette méthode combine la chronoampérométrie et la microbalance à quartz par laquelle il est possible de suivre en permanence les changements de masse extrêmement petits. Le changement de fréquence, Δf , est proportionnel à la masse de tartre déposé, Δm , sur la surface de l'électrode. La Figure I.9 montre une courbe de Chronoélectrogravimétrie qui présente trois étapes du processus de l'entartrage. T_n , le temps de nucléation correspondant à l'extrémité de la première étape, est défini par l'intersection de la partie linéaire et l'axe des temps; t_s , le temps

de d'entartrage correspondant à la fin de la phase intermédiaire, est défini par l'intersection de la partie linéaire et le plateau [16].

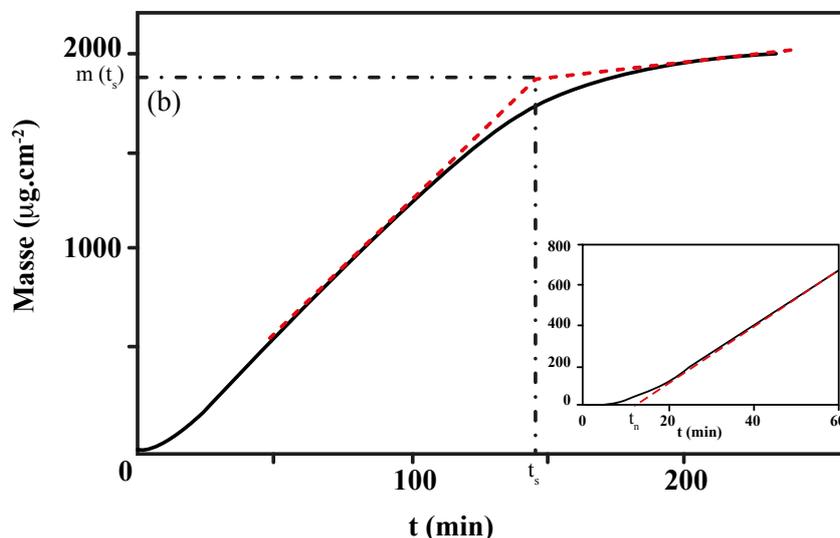


Figure I.9: Chronoélectrogravimétrie (variation de la masse CaCO_3 en fonction du temps) pour une eau naturelle (t_n : temps de nucléation, t_s : temps d'entartrage).

I.5.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance est l'une des méthodes les plus utilisées pour les caractérisations de surface sièges de réactions électrochimiques [21, 1, 22, 23, 24].

Elle consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale [25, 26], 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 -Cd apparaît 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.

La figure suivante présente un exemple de diagramme d'impédance présentant des systèmes électrochimiques simples [27]:

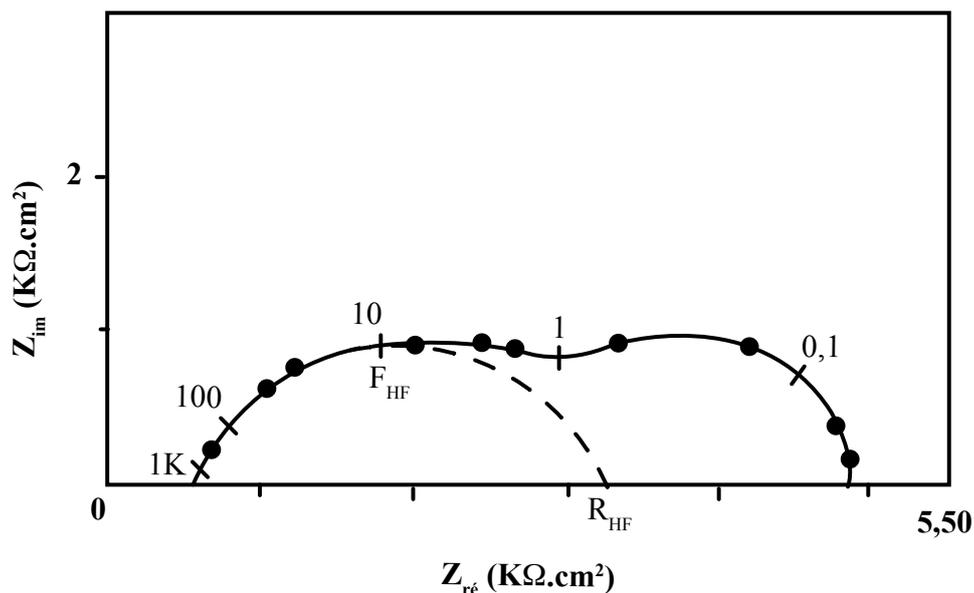


Figure I.10: Diagramme d'impédance électrochimique (R_{HF} : résistance haute fréquence; C_{HF} : capacité haute fréquence).

I.5.2 Les méthodes chimiques :

I.5.2.1 La méthode du pH critique

Proposé par Feitler [28], cette méthode est basée sur le fait qu'il existe un pH critique au-dessus duquel se produit l'entartrage. Autrement dit, lorsque le pH réel est supérieur au pH critique, se forme un précipité dans la solution, et le pH a subit une auto-réduction. En effet, les réactions suivantes sont impliquées dans la formation du calcaire:



I.5.2.2 La méthode thermique

Dans des situations réelles, les dépôts de tartre sont formés principalement par des effets thermiques. En fait, le chauffage de l'eau a pour conséquence que la solubilité du dioxyde de carbone diminue, le pH augmente et enfin le précipité de carbonate de calcium se forme.

Duffau a développé un détecteur de tartre, qui est basé sur la mesure de la température de la paroi d'un tube dans lequel l'eau d'essai circule. Le tube est chauffé par une résistance électrique entourée extérieurement. Quand les dépôts de calcaire se forment sur la paroi du tube, le transfert de chaleur vers l'eau ralentit et cela conduit à une augmentation de la température sur la paroi du tube [29].

I.5.2.3 La méthode d'évaporation

Cette méthode est basée sur l'évaluation du nombre de cristaux, présents dans des échantillons d'eau sursaturée (figure I.11). Après concentration dans un évaporateur rotatif à une pression de vide de 25 mbar, l'eau est recueillie dans un récipient en verre fermé et placé dans un four à une température de 20 ° C pendant une période de 24 heures, puis filtrée. Deux types d'analyses différentes sont successivement réalisés [30]:

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

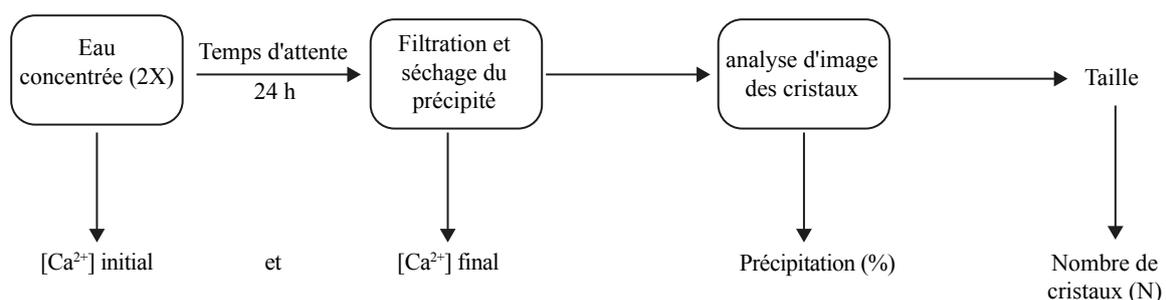


Figure I.11: Test de la potentialité d'entartrage par la méthode d'évaporation.

I.5.2.4 La méthode LCGE

Proposé par Roques et al [13], cette méthode vise la dissociation des différentes étapes de la cinétique pour isoler la plus limitante qui est souvent le transfert de masse à l'interface solide-liquide. L'installation expérimentale est représentée dans la figure I.12.

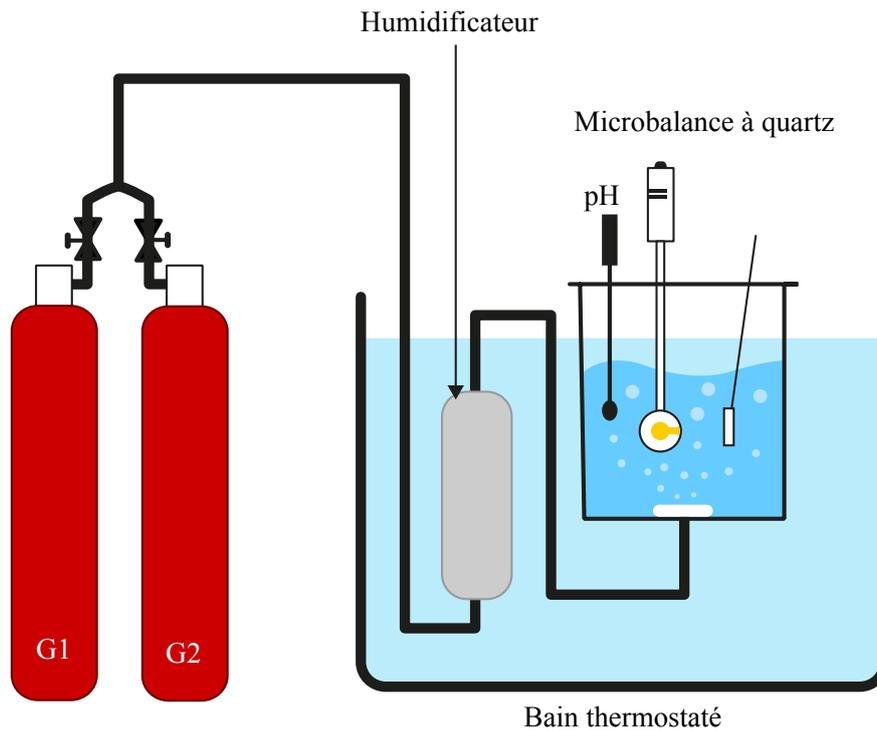


Figure I.12: Montage expérimental de la méthode LCGE.

I.5.2.5 La méthode de précipitation contrôlée rapide PCR

Cette méthode est proposée par Ledion et al [31], elle consiste à un dégazage du CO_2 de l'eau d'essai par une agitation modérée à l'aide d'un agitateur magnétique. De cette manière, la nucléation et la croissance de CaCO_3 sont lancées dans un phénomène d'entartrage naturel similaire. La capacité d'entartrage de l'eau est caractérisée par la prise de mesures de pH et de résistivité en fonction du temps.

I.5.2.6 La méthode d'entartrage sur polymère

En utilisant la même procédure de dégazage du CO_2 , Ledion et al [32], ont également proposé une méthode gravimétrique qui est basée sur la capture électrostatique du noyau de CaCO_3 sur une paroi isolante de polyéthylène. Le dispositif expérimental est décrit dans la figure I.13. L'échantillon est un tube de polyéthylène. Il est immergé dans un bûcher en acier inoxydable contenant de l'eau d'essai, qui est dégazé par agitation magnétique. Les échantillons d'essai et de référence sont nettoyés avant l'utilisation suivie par une pesée sur une balance précise à un dixième de milligramme. Après le test, les échantillons sont retirés du bûcher, séchés et ensuite stabilisés pendant une longue période dans le chambre d'équilibrage puis sont

pesés. Le gain de poids dû au dépôt est déterminé en tenant compte de la variation de poids de l'échantillon de référence.

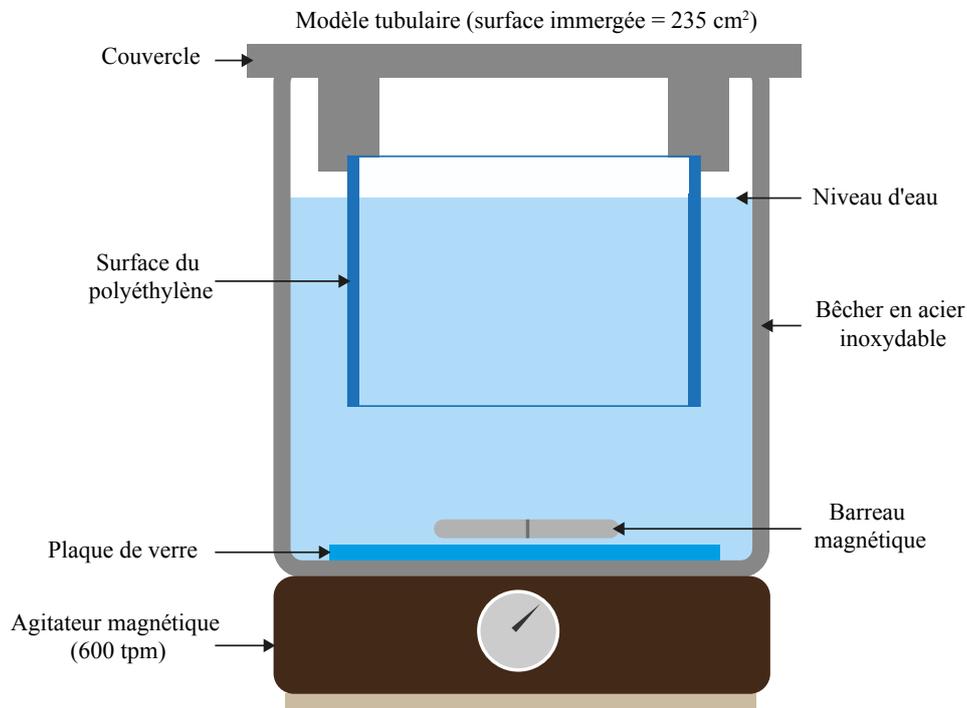


Figure I.13: *Dispositif expérimental de l'essai d'entartrage sur polymère.*

I.5.2.7 La méthode du test en continu sur tube

Pour simuler une réelle procédure d'entartrage dans les circuits d'eau chaude, Ledion et al [33]. ont conçu un système de test appelé « test en continu sur tube » qui est schématisé sur la figure I.14. Le tube est conçu de sorte que les eaux étudiées peuvent commencer à précipiter. Les tubes sont montés en série avec des joints en matière plastique et leurs positions sont changées tous les jours par permutation circulaire, pour compenser les éventuelles variations de concentration en ions cuivre susceptibles de modifier le potentiel de l'entartrage de l'eau à différents points dans le circuit.

La température de l'eau est contrôlée par un bain thermostatique à ± 0.1 , et le taux d'écoulement de sortie est maintenue à environ 35 L/h. Pour chaque série d'échantillons, les essais durent 30 jours, avec 8 heures d'exposition par jour, soit un total de 240 heures. Le tartre est évalué par la pesée sur une balance précise à un dixième de milligramme.

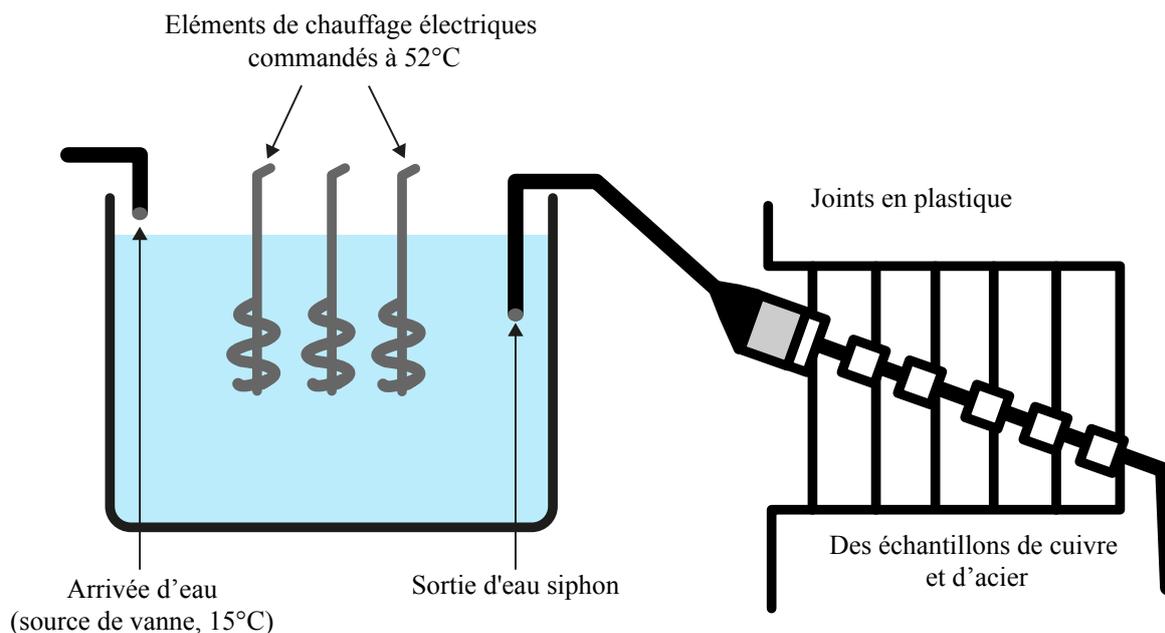


Figure I.14: Principe du test en continu sur tubes [34].

Toutes ces méthodes ont des avantages et des inconvénients, mais leur complémentarité est souvent utile quand nous sommes confrontés au problème réel d'entartrage.

On peut déclarer que les méthodes telles que les essais sur des polymères et sur des tubes ou la précipitation contrôlée rapide (PCR), laissent établir des conditions thermodynamiques où le tartre est formé avec un degré de sursaturation moins de 40. En d'autres termes, les conditions expérimentales de ces trois méthodes mènent à un vrai phénomène d'entartrage. Ainsi, l'étude de divers traitements antitartres proposés devient possible.

I.6 Les inhibiteurs de tartre

Face aux problèmes de formation des dépôts de tartre, plusieurs méthodes chimiques fondées sur l'emploi des inhibiteurs d'entartrage ont largement fait preuve de leur efficacité [19, 35, 36].

Admettant l'apparition des cristaux comme fatale, ce traitement s'attaque directement au temps et au type de germination. A ce effet, on utilise des produits qui retardent l'apparition des germes (temps de germination plus long que le temps de séjour de l'eau dans le circuit), et

favorisent la formation des cristaux peu adhérents (germination homogène) et /ou qui diminuent la vitesse de croissance des cristaux [37].

On appelle « tartrifuges », les substances qui présentent une ou plusieurs de ces propriétés.

L'effet tartrifuge est connu depuis longtemps. Aussi, la recherche de nouveaux tartrifuges et leur mise au point reste encore une démarche marquée d'un certain empirisme. Pour cette raison, il est important de bien préciser les conditions de test dans lesquelles l'efficacité d'un tartrifuge peut être appréciée.

Historiquement, la recherche d'inhibiteurs a commencé à partir du polymère naturel. Depuis le siècle dernier (dès la fin des années 60 début des années 70), la technique d'inhibition de l'eau de refroidissement a été rapidement développée avec l'émergence de l'acide polyacrylique et l'acide poly-maléique, favorisant le développement d'une série de binaire et des copolymères synthétiques. À la fin des années 70, des polymères contenant du phosphore ont été développés avec des propriétés d'inhibition contre le tartre et la corrosion. Dans les années 80, le développement d'un polymère contenant un groupement d'acide sulfonique révolutionne la science. L'apogée du développement de la chimie verte des années 80 et 90 a favorisé le développement de plusieurs inhibiteurs de polymères respectueux de l'environnement. Durant ce siècle et avec la profonde et large propagation de la chimie verte, les inhibiteurs de corrosion verts respectueux de l'environnement qui sont non-phosphoriques et biodégradables deviennent la direction principale de recherche du traitement des eaux industrielles.

Autres fois, Les inhibiteurs utilisés dans le développement industriel, sont composés de produits inorganiques. En effet le polyphosphate inorganique, tel que le tripolyphosphate de sodium, l'hexamétaphosphate de sodium, peut inhiber la formation de tartre. L'inconvénient du polyphosphate inorganique est qu'il s'hydrolyse facilement en orthophosphate. L'utilisation abusive de cet inhibiteur conduit à la formation du tartre $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ qui est plus difficile à traiter et accélère en même temps la phosphorylation de l'eau.

Après les années 1960, la recherche d'inhibiteurs se concentre sur les inhibiteurs de corrosion de l'acide phosphorique organique et les inhibiteurs copolymères. L'acide phosphorique organique (l'acide polyacrylique, l'acide poly-maléique) présente une bonne résistance à la température élevée de l'eau, une bonne stabilité chimique et une forte alcalinité.

Les propriétés de l'acide phosphorique organique rendent cet inhibiteur difficile à hydrolyser comparativement aux inhibiteurs poly-phosphates inorganiques et lui donnent d'excellentes performances d'inhibition du CaCO_3 [38].

I.6.1 Classification des différentes familles de tartrifuges

La grande famille des tartrifuges s'agrandit tous les jours, ce qui ne nous permet pas de donner une liste exhaustive de tous les produits qui ont été proposés.

Toutefois, la plupart de ces produits peuvent se regrouper en famille ayant un groupement ou une architecture commune qui est à la base des propriétés tartrifuges. En nous limitant aux plus classiques et aux plus utilisés, cette classification est représentée selon la figure I.15.

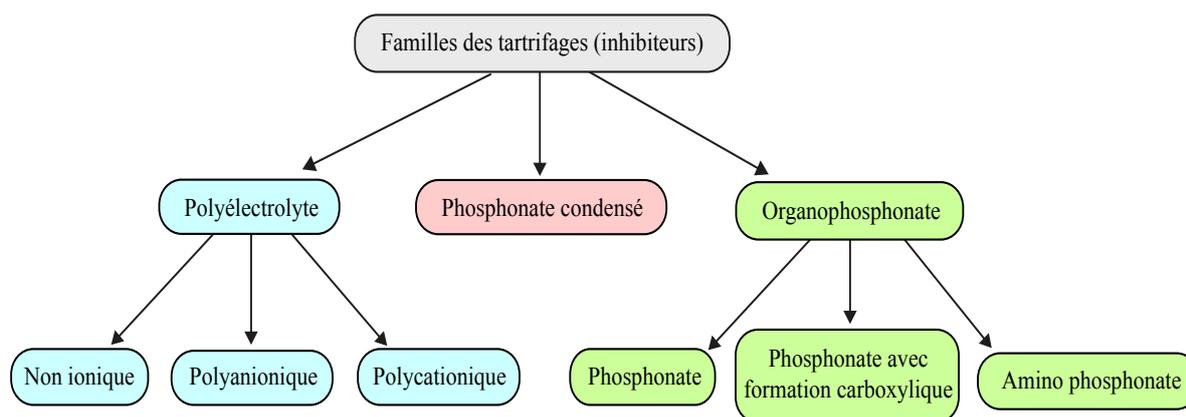
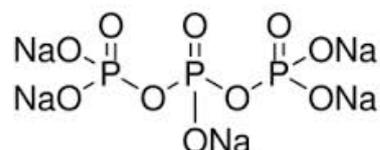


Figure I.15: Classification des différentes familles de tartrifuges

I.6.1.1 Les phosphates condensés

Ces produits dont les propriétés sont connues depuis longtemps et qui sont très utilisés en Europe, particulièrement dans la formulation des poudres à laver, s'hydrolysent facilement au dessus de 70°C et donnent des orthophosphate (PO_4^{3-}) qui, une fois rejetés dans le milieu naturel sont considérés comme étant les principaux responsables des phénomènes d'eutrophisation des milieux aquatiques. Vers la fin des années 60, ces produits ont été remplacés par les organophosphonates.

Le tripolyphosphate de sodium est le plus utilisé. Sa formule développée est donnée comme suit:

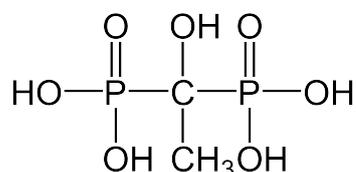


I.6.1.2 les organophosphonates

Ils sont caractérisés par un ou plusieurs groupements $\begin{array}{c} \text{OH} \\ / \\ \text{P} = \text{O} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ associés à un radical organique. Les plus utilisés sont:

- a- Les phosphonates [39, 40]:** Ces composés présentent un avantage sur les polyphosphates car la liaison C-P de 1,87 Å de longueur résiste à l'hydrolyse plus que la liaison P-O de 1,5 Å de longueur et ils sont facilement biodégradables. D'autre part, ils ont une meilleure stabilité en présence du chlore. Le produit le plus connu est:

L'acide hydroxy-léthylidenediphosphonique-1, 1 (HEDP) de formule développée:



- b- Les phosphonates avec fonction carboxylique:** Comme leur nom l'indique, ils sont composés de deux groupements fonctionnels: $-\text{PO}_3\text{H}_2$ et $-\text{COOH}$. Ces acides ont une résistance remarquable à l'hydrolyse à chaud en présence ou non de bactéricides/oxydants [39].
- c- Les amino-phosphonates:** Ces composés ont à la fois un groupement $-\text{PO}_3\text{H}_2$ et un groupement azoté [39].

I.6.1.3 Les polyélectrolytes

Un certain nombre de macromolécules ont des propriétés tartrifuges. On peut distinguer:

- a- **les polycationiques:** les plus utilisés correspondent à des composés à ammonium quaternaire. Par exemple: les polyéthylèneimines. Ils sont relativement peu utilisés car leur efficacité est faible [40].
- b- **les polyanioniques:** sont des polyacides carboxyliques ou sulfoniques [40, 39]. Citons les polyariliques, les polymétacryliques, les polyvinysulfoniques, , etc. [41-43].
- c- **les non ioniques:** ils ont en général une efficacité moindre que les anioniques mais très supérieure aux cationiques. Par exemple: les polyacrylamides [40].

I.6.1.4 Travaux supplémentaires

Plusieurs types d'inhibiteurs d'entartrage, qu'ils soient minéraux ou organiques, ont prouvé leur efficacité et sont déjà commercialisés.

L'effet inhibiteur d'entartrage d'ions métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+}) se traduit par la formation de carbonates mixtes de calcium et de cuivre $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ et les carbonates de zinc et de calcium $\text{Zn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$. Le mécanisme de l'inhibition repose sur l'énergie de déshydratation des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} qui est plus importante que celle des ions Ca^{2+} . Ceci permet de bloquer la croissance des germes formés [44, 31, 45, 46]. A leur tour, les ions métalliques du fer jouent un rôle important dans l'inhibition de l'entartrage [47-50].

Le tripolyphosphate de sodium s'adsorbe facilement sur les germes cristallins à cause de leurs dimensions qui sont proches de celles des structures de ces germes. Dans la maille de calcite, les atomes de calcium sont à une distance de 4,96 Å les uns des autres, alors que dans les polyphosphates, la distance entre les atomes de phosphore est de 4,99Å [51, 15, 36, 52].

Les phosphonates ont largement montré leur efficacité vis-à-vis du carbonate de calcium [53] et vis-à-vis du sulfate de baryum [54]. Le tableau donne, pour une eau carboniquement pure à 30°F, la concentration efficace exprimée en mg.L^{-1} et en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ des phosphonates de la série Dequest (Monsanto) qui empêchent le dépôt de carbonate de calcium dans les conditions de la chronoélectrogravimétrie.

Tableau I.3: Concentrations efficaces exprimées en mg.L⁻¹ et µmol.L⁻¹ des phosphonates de la série Dequest (Monsanto) inhibant l'entartrage d'une eau à 30°F [55].

Phosphonate	2000	2006	2010	2016	2041
Concentration efficace (mg.L ⁻¹)	0,8	1,48	0,2	0,25	0,7
Concentration efficace (µmol.L ⁻¹)	-	1.33	-	0.62	-

Le plus efficace est l'acide hydroxy-léthylidenediphosphonique-1,1(HEDP), il est actif à la concentration de 0,62 µmol.L⁻¹ (0,2 mg.L) [55]. Une concentration de 9,1.10⁻⁸ M de HEDP est suffisante pour empêcher complètement la croissance cristalline du carbonate de calcium pour plus de 100 heures [56].

R. Rosset et S. Douville [57] ont montré que de très faibles concentrations d'inhibiteurs de type phosphonates organiques ou polycarboxylates inhibaient la précipitation de carbonate de calcium dans les eaux de forage d'EL Hamma. Les concentrations efficaces de ces inhibiteurs sont de l'ordre de 1,1 jusqu'à 1,5 mg/L.

A signaler qu'en utilisant la méthode chronoélectrogravimétrique, Loic Vergniol [58] a constaté que l'ajout de 5 ppm de HEDP commercialisé par la série Dequest (Monsanto), modifie totalement les cinétiques et inhibe complètement les dépôts sur une électrode en or.

M.M. Reddy et G.H. Nancollas ont remarqué avec le critère de la croissance cristalline que HEDP est le meilleur parmi une gamme de phosphonates étudiée, pour des concentrations en produits purs de 0,5 ppm [42].

Le même résultat a été obtenu par Shiliang. He et Amy T.Kan [59] lorsqu'ils ont comparé une gamme de phosphonates en tant qu'inhibiteurs de tartre.

L'ajout de 0,5 à 0,6 ppm de l'acide amino triméthylènediphosphonique "ATMP " inhibe l'incrustation du carbonate de calcium dans les conditions de chronoampérométrie [60].

Un certain nombre de substances organiques d'origine naturelle ont un pouvoir tartrifuge reconnu : c'est le cas des métabolites d'algues planctoniques [61] et des matières humiques [62].

Ghizellaoui et al. ont étudié l'effet de température et l'effet de concentration des inhibiteurs NaOH, K₃PO₄ [63], ainsi que l'effet des inhibiteurs CaOH, Na₂CO₃ et KH₂PO₄ sur l'eau de forage Fourchi [64].

Guillaume Gauthier et al. ont appliqué la méthode PCR pour étudier les propriétés entartrante de l'eau de la Seine et l'efficacité de l'acide humique comme inhibiteur de tartre [65].

Abd-El-Khalek et al. ont étudié les propriétés antitartre du hexamétaphosphate de sodium (SHMP) en utilisant des méthodes électrochimiques ainsi qu'une comparaison entre SHMP et polyacrylique (PPA). Cette étude a montré que le SHMP est plus efficace contre la formation du tartre que PPA [66]. Ils ont également étudié les propriétés antitartre de l'extrait de feuilles de palmes par chronoampérométrie, impedancemétrie et par microscope optique, les résultats ont montré que cet extrait peut être considéré comme un inhibiteur de précipitation de CaCO₃ avec une concentration de 75ppm sur une eau salée [67].

Z. Belarbi et al, ont développé un inhibiteur vert « l'extrait aqueux de *Paronychia argentea* PA» pour la réduction de la formation de CaCO₃ sur les surfaces métalliques. Ils ont testé l'extrait PA à différentes températures et avec l'ajout de plusieurs biocides. Les résultats ont conclu que 70 ppm est nécessaire pour inhiber complètement le tartre à 20°C et 45°C, cependant son efficacité diminue à 60°C [68].

Y. Gao et al, ont synthétisé le dérivé de l'acide polyaspartique (PASP-SEA-ASP) qui a montré d'excellentes propriétés d'antitartre dans les eaux de mers, avec un taux d'inhibition de 100% pour le dosage de 14mg/L. cette étude démontre le potentiel de PASP-SEA-ASP pour l'inhibition de tartre et de la corrosion dans les installations domestiques et industrielles qui utilise l'eau de mer [69].

R. Tourir et al, ont basé leur étude sur le mécanisme d'action du gluconate de sodium sur l'acier ordinaire. Ils ont évalué l'effet de temperature sur le taux d'inhibition du gluconate de sodium qui devient plus important avec l'augmentation de la température, ce qui a été expliqué par la formation d'un complexe stable GS-Ca²⁺ [70].

I.7 Mécanisme d'action contre le tartre

Les antitartres qui empêchent la précipitation pour des doses bien inférieures à la valeur stœchiométrique nécessaire à la séquestration ou à la chélation sont appelés « inhibiteurs à effet de seuil » [37, 40]. Ces produits sont capables d'inhiber les dépôts en agissant sur:

- la période de germination;
- la période de croissance;
- la période de germination et de croissance.

I.7.1 Inhibition de la germination

La germination peut être inhibée, ou au moins retardée, si la réaction élémentaire résultant de l'association des ions calcium et des ions carbonates est elle-même inhibée.

D'après les recherches en cours, il s'agit de composés métabolisés par certains micro-organismes des eaux. Ces composés constituent une partie de ce que l'on nomme « les matières organiques » de l'eau sans que l'on connaisse avec précision leur composition. Ils sont parfois confondus avec les acides humiques qu'ils accompagnent, bien que ceux-ci ne présentent en fait qu'un pouvoir inhibiteur très faible voir nul. Ces composés peuvent retarder la germination de carbonate de calcium mais n'en modifient pas la croissance. Leur présence peut être mise en évidence par des essais d'électrodéposition tels que ceux mis au point par Lédion [18]. Ils tendent à accroître le temps d'entartrage sans modifier la qualité de la couche de carbonate de calcium formée sur la surface de l'électrode de travail et sans en modifier l'adhérence [37, 71, 61].

I.7.2 Inhibition de la croissance

L'inhibition de la croissance a été largement étudiée dans le cas de l'addition à l'eau de composés tels que les polyphosphates [52, 15, 36] ou certains composés organophosphorés [57, 59]. Ces composés présentent une grande affinité pour le carbonate de calcium solide sur la surface où ils s'adsorbent. Cette adsorption entraîne une modification des propriétés de surface du solide et particulièrement un changement de la charge électrique initialement positive qui devient négative [37].

Dans ce cas, la germination du carbonate est toujours possible mais dès leur apparition, les germes sont inhibés et ne peuvent plus accroître. Dans le cas d'un test d'électrodéposition,

l'effet de ces composés se manifeste par une légère augmentation du temps d'entartrage, accompagnée d'un accroissement important du courant résiduel. Cette intensité résiduelle tend d'ailleurs vers l'intensité initiale lorsque la concentration en inhibiteur devient suffisante.

I.8 Références

- [01] C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 81(1997) 207-1218.
- [02] R. Rosset, Les procédés physiques antitartre: mythe ou réalité? *L'actualité chimique*, (1992) 1-2: 125-148.
- [03] R. Rosset, Les méthodologies d'étude des procédés antitartre, *TSM N° 11*, Novembre (1993) 563-569.
- [04] C. Günther, A. Becker, G. Wolf, M. Epple, In-vitro synthesis and structural characterization of amorphous calcium carbonate, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631(2005) 2830-2835.
- [05] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, Ed. Masson, Tome IV, Paris. 1958.
- [06] M. Zidoune, Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI (1996) 160.
- [07] E. Dugniolle, Le problème général calcaire dans les tuyauteries, *Tribune de l'eau*, 567 (1994) 6-8.
- [08] H. Roques, *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux*, Vol I, Techniques et documentation LAVOISIER, Paris (1990) 519.
- [09] S. Grasby, Naturally precipitating vaterite ($\mu\text{-CaCO}_3$) spheres: unusual carbonates formed in an extreme environment, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 67 (2003) 1659-1666.
- [10] H.Y. Ma, I. S. Lee, Characterization of vaterite in low quality fresh water-cultured pearls, *Mater. Sci. Eng.* 26 (2006) 721-723.
- [11] L. Legrand, G. Poirier, P. Leroy, *Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles Eyrolles*, Paris, (1981) 176.
- [12] G. Poindessous, Etude de la germination croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique. Influence de la teneur en oxygène et du transport de matière, Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI, *Electrochimie* (1998) 279.
- [13] H. Elfil, H. Roques, Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon, *Desalination* 137 (2001) 177-186.
- [14] S. Ghizellaoui, M. Euvrara, J. Lédion, A. Chibani, Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes, *Desalination* 206 (2007) 185-197.
- [15] R. Rosset, F. Nguyen, K. Walha, M. Ben Amor, A. Daoud ; L'entartrage par les eaux géothermales du Sud – Tunisien, 11(1996) 67 – 73.

- [16] A. Khalil, P. Sassi, C. Colin, C. Meignen, C. Garnier, C. Gabrielli, M. Keddad, R. Rosset, Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz C. R. Acad. Sci. Paris, 314 (1992) 145-149.
- [17] W. Lin, Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et de sa modification par un procédé électrolytique, Thèse de Doctorat, Paris VI, 1(1991) 139.
- [18] J. Lédion, P. Leroy, J-P. Labbe, Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré, TSM L'eau, (1985) 323 -328.
- [19] W. Lin, C. Colin, R. Rosset, Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage, TSM-L'eau 12 (1990) 613-620.
- [20] H. Teghidet, Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite, Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Bejaia (2012) 21.
- [21] C. Deslouis, C. Gabrielli, M. Keddad, A. Khalil, R. Rosset, B. Tribollet, M. Zidoune, Impedance techniques at partially blocked electrodes by scale deposition, Electrochim. Acta. 42 (1997) 1219-1233.
- [22] C. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, P. Refait, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3-Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II), Electrochim. Acta. 48 (2003) 1645-1654.
- [23] C. Deslouis, A. Doncescu, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, B. Tribollet, Kinetics and characterization of calcareous deposit under cathodic protection in natural sea water, Material Science Forum. 289-292 (1998) 1163-1180.
- [24] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques: 2-Deposit of Mg(OH)₂ without CaCO₃, Electrochim. Acta. 45 (2000) 1837-1845.
- [25] M. Keddad, Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique du fer par analyse de l'impédance Faradique, Thèse d'état, Paris, France 1968.
- [26] C. Gabrielli, 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.

- [27] K. Rahmouni, Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine: étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce, Thèse de doctorat, université de Paris VI (France) et université Ibn Tofail de Kenitra (Maroc). 2005.
- [28] H. Feitler, The scale meter: a new method for determining the critical pH of scaling, *Mater. Prot. Proform.* 11 (1972) 31-35.
- [29] R. Rosset, M. Zidoune, C. Gabrielli, M. Keddou, G. Maurin, H. Perrot, Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique au moyen d'une sonde thermique. *C. R. Acad. Sci. Paris* 322 (1996) 335-341.
- [30] M. Euvrard, J. Lédion, P. Leroy, Effects and consequences of electric treatment in preventing scaling in drinking water systems, *J. Water SRT-Aqua.* 46 (1997) 71-83.
- [31] J. Lédion, B. François, J. Vienne. Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par Précipitation Contrôlée Rapide, *J. Eur. Hydrol.* 28 (1998) 15-35.
- [32] J. Lédion, Y. Gueugnon, C. Ribal, P. Combaz, J. Verdu, L'entartrage des Matières Plastiques, *TSM l'Eau* 7-8 (1993) 355-360.
- [33] F. Hui, J. Yang, J. Lédion, Evaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur des tubes témoins, *J. Eur. Hydrol.* 34 (2003) 221-234.
- [34] F. Hui, J. Lédion, méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau, *Journal Européen d'Hydrologie T.* 33 Fasc. 1. 2002.
- [35] R. Rosset, P. Sok, G. Poindessous, M. Ben Amor, K. Welha, Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du sud Tunisien par impedancemétrie, *C. R. Acad. Sci, T 1, Série II, Paris,* (1998) 751-759.
- [36] M.M Tlili, H. Elfil, M. Ben Amor, L'inhibition chimique de l'entartrage, *Cahiers de l'association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé,* 6 (2001) 29-39.
- [37] P. Leroy, mécanisme de précipitation du carbonate de calcium, *Tribune de l'eau* 573 (1995) 31-46.
- [38] D. Lui, Research on performances evaluation and anti-scaling mechanism of green scale inhibitors by static and dynamic methods, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieur d'Arts et Métiers, Paris (2011) 19-20.
- [39] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, comité des techniciens, circuits eau de mer, traitement et matériaux, éditions tech, Paris 71-95 (1993) 99-195.

- [40] H. Roques, fondements théoriques du traitement chimique des eaux, Volume 1, Edition lavoisier TEC et DOC (1989) 217-508.
- [41] C. Geffroy, J. Persello, A. Foissy, B. Cabane, F.Tournilhac, The frontier between adsorption and precipitation of polyacrylic acid on calcium carbonate, *Revue de l'institut française du pétrole* vol. 52 (1997) 183-190.
- [42] Guofeng, N. Yao, L. A. Aksay, J. T.Groves, Biomimetic synthesis of macroscopic-scale calcium carbonate thin films, Evidence for a multistep assembly process, *J. Am. Chem.Soc.* 120 (1998) 11977-11985.
- [43] S. Boggavarapu, J. Chang, P. Calvert, *Materials Science and engeneering C* 11. (2000)47-49.
- [44] S. Ghizellaoui, J. Lédion, A. Chibani, Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré, *Desalination* 166, (2004)315-327.
- [45] E. Urion, G. Lejeune, Le rôle du zinc dans l'inhibition de l'entartrage, *Revue de l'Eau*, (1950) 23-28.
- [46] P.P. Coetzee, M. Yacoby, S. Howell, S. Mubenza, Scale reduction and scale modification effects induced by Zn and other metal species in physical water treatment, *Water SA*, 24 (1998) 77-84.
- [48] [48] R. W. Peters, J. D.Stevens, Effect of iron as a trace impurity on the water softening process, *A.I.C.H.E Sympos. Ser.* 78 (1982) 46-67.
- [48] J. L. Katz, I. K. Parsiegla, Calcite growth inhibition by ferrous and ferric ions, *Mineral scale formation and inhibition* , Edited by Zahid Amjad, Plenum Press, New York, (1995) 11-21.
- [49] J.L. Katz, M.R. Reick, R.E. Herzog, K.I. Parsiegla, Calcite growth inhibition by iron, *langmiur.* 9 (1993) 1423-1430.
- [50] Pernot, Euvard, Simo, Effet of iron and manganese on the scaling potentiality of water, *J.Water SRT-Aqua*, 47 (1998) 21-29.
- [51] F. Ismail, N. Bouhaine, D. Mohammedi, B. Talhi, Inhibiteur d'entartrage par l'eau de mer, Edition université de Annaba, *Synthèse* 18 (1997) 1-8.
- [52] K. Walha, M. Ben Amor, R. Rosset, la lutte contre l'entartrage des eaux du forage d'El Mansoura, *Journal de la société chimique de Tunisie*, 4 (1998) 275-287.

- [53] M. Bousmene, Contribution à la chimie des solutions et à l'électrochimie de l'entartrage et de la corrosion des aciers, Thèse de doctorat, Université Pierre et marie Curie.2002.
- [54] N. Messaoudane, Etude de la formation et de l'inhibition des dépôts de sulfate de baryum dans les champs pétroliers, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 1990.
- [55] R. Rosset, D. Mercier, S. Douville, La mesure du pouvoir entartant des eaux par méthodes électrochimiques et les procédés antitartre, Ann. Fasl. Exp. Chim, 90 (1997) 41-65.
- [56] G. Nancollas, Kzmiereczak, E. Schuttringer, A controlled composition study of calcium carbonate crystal growth: the influence of scale inhibitors, Corrosion (1981) 76-81.
- [57] R. Rosset, S. Douville, M. Ben Amor, K. Welha, L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud-Tunisien, Rev. Sci.Eau 12/4 (1999) 753-764.
- [58] L. Vergniol, Action contre l'entartrage et la corrosion d'un phosphonate HEDP, rapport de stage, p.1-91.
- [59] He. Shiliang, T.Amy, M. B.Thompson, Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 to 90°C, Appl. Geochem.14 (1999) 17-25.
- [60] M.Zidoune, A. Khalil, P. Sakaya, C. Colin, R.Rosset, Mise en évidence de l'effet anti-incrustant de l'acide aminotri-(méthylène phosphonique) par chronoampérométrie et chronoélectrogravimétrie, C.R.Aca, Sci. Paris, 315 (1992) 795-799.
- [61] J. Ladel, P. Leroy, Mise en évidence de l'effet inhibiteur de métabolites d'algues planctoniques sur la précipitation du carbonate de calcium dans les eaux naturelles d'origine superficielle, J. Eur. Hydrol. 28 (1997) 69-86.
- [62] J.R.Bailly, N. Couffin, A. Lebugle, M. Domingueza, J.C. Revel, H. Roque, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, Tribune de l'eau 592 (1998) 3-36.
- [63] R. Menzri, S. Ghizellaoui, Chronoamperometry study of the Inhibition of groundwater scaling deposits in Fourchi, Energy Procedia 18 (2012) 1523 – 1532.
- [64] K. Labiod, S. Ghizelloui, Contribution to the Inhibitors Methods Study of the Scaling: Chemical, Electrochemical Processes in the Presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 and KH_2PO_4 , Energy Procedia 18 (2012) 1541 – 1556.

- [65] G. Gauthier, Y. Chao, O. Horner, O. Alos-Ramos, F. Hui, J. Lédion, H. Perrot, Application of the fast controlled precipitation method to assess the scale-forming ability of raw river waters, *Desalination* 299 (2012) 89–95.
- [66] D.E. Abd-El-Khalek, B.A. Abd-El-Nabey, Evaluation of sodium hexametaphosphate as scale and corrosion inhibitor in cooling water using electrochemical techniques, *Desalination* 311 (2013) 227–233.
- [67] D. E. Abd-El-Khalek, B. A. Abd-El-Nabey, Mervat A. Abdel-kawi, S. R. Ramadan, Investigation of a novel environmentally friendly inhibitor for calcium carbonate scaling in cooling water, *Des.water.treatment.* (2014) 1–7.
- [68] Z. Belarbi, J. Gamby, L. Makhloufi, B. Sotta, B. Tribollet, Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea*, *J. Crys.Growth* 386 (2014) 208–214.
- [69] Y. Gao, L. Fan, L. Ward, Z. Liu, Synthesis of polyaspartic acid derivative and evaluation of its corrosion and scale inhibition performance in seawater utilization, *Desalination* 365 (2015) 220–226.
- [70] R. Tourir, N. Dkhireche, M. E. Touhami, M. E. Bakri, A. H. Rochdi, R. A. Belakhmima, Study of the mechanism action of sodium gluconate used for the protection of scale and corrosion in cooling water system, *J.Saudi. Chem.Soc.* 18 (2014) 873–881.
- [71] A. Martin-Dominguez, Contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage, Thèse de doctorat, I.N.S.A. Toulouse, 1994.

Chapitre II. Techniques et conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but la présentation des méthodes expérimentales, électrochimiques, chimiques et d'analyses, utilisées dans cette étude. Une description des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques et chimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans notre étude. Les méthodes d'analyses de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II.1 Appareillage et principe

Les expériences électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat/galvanostat VOLTALAB PGE301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données à l'aide d'un logiciel VoltaMaster 4, permettant l'exploitation des résultats de cette étude. La cellule et les électrodes sont reliées directement à l'appareil.

II.1.1 Cellule électrochimique

La cellule CEC/TH est en verre PYREX munie d'une double paroi (pour fixer la température de travail) et d'un couvercle en verre à 05 orifices permettant le passage des électrodes. Elle se compose d'un support d'échantillon du disque réduisant la surface active. Le porte-échantillon et la contre-électrode sont tous deux munis de joints de sol pour un positionnement précis. Cette cellule, d'une capacité de 500 ml contenant l'électrolyte dans lequel sont plongées les trois électrodes utilisées : électrode de travail, électrode auxiliaire et électrode de référence (Illustration figure II.1).

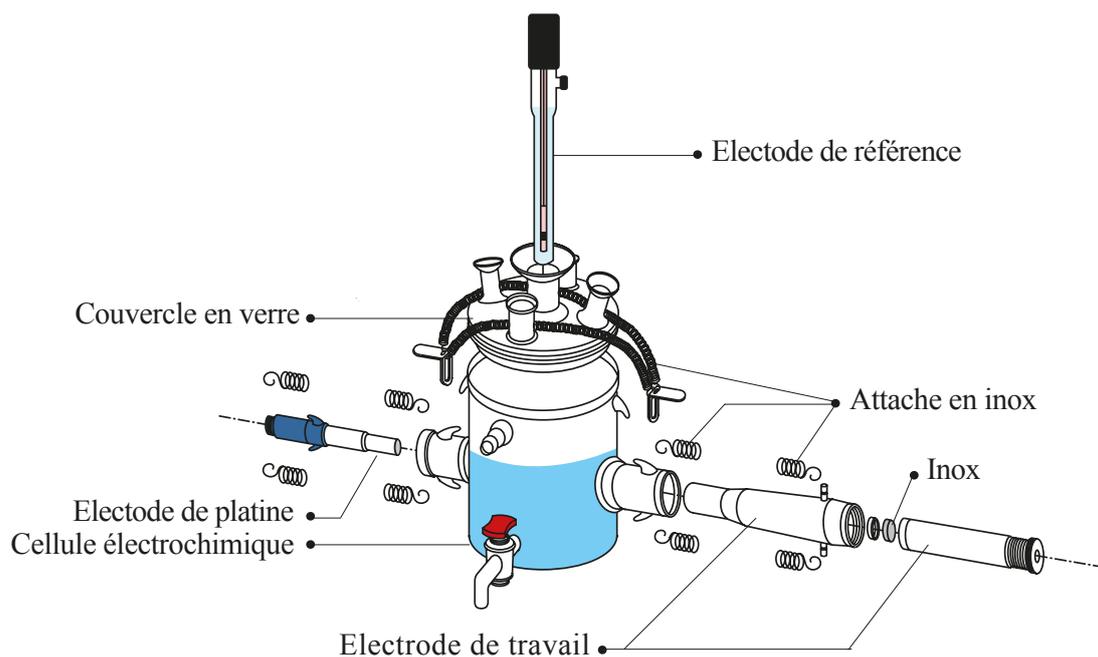


Figure II.1: La cellule électrochimique pour les traitements des eaux.

II.1.2 Electrode de référence et contre électrode

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) de type Radiometer Analytical. Elle possède un potentiel rigoureusement constant et reproductible se situant à 0,241 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) tel que :

$$V/ECS = V/ENH - 0,241$$

Le potentiel réversible de l'électrode au calomel dépend uniquement de l'activité des ions chlorures dans l'électrolyte (solution saturée de KCl). L'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique induite par la solution. La contre électrode utilisée, aussi appelée électrode auxiliaire, est un disque en platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans le montage à trois électrodes, de minimiser l'effet de polarisation et localiser la chute ohmique au voisinage de l'électrode de travail.

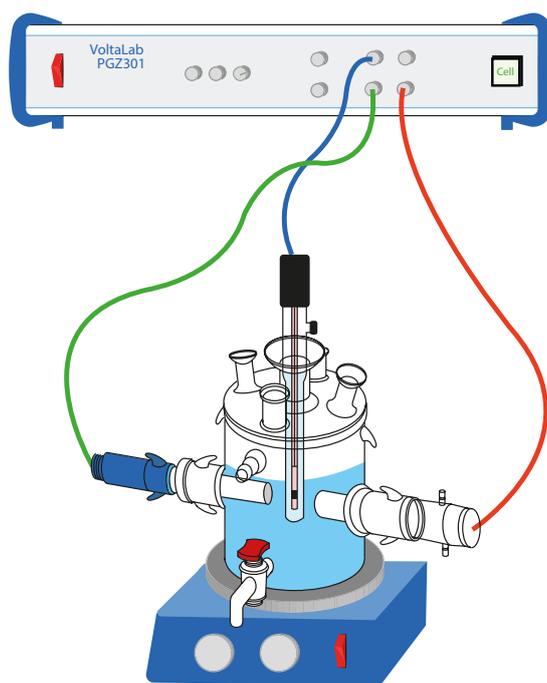


Figure II.2: Représentation schématique du dispositif expérimental.

II.1.2.1 Préparation des substrats

Le substrat est un disque en acier inox déjà prêt (surface de 1 cm²). Néanmoins, un prétraitement de surface est nécessaire. Le polissage du métal est une étape très importante qui

peut être responsable de l'irreproductibilité entre plusieurs mesures. Le choix de la méthode de polissage est déterminé par la dureté du métal à polir.

II.1.2.1.1 Polissage mécanique

Nous avons effectué un polissage mécanique pour l'électrode d'acier inox au papier émeri à grosseur décroissante allant jusqu'à 2400. Les échantillons ont été rincés à l'acide nitrique dilué puis à l'eau distillée.

II.1.2.1.2 Prétraitement cathodique

Le prétraitement cathodique est utilisé dans le but de débarrasser la surface de l'électrode de travail de toutes impuretés (oxydes) et d'accélérer l'entartrage [1], et cela en imposant un potentiel très cathodique de -2.5 V/ECS pendant 15 minutes dans une solution de KCl. Ce potentiel de dégagement d'hydrogène permettra par le biais des bulles dégagées le nettoyage de la surface de l'électrode.

II.2 Techniques expérimentales électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.2.1 Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [2].

II.2.1.1 Courbes de polarisation (Courbes intensité-potentiel)

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 anodiques et/ou cathodiques. Ces

réactions sont aussi influencées par la vitesse de balayage mais également par la concentration en espèce électroactive et la température.

Cette méthode permet de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur rapidité. 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.

II.2.1.2 Voltamétrie cyclique

Les mesures de voltamétrie cyclique reviennent à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et/ou disparitions des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Certains paramètres, tel que la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions.

II.2.1.3 Chronoampérométrie

Cette méthode électrochimique a été détaillée dans le chapitre I. La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt capital dans le cas des processus avec formation de nouvelles phases sur l'électrode. Elle permet alors de mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique).

II.2.2 Techniques transitoires

II.2.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (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 apparaît 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 :

$$E_t = E_0 + |\Delta E| \exp j \omega t \quad (\text{II.1})$$

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

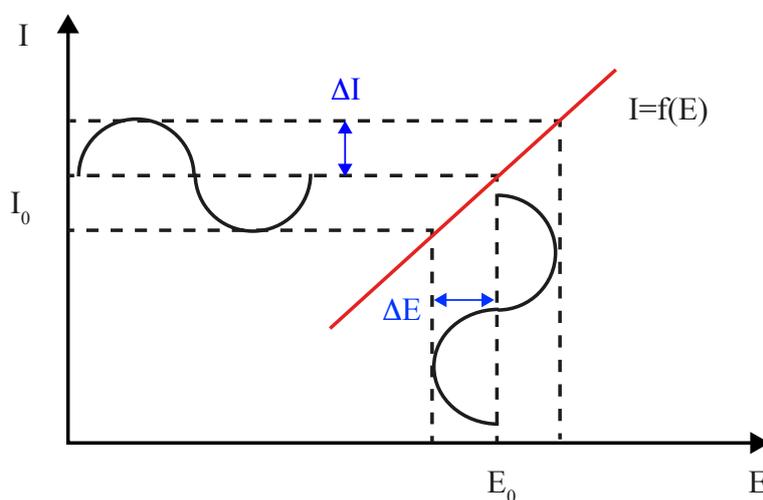


Figure II.3: Schéma de principe d'impédance électrochimique.

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 :

$$T_t = I_0 + |\Delta I| \exp j (\omega t - \phi) \quad (\text{II.2})$$

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

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

$$Z(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} (\cos\phi + j \sin\phi) = |Z| \exp j\phi \quad (\text{II.3})$$

Dans le plan complexe, l'impédance représente un vecteur, caractérisé par le module $|Z|$ et l'angle de déphasage ϕ . Elle peut aussi s'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire : $Z = Z_{re} + j Z_{im}$.

La représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{re} + j Z_{im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist. Dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme.

Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs.

Les figures représentées plus bas mettent en évidence un exemple de diagrammes d'impédance présentant des systèmes électrochimiques simples [11].

II.2.2.1.1 Transfert de charge

Seul le transfert de charge détermine la cinétique électrochimique. Dans ce cas, l'impédance représente un arc de cercle comme illustrer par la figure II.4. Toutefois, il convient d'ajouter les deux composantes. La résistance d'électrolyte (R_e) qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) elle 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). En

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

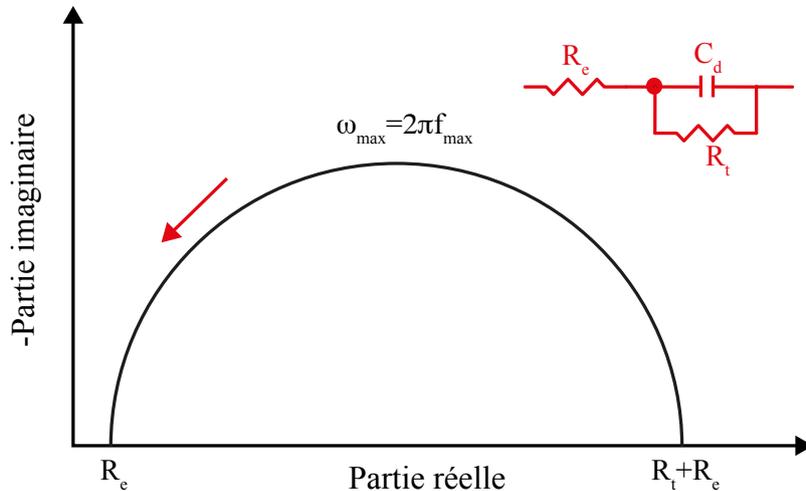


Figure II.4: Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.

II.2.2.1.2 Diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie

Sur le palier de diffusion et à la limite des basses fréquences, la résistance de polarisation (R_p) est infinie. Dans le diagramme de Nyquist (Figure II.5), apparaît ce qu'on appelle l'impédance de Warburg Z_w . Elle est représentée 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.

$$Z_\omega = \sigma (j\omega)^{-0.5} \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{RT}{\sqrt{2} \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot A^2} \left[\frac{1}{D_{\text{ox}}^{0.5} \cdot C_{\text{ox},\infty}} + \frac{1}{D_{\text{red}}^{0.5} \cdot C_{\text{red},\infty}} \right] \quad (\text{II.4})$$

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

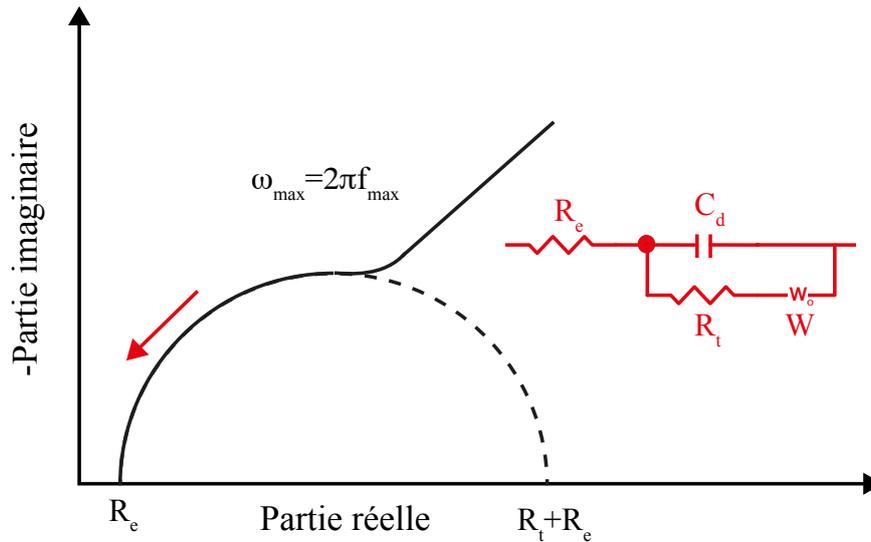


Figure II.5: Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

II.2.2.1.3 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 du demi-cercle permet de déterminer la résistance d'électrolyte R_e . 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 R_p . 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 R_e , la résistance de transfert de charge R_t , la résistance de polarisation R_p et la capacité de double couche C_d .

L'impédance de diffusion s'écrit alors de la façon suivante :

$$Z_D = 0.731 \frac{R_D}{1+j.\omega.\tau_D} \quad (\text{II.5})$$

τ_D est la constante de temps de diffusion

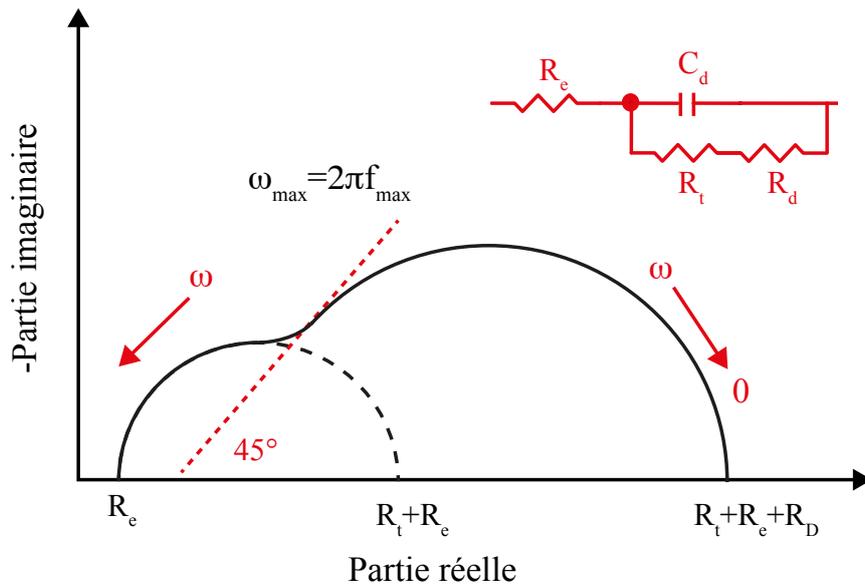


Figure II.6: Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

a- Capacité hautes fréquences

Les mesures effectuées en haute fréquence permettent de déterminer la capacité hautes fréquences (C_{HF}) caractéristique de la surface active de l'électrode. Cette capacité est égale à la capacité de double couche (C_d) dans le cas d'une électrode entièrement active. Dans le cas d'une électrode recouverte par un film, elle correspond à la somme de la capacité de double couche (C_d) et celle du film (C_f). Dans le cas du dépôt du carbonate de calcium, la capacité du film est considérée comme négligeable comparée à celle de la double couche.

Dans le domaine de hautes fréquences, la contribution du processus de diffusion est donc négligeable devant le transfert de charge. L'interface métal/solution peut alors être schématisée par le circuit équivalent suivant:

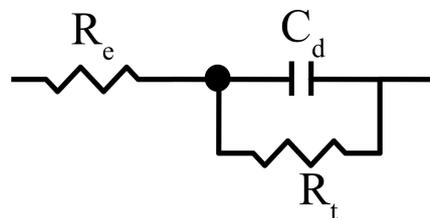


Figure II.7: Circuit équivalent RC en parallèle.

L'impédance d'un tel circuit est donnée par la formule :

$$Z = R_e \frac{1}{j\omega C_d + 1/R_t} \quad (\text{II.6})$$

Cette expression peut s'écrire en séparant la partie imaginaire $Z_{im}(\omega)$ de la partie réelle $Z_{re}(\omega)$:

$$Z = Z_{re}(\omega) + j Z_{im}(\omega) = R_e + \frac{R_t}{1 + (\omega \cdot C_d \cdot R_t)^2} - j \frac{\omega \cdot C_d \cdot R_t^2}{1 + (\omega \cdot C_d \cdot R_t)^2} \quad (\text{II.7})$$

A très hautes fréquences (>100 Hz), la partie imaginaire se simplifie, car si ω est très grand, 1 devient négligeable devant $(R_t \cdot C_d \cdot \omega)^2$ et s'écrit:

$$|Z_{im}(\omega)| = \frac{1}{C_d \omega} \quad (\text{II.8})$$

Pour déterminer la valeur de C_d à haute fréquence, il faut alors tracer $(-1/\omega) \cdot Z_{im}(\omega) = f(1/\omega)$ et la pente à l'origine donne $1/C_d$. Les valeurs de capacité ainsi calculées donnent une indication sur le taux de recouvrement de l'électrode par le dépôt.

b- Détermination de la capacité équivalente

Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les résistances (R), les capacités (C), les inductances (L) ou les impédances de diffusion (élément de Warburg ou W). Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en termes de CPE.

Pour mettre en équation ce phénomène, la littérature propose différentes définitions de l'impédance d'un CPE dont celle de [12]:

$$Z_{CEP} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{II.9})$$

Où Q est exprimé en $\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$ et α un nombre relié à l'angle de rotation de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Nyquist.

Parfois, l'utilisation d'un CPE s'avère nécessaire dans un circuit électrique équivalent. Ce CPE est caractérisé par deux paramètres : Q le coefficient, et α qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre α est extraite en mesurant la pente du

diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement CPE. Si α est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité.

Une autre façon de présenter les diagrammes d'impédance peut s'avérer intéressante: le tracé du logarithme de Q_{eff} en fonction du logarithme de la fréquence s'obtient de la manière suivante:

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z''(2\pi f)^\alpha} \quad (\text{II.10})$$

α représente l'intensité du comportement CPE, f la fréquence et Z'' la partie imaginaire du spectre. Bien entendu, la technique décrite plus haut peut être appliquée afin d'obtenir la valeur de α . L'asymptote à la courbe dans le domaine haute fréquence donne la valeur du coefficient CPE.

Quand $0 < \alpha < 1$, on parle de capacité équivalente qui peut être calculée selon [12] par la relation suivante:

$$C_{dc} = Q \times (Q \times R)^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (\text{II.11})$$

c- Détermination de la charge de surface

Le but de l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique est de déterminer la charge de surface du film d'or à l'interface électrode / solution. Les sites chargés à la surface d'un solide immergé dans une solution influencent la distribution spatiale des espèces en solution au voisinage de la surface. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les espèces de charge opposée et repoussent celles de même charge. Le potentiel électrostatique exercé par la charge de surface varie progressivement au sein d'une couche appelée « Double Couche Electrique DCE ». Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire la structure de la DCE. Le modèle le plus couramment utilisé est celui de GOUY-CHAPMAN-STERN [13,14]. Il consiste à distinguer deux couches parallèles à la surface : la couche compacte (ou couche de Stern) et la couche diffuse (Figure II.8).

- **Couche compacte (CC):**

Selon la nature d'interaction ion-surface, les ions sont susceptibles de s'approcher plus au moins de la surface. Si les interactions mises en jeu sont de nature purement électrostatique, les ions sont qualifiés d'ions indifférents [15]. Ils conservent leur sphère d'hydratation et se

positionnent dans un plan fictif parallèle à la surface, appelé Plan d'Helmholtz Externe (PHE). Ainsi, ce dernier correspond à la distance minimale d'approche du centre d'un ion solvaté attiré par la surface sous l'effet d'interaction électrostatique.

Dans le cas où les interactions ions/surface ne sont pas uniquement de nature électrostatique (échange électronique dans notre cas), les ions sont dits adsorbés spécifiquement [15]. Ils s'adsorbent spontanément même si la surface du matériau n'est pas chargée. Un ion adsorbé spécifiquement est susceptible de s'approcher plus près de la surface qu'un ion indifférent en perdant une partie ou la totalité de sa sphère d'hydratation.

Par conséquent, l'ion pénètre au-delà du PHE et se positionne dans le Plan d'Helmholtz Interne (PHI). Par définition, la couche compacte est une couche adjacente à la surface limitée par le PHE. L'épaisseur de la couche compacte est estimée entre 0,5 et 1 nm.

• **Couche diffuse (CD) :**

Le PHE marque la frontière entre la couche compacte et la couche diffuse au sein de laquelle les contre ions (en excès par rapport à la solution de cœur) et les co-ions (déficitaires par rapport à la solution de cœur) se répartissent suivant un gradient de concentration jusqu'à atteindre les caractéristiques de la solution de cœur.

A partir de ce modèle, nous pouvons alors tracer la capacité de double couche en fonction du potentiel et de situer le potentiel imposé pour la cristallisation de la calcite sur la courbe obtenue par rapport au potentiel à charge nulle dans le but de connaître la charge de la surface d'or.

Il convient de signaler que le potentiel zéta est défini comme étant le potentiel électrostatique au niveau du plan de cisaillement hydrodynamique entre la couche compacte et la couche diffuse. Ce plan de cisaillement est pratiquement confondu avec le PHE. Le potentiel zéta ξ est donc considéré comme une bonne approximation du potentiel régnant au niveau de PHE (ψ_d) [16]. Lorsque la phase solide et la phase liquide sont mises en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre, la couche compacte de la double couche électrique reste solidaire de la surface du matériau. Dès lors, les couches compactes et diffuses glissent l'une par rapport à l'autre.

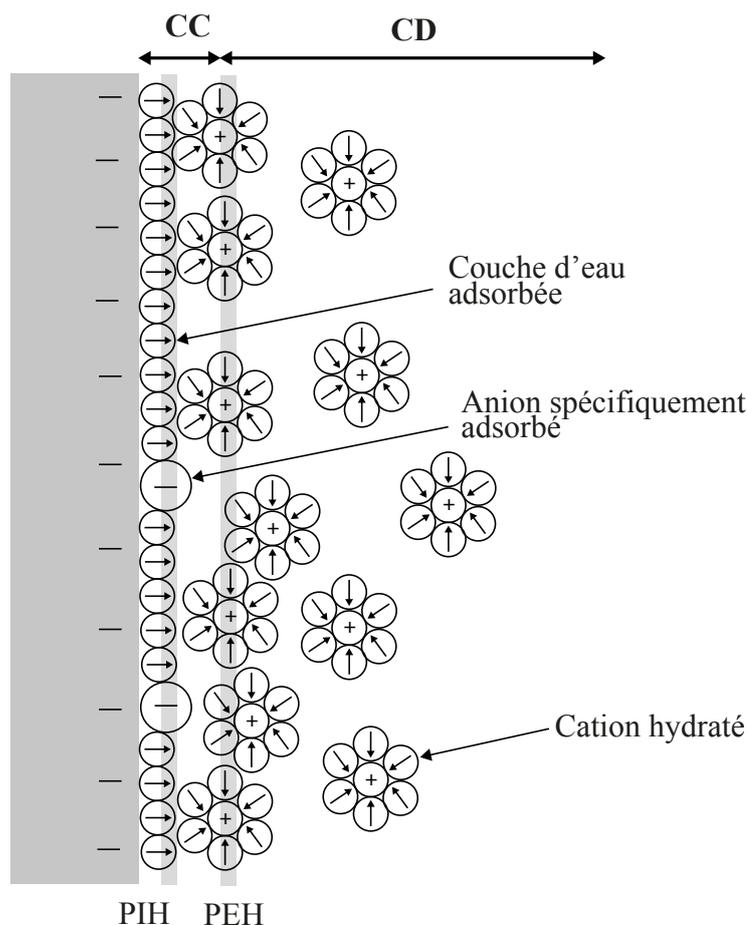


Figure II.8 : Distribution des espèces à l'interface solide-électrolyte selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern

Le potentiel zéta peut s'annuler pour un certain pH que l'on appelle point isoélectrique (pie). Le pie correspond au pH pour lequel la charge nette de la surface est globalement nulle [17]. Pour un potentiel situé au dessous de cette valeur, le PHI est chargé positivement. Par contre, si le potentiel est situé au-delà de pie, alors le PHI est chargé négativement.

II.3 Techniques expérimentales chimiques

II.3.1 Précipitation contrôlée rapides (PCR)

La méthode PCR a été proposée par Ledion et al. [19, 20]. Elle consiste à produire un dégazage du CO_2 de l'eau d'essai par une agitation modérée en utilisant un agitateur magnétique. De cette manière, la nucléation et la croissance de CaCO_3 sont initiés de la même manière d'un phénomène naturel d'entartrage. La capacité d'entartrage de l'eau est ensuite caractérisée en prenant des mesures de pH et de résistivité en fonction du temps.

Le principe de la PCR est basé sur trois étapes [21]:

La première étape :



Cette étape concerne principalement le dégazage du CO_2 dissous. L'équilibre des réactions bascule vers la gauche, de sorte que la concentration de la OH^- augmente en même temps que les valeurs de pH.

La deuxième étape:



Dans cette étape, La nucléation est rapide, massive et suivie d'une phase de croissance. De cette manière, le précipité de carbonate de calcium commence à se produire dans la solution. La concentration en H^+ augmente et les valeurs de pH diminuent.

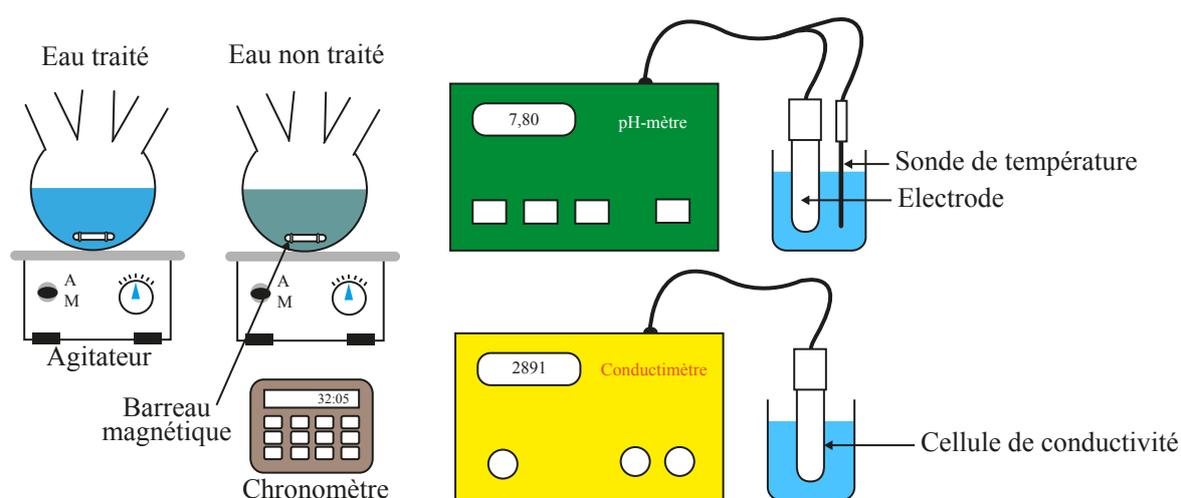


Figure II.9: Montage expérimental de la méthode PCR.

Dans la troisième étape, la vitesse de dégazage de l'anhydride carbonique dissous maintenu en équilibre dynamique avec celle de la précipitation de carbonate de calcium et les valeurs de pH sont stables. La capacité d'entartage de l'eau est caractérisée par la mesure du pH et de la résistivité en fonction du temps. Dans PCR, les conditions suivantes doivent être remplies: la vitesse appropriée d'agitation, la température raisonnable et la composition de la solution.

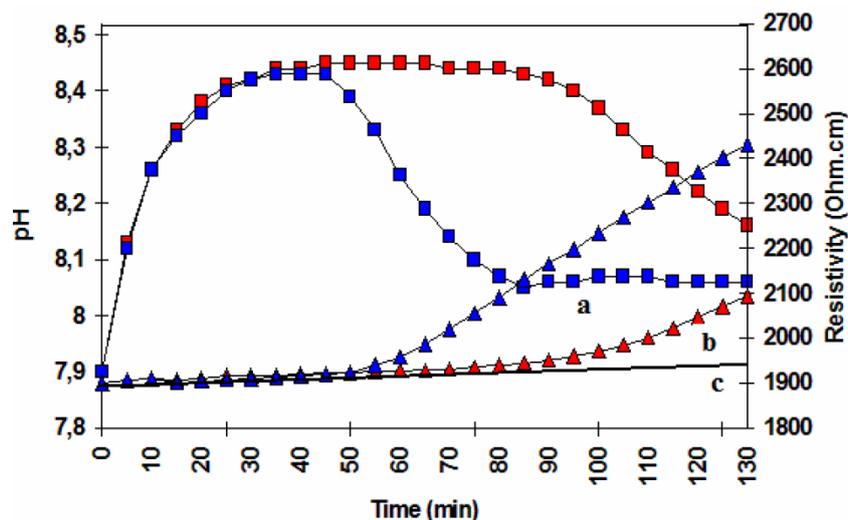


Figure II.10: La variation du pH et de la résistivité en fonction du temps (PCR). Rouge: eau traitée et bleu: eau non traitée).

La mise en place expérimentale de PCR est décrite dans la Figure II.9. Pour les deux flacons, l'un est rempli avec 300 ml d'eau non traitée; l'autre rempli avec 300 ml d'eau traitée avec une concentration connue d'inhibiteur. A une température donnée, l'eau traitée et l'eau de référence (non traitée) sont agitées simultanément à une vitesse de 600 tours par minute dans des séquences de 1, 2, 3 ou 5 min. Après chaque séquence, le pH et la résistivité des deux eaux sont mesurés. L'ensemble de l'expérience ci-dessus dure 60 min. La Figure II.10 illustre un exemple de la variation du pH et de la résistivité de l'eau. Le maximum dans les courbes pH correspond au seuil de précipitation dans l'eau. Le début de la précipitation est également indiqué par un changement de pente de la courbe de résistivité.

L'efficacité E été définie par [17]:

$$E = \frac{\int \rho_0 dt - \int \rho_i dt}{\int \rho_0 dt - \int \rho_{np} dt} \quad (\text{II.19})$$

Où ρ_0 est la résistivité de l'eau brute (sans inhibiteur), ρ_i est la résistivité de l'eau avec l'inhibiteur, ρ_{np} est la résistivité de l'eau échantillon qui ne précipite pas (l'eau contenant la concentration maximale de l'inhibiteur).

II.4 Méthodes d'analyse de surface

II.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin d'observer la surface de nos dépôts, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique très utile. En effet, cette technique d'imagerie n'est pas destructrice et permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de 40 Å. Le principe de ce type de microscopie fut d'abord étudié par Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 et fut mis au point par Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge.

Le principe est basé sur l'interaction rayonnement-matière (inélastique) entre les électrons primaires du faisceau incident, jusqu'à plusieurs dizaines de kilo électronvolt (keV), et les atomes de la matière de l'échantillon. Le choc ionise les atomes en éjectant un ou plusieurs électrons. Les électrons secondaires de faible énergie (environ 50 eV) sont récoltés par un détecteur (photomultiplicateur par scintillation) sur la topographie de la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires ne renseignent pas sur les éléments présents, c'est pourquoi le dispositif est couplé à une technique de spectroscopie de rayons X par dispersion d'énergie (*X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy* EDS). L'ionisation des atomes va aussi, lors de leur désexcitation, engendrer l'émission de rayons X. En analysant le spectre de rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents à la surface (quelques nm) de l'échantillon. On a utilisé dans ce travail : un microscope électronique à balayage de marque JOEL JSM- 7001f piloté par un logiciel (Figure II.11).



Figure II.11: Photo du MEB JOEL JSM-7001f couplé à l'EDS.

Dans le cas de nos échantillons, le dépôt, par sa nature isolante, va emmagasiner les électrons incidents sans pouvoir les évacuer. Ce qui aura pour effet de faire apparaître des phénomènes de charges à la surface auxquels on pourra remédier de différentes manières:

- en diminuant l'énergie des électrons incidents (environ 3 à 4 keV),
- en déposant une mince couche de carbone ou d'or (métallisation).

II.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement, tous les domaines de la physique du solide ont recours à l'une ou l'autre des méthodes de caractérisation par rayons X.

Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent une loi physique découverte ou une méthode expérimentale.

La technique de diffraction par les rayons X permet de déterminer l'arrangement des atomes constitutifs d'une structure. Cette méthode permet d'obtenir des informations à des échelles de l'Angström. Lorsque la longueur d'onde λ d'un rayonnement incident est du même ordre de

grandeur que les distances inter réticulaires (d) d'un cristal ou d'une poudre, il y'a interaction rayonnement -matière.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de marque Panalytical Theta/Theta MPD, qui utilise le système Cu-K α fournissant un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 0,154$ nm dans la géométrie de Bragg-Brentano.

II.4.3 Spectroscopie infrarouge

En spectroscopie d'absorption IR, l'énergie du rayonnement incident est à peu près égale à celle de la vibration. L'irradiation d'un échantillon par une énergie proche de celle de la vibration, entraîne une transition directe entre deux niveaux de vibration par absorption de l'énergie du rayonnement incident. Cette absorption d'énergie se traduit par une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire $\vec{\mu}$, formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption IR. En d'autres termes, les modes de vibration centro-symétriques sont inactifs en spectroscopie d'absorption IR. Dans le cadre de notre étude, cette technique a été utilisée afin d'identifier les molécules d'un échantillon (non traité thermiquement) par le processus de calcination.

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

II.4.4 Microscope optique

Le microscope optique est muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet 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 [22]. Les microscopes optiques peuvent être très simples. La figure II.2 montre l'image et le schéma constitutif d'un microscope optique simple. 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. Les développements modernes dans le CMOS et Charge-Coupled Device (CCD) ont grandement amélioré la qualité des appareils photo numériques permettant la capture d'images numériques avec une résolution suffisante [23]. Des

microscopes purement numériques sont maintenant disponibles et utilisent une caméra CCD permettant l'examen d'un échantillon et montrant l'image obtenue directement sur un écran d'ordinateur sans avoir besoin d'oculaires.

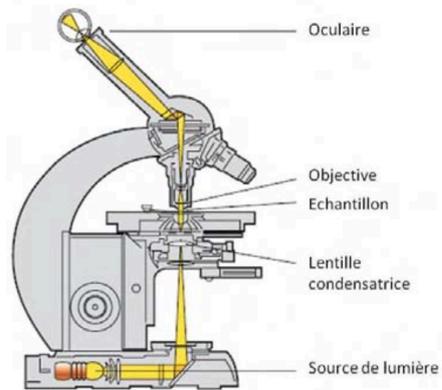


Figure II.12: Le schéma constitutif du microscope optique.

II.5 Références

- [01] H. F. Chausson, G. Bancon, J. Baron, C. J. Meignen, The gentle solution with the water hardness: How to avoid the incrustations in net without chemicals-an electro-physics technique effective and innovating, Colloque Italy. 2003.
- [02] B.W. Rossiter, J.F. Hamilton, Physical methods of chemistry, Electrochemical methods, 1986. p 904.
- [03] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique. Ed. Herman, Editeurs des Sciences et des Arts, Paris. 1996.
- [04] C. Deslouis, C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset, B. Tribollet, M. Zidoune, Impedance techniques at partially blocked electrodes by scale deposition. *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 219-1233.
- [05] C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, Study of calcium carbonate scale by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 42 (1997)1207-1218.
- [06] C. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, P. Refait, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3-Deposit of CaCO_3 in the presence of Mg(II) , *Electrochim. Acta.* 48(2003)1645-1654.
- [07] C. Deslouis, A. Doncescu, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, B. Tribollet, Kinetics and characterization of calcareous deposit under cathodic protection in natural sea water, *Material Science Forum.* (1998) 289-292:1163-1180.
- [08] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-Deposit of Mg(OH)_2 without CaCO_3 . *Electrochim. Acta.* 45(2000)1837-1845.
- [09] M. Keddam, 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] C. Gabrielli, 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] K. Rahmouni, Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine: étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse

- d'une patine équivalente sur un bronze du commerce, Thèse de doctorat, université de Paris VI (France) et université Ibn Tofail de Kenitra (Maroc). 2005.
- [12] G. J. Brug, A. I.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275-295.
- [13] F. Duclert, Etude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane minérale microporeuse. Thèse de doctorat, université de Montpellier II, France. 1990.
- [14] S. Chevalier, Modélisation mathématique des mécanismes de séparation en nanofiltration. Thèse de doctorat, université de Bordeaux I, France. 1999.
- [15] R. J. Hunter, Zeta potential in colloid science: principles and applications; Academic press. San Diego. 1981.
- [16] R. J. Hunter, Introduction to modern colloid science, Oxford Science Publications. 1996.
- [17] J. Lyklema, Fundamentals of interface and colloid science, Vol. II. Solid-Liquid Interfaces, Academic Press. 1995.
- [18] J. Lédion, B. François, J. Vienne, Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par Précipitation Contrôlée Rapide. *J. Eur. Hydrol.* 28 (1998) 15-35.
- [19] F. Hui, J. Lédion. Evaluation methods for the scaling power of water. *Eur. J. Water Qual.* 33 (2002)55-74.
- [20] S. Ghizellaoui, J. Lédion, S. Ghizellaoui, A. Chibani, Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré, *Desalination* 166 (2004) 315-327.
- [21] F. Hui, C. Palmier, Y. Jan, Y. Orain, J. Baron, J. Lédion, Influence of clay suspensions on scaling, *Eur. J. Water Qual.* 35 (2004) 11-28.
- [22] S. Bradbury, B. racegirdle, Introduction to Light Microscopy; BIOS Scientific Publishers Ltd., Oxford, UK, 1998, p-123.
- [23] M. Abramowitz, Photomicrography: A Practical Guide; OlympusAmerica, Inc.; Melville, New York, 1998, p-73.

Chapitre III. Etude des eaux brutes

Ce chapitre s'articule autour de deux études. La première étude concerne une conduite d'eau potable reliant le barrage AIN ZADA à la ville de Sétif. La deuxième est une étude physico-chimique, chimique, électrochimique, physique et optique de l'eau de forage de Bir Aissa.

Les essais d'entartrage réels sont toujours longs à mettre en œuvre. Plusieurs techniques d'entartrage accéléré ont été mises au point. Comme nous l'avons déjà signalé, l'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez long à se manifester dans les installations industrielles ou domestiques. Plusieurs techniques ont été développées. Elles permettent d'apprécier au laboratoire et dans un temps assez court le pouvoir entartrant d'une eau, l'effet d'un traitement chimique ou physique et l'influence de certains paramètres sur la précipitation du carbonate de calcium. Elles consistent à déstabiliser plus ou moins l'enchaînement des mécanismes qui conduisent à cette précipitation.

Au cours de sa présence dans les installations industrielles ou domestiques, l'eau circule en contact avec différents types de matériaux : acier, fonte, PVC, membrane en polyamide... Dès lors, une précipitation hétérogène de sels solubles dans l'eau peut avoir lieu.

Le présent modeste travail de recherche a été consacré à la compréhension du phénomène d'entartrage de l'eau à travers :

- L'étude physico-chimique des eaux des conduites provenant du barrage d'AIN ZADA pour alimenter la ville de Sétif.
- L'étude complète (physico-chimique, chimique, électrochimique et analyse de dépôt) d'une eau de forage à Bir Aissa.

Nous avons choisi au cours de ce travail deux types d'eau :

- **Barrage AIN ZADA** : le barrage se trouve à 30Kms de la ville de Sétif et alimente en eau potable les villes de Sétif et Bordj Bou Arreridj. Le travail effectué consiste à suivre le cheminement de l'eau du barrage jusqu'à la ville de Sétif. L'objet de ce travail est l'étude de la caractérisation de l'eau de la conduite reliant le barrage AIN ZADA et la ville de Sétif. Pour les besoins de l'étude nous avons opté pour deux prélèvements : l'un à mi-chemin et l'autre à l'arrivée de l'eau à la ville de Sétif.
- **Forage de Bir Aissa** : le forage se trouve au lieu dit Bir Aissa. Il alimente la ville de RAS EL OUED (Wilaya de Bordj Bou Arreridj) et ses environs.

III.1 L'étude physico-chimique de l'eau de la conduite AIN-ZADA vers SETIF

La conduite objet de notre étude, alimente le village de MAHDIA, la ville d'AIN ARNET et une grande partie de la ville de SETIF. Cette conduite longue de 30 Kms est faite d'acier.

Le premier prélèvement a été effectué sur la station de pompage MAHDIA (à mi-chemin entre le barrage et la ville de Sétif. Le deuxième prélèvement a été effectué sur la station de pompage EL HIDHAB-Sétif. Tous les prélèvements ont été effectués de façon manuelle. Les échantillons sont prélevés dans des flacons de plastique de 1500 ml de capacité. Avant son remplissage, le flacon est rincé soigneusement avec de l'eau de l'ouvrage.

Toutes les analyses physico-chimiques de l'eau de la conduite ont été effectuées au laboratoire des analyses physico-chimiques et bactériologiques du Barrage de AIN ZADA.

III.1.1 Dosage de calcium (Ca^{++}) [1]

Le dosage du calcium est obtenu par la méthode complexométrique utilisant l'acide Ethylène-Diamine-Tetracétique (EDTA) en présence d'un indicateur coloré (le Calcon) et d'un agent masquant pour le fer (Triéthanolamine TEA).

La méthode consiste à prélever 50 ml d'eau à analyser, chauffer la prise d'essai à une température d'environ 60 °C et ajouter 5 ml de solution tampon (pH: 9,5 - 10) avec quelques gouttes d'indicateur coloré (Calcon). Ensuite, nous avons ajouté la quantité nécessaire de solution d'EDTA pour avoir le virage au bleu et noter le volume.

$$\text{Ca (mg)} = \frac{40,08 \times (V \times M)_{\text{EDTA}}}{V_p} \quad (\text{III.1})$$

Où :

V : volume de l'EDTA utilisé pour le dosage du Ca^{++} en ml,

V_p : volume pipeté de l'échantillon (ml).

III.1.2 Mesure du titre hydrométrique total (TH)

Toutes les eaux naturelles contiennent, à des concentrations plus ou moins élevées, des sels de métaux alcalino-terreux (calcium et magnésium) et qui donnent à l'eau sa dureté. La dureté totale correspond à la somme de tous les ions alcalino-terreux présents indépendamment de l'anion présent. Les alcalino-terreux présents dans l'eau sont amenés à former un complexe

du type chélate par le sel disodique de l'acide éthylène-diaminetétracétique. La disparition des dernières traces d'éléments libres à doser est décelée par le virage d'un indicateur spécifique. En milieu convenablement tamponné, pour empêcher la précipitation du magnésium, la méthode permet de doser la somme des ions calcium et magnésium.

Avec un prélèvement de 100 ml d'eau à analyser, on a chauffé la prise d'essai à une température d'environ 60 °C, ajouté 5 ml de solution tampon (pH : 9,5 – 10) et une quinzaine de gouttes d'indicateur coloré, versé la solution d'EDTA jusqu'au virage du rouge vineux au bleu vert. Soit V le volume de solution d'EDTA versé. Pour une prise d'essai de 100 ml, la dureté totale, exprimée en degrés français (°F) sera égale à V et à 2V/10 en milliéquivalents.

III.1.3 Dosage de magnésium (Mg^{++})

La différence entre la dureté totale et la dureté calcique donne directement la dureté magnésienne de l'eau analysée.

III.1.4 Dosage de potassium (K^+) et sodium (Na^+) [2]

Le dosage de potassium (K^+) et de sodium (Na^+) est réalisé par spectrophotométrie de flamme.

Pour déterminer les concentrations de sodium (Na^+) et de potassium (K^+), on introduit successivement dans des fioles jaugées à 1000 ml: 50, 40, 30, 20, 15, 10, 5 et 2 ml de la solution mère en (Na^+) et de (K^+) et on complète exactement à 1000 ml par l'eau distillée. On obtient des solutions étalons contenant respectivement : 500, 400, 300, 200, 150, 100, 50 et 20 mg/l de Na^+ et de K^+ . On règle la spectrophotométrie de flamme et on analyse toutes les solutions étalons. Les courbes étalons obtenues à partir des solutions étalons donnent directement la teneur en Na^+ et K^+ exprimées en mg/l.

III.1.5 Dosage des chlorures (Cl^-)

On précipite en milieu neutre les ions (Cl^-) par des cations (Ag^+) en présence de chromate de potassium. L'apparition de la teinte rouge due au chromate d'argent indique la fin de la réaction (pH supérieure à 8, on corrige celui-ci à l'acide nitrique dilué).

Sur un échantillon de 100 ml convenablement neutralisé, on ajoute 3 gouttes de chromate de potassium (10 %). On titre avec une solution de nitrate d'argent (N/10) jusqu'à l'apparition de la teinte rouge du chromate d'argent. Soit V le volume de nitrate d'argent utiliser. Donc : Cl^- (mg/l) = $V \times 35,5$.

III.1.6 Dosage des sulfates (SO_4^{2-}) :

Il repose sur la méthode colorimétrique, en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS à une longueur d'onde de 420 nm. On utilise du chlorure de baryum et une solution stabilisante pour former les sulfates de baryum selon la réaction :



L'absorbance mesurée par le spectrophotomètre UV-VIS traduit la concentration des sulfates dans l'échantillon, selon la loi de Beer-Lambert:

$$A = \delta \cdot L \cdot C \quad (III.2)$$

A : absorbance,

L: l'épaisseur de la solution traversée (la cuve) en cm,

C : concentration molaire,

δ : coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde à laquelle s'effectue la mesure ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

III.1.7 Mesure de l'alcalinité (HCO_3^-) [3, 4]

Ces déterminations sont basées sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide minéral dilué, en présence d'un indicateur coloré. Pour mesurer l'alcalinité de l'eau, on utilise comme un réactif l'acide chlorhydrique et le pH mètre.

Le titre alcalimétrique simple (TA) est calculé à $pH = 8,3$. On ajoute l'acide chlorhydrique à l'échantillon analysé (50 ml) en petite quantité jusqu'à atteindre la valeur de $pH = 8,3$ et on mesure le volume de l'acide ajouté V_1 . Le titre alcalimétrique complet (TAC) est calculé à $pH = 4,3$. On mesure aussi le volume de l'acide ajouté V_2 pour atteindre le $pH = 4,3$. Pour calculer les valeurs de TA et TAC, on utilise les relations suivantes :

$$TA = (V_1 \cdot N \cdot 1000) / V_e \text{ (meq/l)} \quad (III.3)$$

$$TAC = (V_2 \cdot N \cdot 1000) / V_e \text{ (meq/l)} \quad (III.4)$$

Où :

V_e : volume de l'échantillon en (ml);

V_1 : volume d'acide titrant pour les carbonates (ml);

V_2 : volume d'acide titrant pour les bicarbonates (ml);

N : normalité de l'acide.

Les résultats des analyses physico-chimiques sont donnés aux tableaux relatifs aux prélèvements (Tableau III.1).

Tableau III.1: Analyse de l'eau de la conduite de AIN ZADA/ Sétif

	Prélèvement de MAHDIA	Prélèvement HIDHAB (Sétif)
Température	20,5 C°	20 C°
pH	7,26	7,44
Conductivité	1200 μ S/cm	1237 μ S/cm
Turbidité	0,55	0,79
O ₂ dissous	4,4 mg/L	5,76 mg/L
Ca ²⁺	52 mg/L	52 mg/L
Mg ²⁺	40,8 mg/L	40,8mg/L
Dureté	29,5 F° – 295 mg CaCO ₃ /L	29,5 F°- 295 mg CaCO ₃ /L
HCO ₃ ⁻ (Alcalinité)	146,4 mg/L	146,4 mg/L
NH ₄ ⁺	00 mg/L	0,03 mg/L
Cl ⁻	200,3 mg/L	203,3 mg/L
MO	3,34 mg/L	3,95 mg/L
NO ₂ ⁻	< 0,02 mg/L	< 0,02 mg/L
NO ₃ ⁻	00 mg/L	00 mg/L
PO ₄ ³⁻	< 0,04 mg/L	< 0,04 mg/L
RS	772 mg/L	782 mg/L
Salinité	0,4g/L	0,4g/L

A la lecture du tableau III.1, on constate que l'eau de la conduite reliant le barrage AIN ZADA à SETIF se caractérise par une dureté basse et ne présente aucun problème d'entartrage. On remarque aussi que la qualité de l'eau est la même au niveau des deux lieux de prélèvement.

L'index de saturation $i = \text{pH}_0 - \text{pH}_s$ (Le graphique Hoover et Langelier [4])

- Pour la conduite de MEHDIA : $\text{pH}_0 = 7,26$ et le $\text{pH} = 7,80$ alors $i = -0,54$ c'est une eau incrustante.
- Pour la conduite de SETIF : $\text{pH}_0 = 7,44$ et le $\text{pH} = 7,80$ alors $i = -0,36$ c'est une eau incrustante.

On peut conclure que cette eau est légèrement incrustante avec peu de salinité ce qui confirme que cette eau n'est pas entartrante.

III.2 L'étude de l'eau de forage de Bir Aissa

III.2.1 Etude physico-chimique

L'objet de notre étude est un forage d'eau potable qui alimente le village de Bir Aissa situé à quelques kms de BORDJ BOU ARRERIDJ. Tous les paramètres physico-chimiques sont indiqués dans le tableau III.2.

D'après les analyses, on constate que la conductivité est 2,67 ms/cm. Cette valeur correspond à une minéralisation élevée (1200 mg/L). De plus, elles dépassant les normes de l'O.M.S (soit 500 mg/l).

Comparativement aux normes de potabilité des eaux établies par l'O.M.S, on remarque que le titre hydrotimétrique de l'eau dépasse 50°F; ce qui confirme que l'eau du forage de Bir Aissa est très dure.

L'ion dominant est le bicarbonate parmi les anions et le calcium et le magnésium parmi les cations.

Tableau III.2: Analyse de l'eau de Bir Aissa

Les paramètres	
Température	14,6 °C
Conductivité	2,67 mS/cm
pH	7,26
Turbidité	3,68 NTU
O ₂ dissous	3,84 mg/L
Dureté	102F° - 1020 mg CaCO ₃ /L
Cl ⁻	294,65 mg/L
MO	0,32 mg/L
Résidu sec	1083 mg/L
Salinité	1,2 g/L
Ca ⁺²	256 mg/L
Mg ⁺²	91,2 mg/L
HCO ₃ ⁻	453,85 mg/L
NH ₄ ⁺	0,07 mg/L
Al ₃ ⁺	0 mg/L
NO ₂ ⁻	< 0,02 mg/L
PO ₄ ³⁻	0 mg/L
SO ₄ ²⁻	71,47 mg/L

III.2.2 Etude électrochimique

III.2.2.1 Détermination du potentiel imposé

Comme il a été précédemment précisé, la méthode électrochimique a été choisie pour obtenir la cristallisation du carbonate de calcium qui nous amène à préciser les paramètres physico-chimiques du système tel que le potentiel de polarisation.

Le potentiel de réduction adéquat à la précipitation du carbonate de calcium est déterminé par le tracé de la courbe de polarisation d'une électrode d'acier inox plongée dans une eau de 102 °F. Le balayage du potentiel est effectué entre 2,0 et – 2,0 V/ECS. La courbe obtenue est présentée sur la figure III.1.

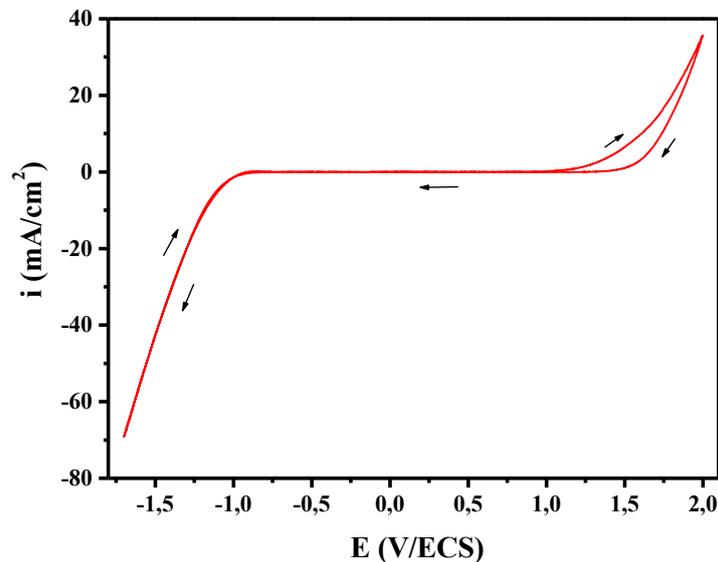


Figure III.1: *Courbe de polarisation cathodique relative à une électrode en acier inox immergée dans une eau de Bir Aissa à 102°F.*

Une augmentation progressive du courant est observée en fonction de la polarisation cathodique appliquée suivie de l'apparition d'un palier. On observe pour des valeurs du potentiel plus élevées une croissance rapide du courant.

La sensibilité de ce palier est en accord avec un contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène dissous qui constitue le moteur essentiel de l'entartrage électrochimique [5, 6, 7].

Cette réduction s'effectue selon un processus de transfert à quatre électrons suivant la réaction :



A vrai dire, cette réaction est divisée en deux étapes pouvant être décelées par l'apparition de deux vagues de réduction successives observées sous forme de deux paliers bien distincts [7].

Dans notre cas, ces paliers ne sont pas dissociés [7]. Le premier palier est relatif à la réaction de réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène (Eq. III.6) et le second est relatif à la réduction du peroxyde d'hydrogène en ions hydroxydes (Eq. III.7)



A travers ces réactions, l'équilibre carbonique ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) à l'interface métallique 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.8).



L'analyse de la courbe rapportée sur la figure III.1 a permis d'opter pour une valeur de potentiel de -1050 mV/ECS située sur le palier de diffusion [5, 6]. Cette valeur est en accord avec celle couramment citée en littérature, correspondant à la fois à un pH suffisamment basique et à un faible dégagement d'hydrogène.

En se basant sur la courbe de polarisation de la figure III.1, le potentiel -1050 mV/ECS semble être le potentiel adéquat à la polarisation de l'électrode qui correspond à un domaine de potentiel où la réaction de la réduction de O_2 est prépondérante et celle de la réduction de l'eau peu développée.

III.2.2.2 Analyse chronoampérométrique

Nous avons réalisé un dépôt électrochimique sur l'acier inox par le tracé des courbes d'évolution du courant cathodique en fonction du temps à un potentiel imposé de -1050 mV/ECS [8, 9] et une vitesse d'agitation de la solution de travail de 300 tr/min, et ce pour l'eau de Bir Aissa et à différentes températures.

La figure III.2 montre deux parties bien distinctes. Une décroissance du courant traduisant le blocage progressif de la surface active de l'électrode et un palier défini par des valeurs de densité de courant infiniment faibles reflétant la compacité du dépôt. Au cours de la première partie, les premiers cristaux de carbonate apparaissent progressivement dès le commencement de l'étape de germination. Vient ensuite l'étape de cristallisation autour des germes formés qui grossissent tandis que d'autres apparaissent. Ces cristaux recouvrent une partie de l'électrode provoquant la diminution en densité de courant alors que l'autre partie de l'électrode reste nue ce qui assure le passage du courant.

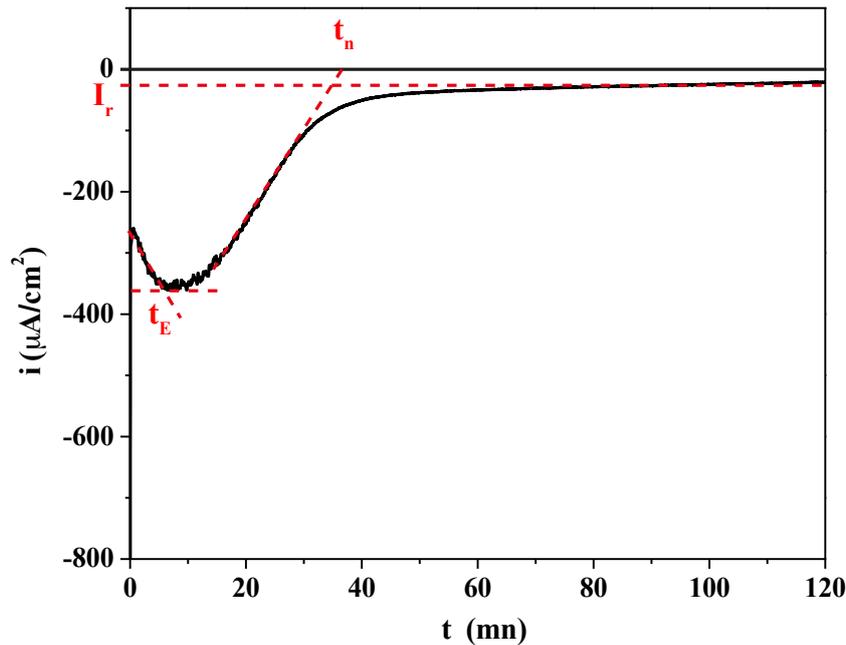


Figure III.2: Evolution du courant en fonction du temps pour l'eau à $TH=102$ °F en l'absence d'inhibiteur.

Tant que le voisinage de l'électrode reste basique, la précipitation du carbonate de calcium se poursuit jusqu'au blocage total de l'électrode conduisant 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 notre cas à 7,97 minutes et le temps de nucléation est de 35,26 minutes. La valeur de la densité de courant résiduelle est de $i_{res} = -6,13 \mu A/cm^2$. Cette valeur reflète la compacité du dépôt) et /ou du degré de recouvrement de la surface.

L'effet de la température est évident : la précipitation du carbonate de calcium est accélérée à des températures plus élevées (40, 50 et 60 °C) par rapport à celle de 30 °C. Les courbes chronoampérométriques obtenues (Figure III.3), ont confirmé le rôle favorable de la température lors du dépôt calcaire. Comme décrit dans la littérature, la température diminue la solubilité de l'oxygène dissous [9, 10] et augmente le coefficient de diffusion [11]. Le courant initial est plus élevé lorsque la température augmente de 30 à 60 °C. Lorsque la température est comprise entre 40 et 60 °C, le courant cathodique diminue brusquement de 15 min de temps d'immersion jusqu'à atteindre une valeur résiduelle caractéristique au blocage de surface après 30 minutes. Tous les études des inhibiteurs seront faites à température 40°C.

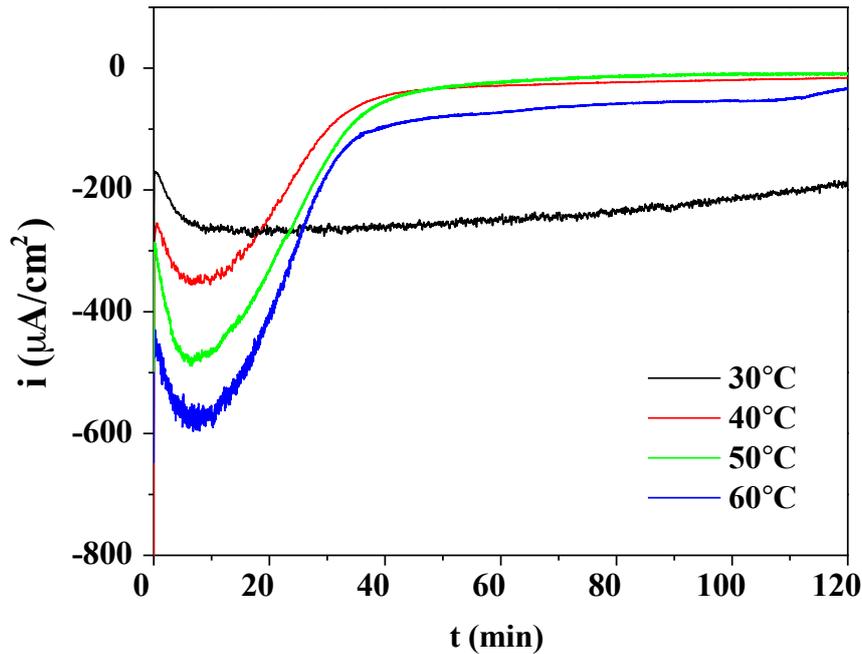


Figure III.3: Evolution du courant en fonction du temps pour l'eau à une dureté de 102 °F en l'absence d'inhibiteur à (30, 40, 50 et 60 °C).

III.2.2.3 Analyse par impedancemétrie

Afin de caractériser le dépôt formé de CaCO_3 , nous avons effectué des mesures d'impédance électrochimique sur l'électrode d'acier inox dans l'eau de Bir Aissa de dureté 102 °F après avoir imposé pendant 120 minutes un potentiel de -1050 mV/ECS correspondant à la réduction de l'oxygène dissous. Ces mesures, réalisées à une température de 40 °C, ont été obtenues en mode potentiostatique avec une amplitude du signal de la perturbation de 10 mV.

Les résultats sont représentés sous forme d'un graphe de Nyquist pour des valeurs de fréquences comprises entre 100 KHz et 50 mHz (figure III.4). On distingue deux boucles capacitives aplaties et décentrées par rapport à l'axe des réels. Cette allure, reflet d'une distribution de temps propre au phénomène associé à la boucle, est déjà observée sur plusieurs types d'électrodes recouvertes d'une couche poreuse. Ces deux boucles sont interprétées classiquement 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 d'or [12, 13], 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 explique la formation

d'un dépôt poreux de plus en plus épais et la difficulté que rencontrent les molécules de dioxygène pour atteindre la surface réactionnelle.

Toutefois, pour des dépôts formés à des temps d'immersion inférieurs à 40 minutes, seule une boucle capacitive apparaît, traduisant ainsi une surface peu recouverte du dépôt calcaire, où l'impédance de la réaction de l'oxygène dissous est la plus importante. Conséquence de la limitation du phénomène de transport, l'interface se comporte alors selon la réaction la moins résistive, la réaction de réduction de l'eau, qui est indépendante du phénomène de transport. Ce système est loin d'être simple car il implique deux réactions parallèles : la réduction de l'oxygène dissous et la réduction de l'eau.

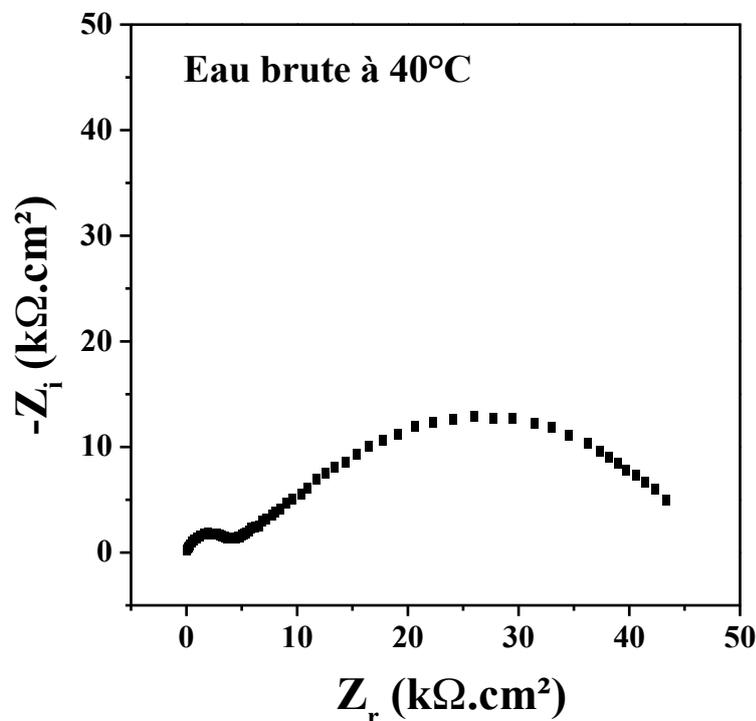


Figure III.4: Diagramme d'impédance obtenu sur un dépôt de $CaCO_3$ électrodéposé pendant 120 min sur une électrode en acier inox, $TH=102^\circ F$, $T= 40^\circ C$ (potentiel à l'abondant).

III.2.2.4 Analyse de surface

Nous avons examiné au MEB l'état de surface d'électrodes ayant subi une polarisation au potentiel de l'oxygène dissous (figure III.5). Le recouvrement de la surface est bien net par un dépôt de carbonate de calcium. Nous observons en grande majorité des cristaux d'apparence cubiques sans orientation privilégiée, et de différentes tailles qui d'après la littérature seraient de la calcite [14, 15]. Le nombre important de ces cristaux peut signifier une germination

relativement aisée. Ce résultat conforte bien l'analyse électrochimique par chronoampérométrie (courant résiduel relativement faible).

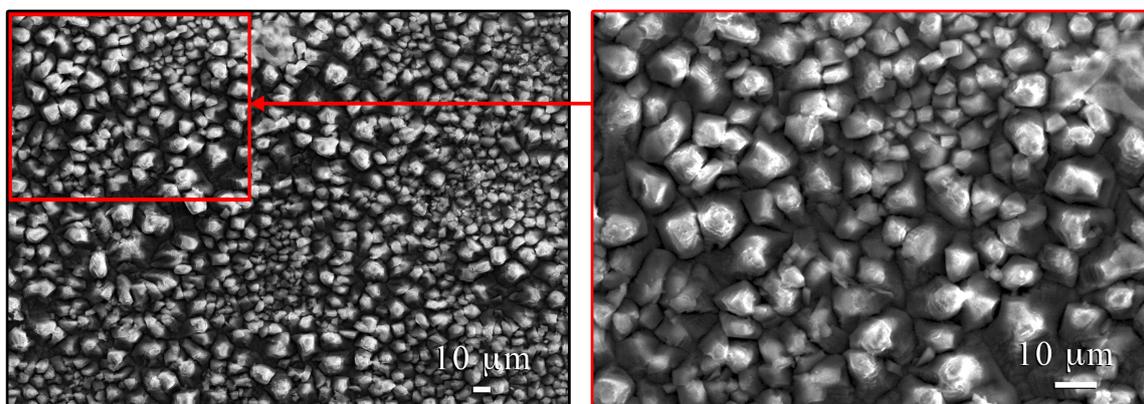


Figure III.5: Images MEB de l'acier inox recouvert de dépôt de carbonate de calcium à 40°C.

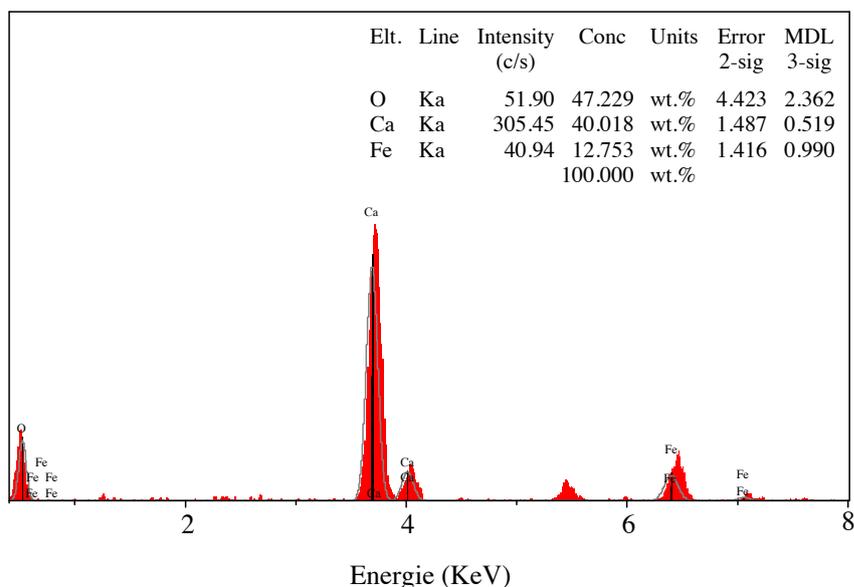


Figure III.6: Spectre EDX de l'acier inox recouvert de dépôt de carbonate de calcium

La figure III.6 représente le spectre EDX de l'acier inox recouvert de dépôt de CaCO_3 formés électrochimiquement. Cette figure a révélé la présence de pics relatifs au calcium et à l'oxygène.

A l'effet d'identifier précisément ces dépôts, nous avons analysé le même échantillon par diffraction aux rayons X (figure III.7). Seuls les pics relatifs à la calcite ont pu être détectés.

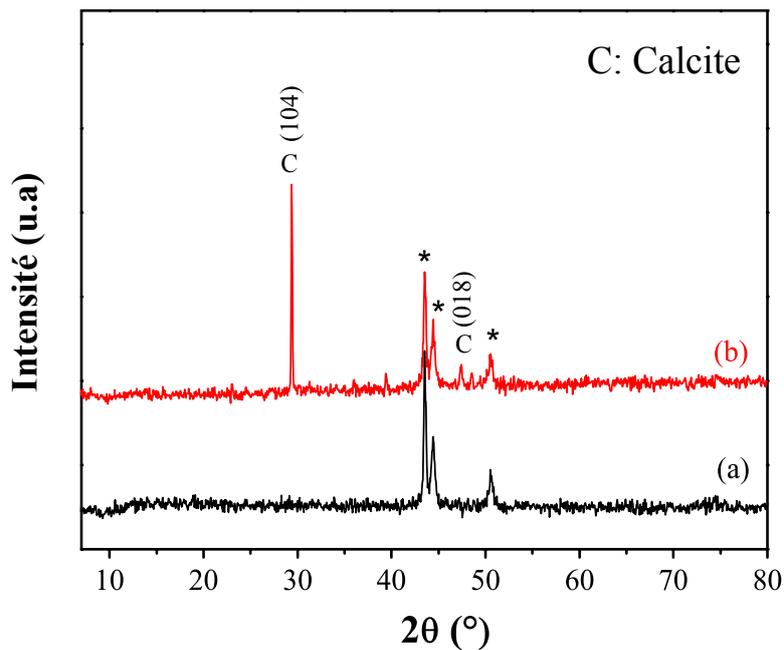


Figure III.7: Spectre DRX du (a) substrat en acier inox et (b) substrat recouverte de dépôt de carbonate de calcium à 40°C.

III.2.3 Etude chimique

III.2.3.1 Composition du carbonate de calcium formé chimiquement

Le tartre obtenu chimiquement à partir de l'eau de Bir Aissa a été caractérisé par IR et par diffraction des rayons X (DRX). La figure III.8 montre que le dépôt de carbonate de calcium est formé de : vaterite, calcite et aragonite.

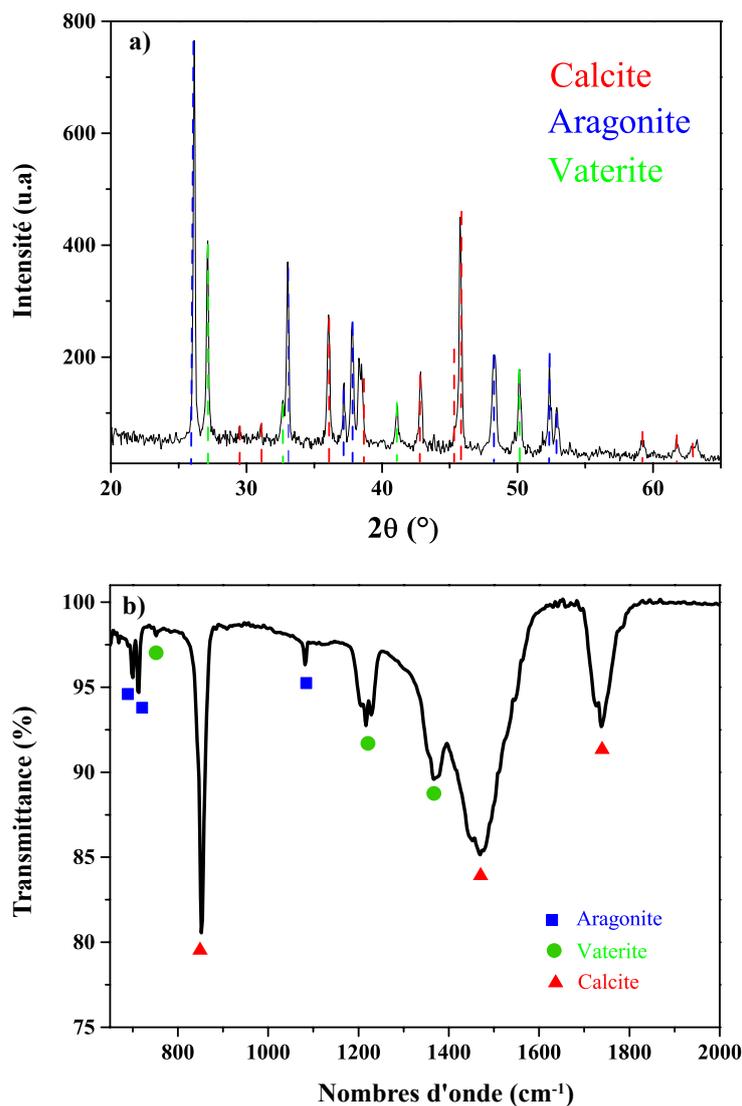


Figure III.8: (a) DRX et (b) Spectre IR du tartre formé chimiquement à partir de l'eau de Bir Aissa.

III.2.3.2 Précipitation contrôlée rapide (PCR)

Il a été démontré que, dans les procédés électrochimiques, les échantillons d'eau étudiés ont atteint des niveaux de saturations très élevées dans le voisinage de l'électrode [16]. Des calculs basés sur la théorie Legrand-Poirier-Leroy [17] démontre que les valeurs de niveau de saturation est le même pour les autres méthodes. Dans ce cas, l'eau est complètement instable et se caractérise par la précipitation spontanée de CaCO_3 .

Les conditions thermodynamiques ne sont plus les mêmes que dans un phénomène d'entartrage réelle. Par conséquent, la méthode Précipitation contrôlée rapide (PCR) a été choisie, avec un

niveau de saturation modérée sur la concentration de CaCO_3 afin d'évaluer de manière représentative la proportion de l'entartrage pour les eaux naturelles.

Sur la figure III.9, on peut distinguer la courbe de pH et de résistivité de l'eau de Bir Aissa suivant le protocole de la méthode PCR détaillé dans le chapitre II.

D'après la figure III.8, le $\text{pH}_{\text{limite}}$ correspond au seuil de précipitation lorsque la précipitation homogène se produit. L'expérience PCR met en évidence deux paramètres de la précipitation :

Le premier domaine : métastable ($T < T_{\text{limite}}$) la précipitation est possible, mais n'est pas facile à observer visuellement et dans lequel les noyaux colloïdales CaCO_3 apparaissent. Ces noyaux peuvent adhérer fortement à la paroi métallique et aider le développement du tartre. Cette étape est principalement le dégazage du CO_2 dissous, les réactions d'équilibre bascule vers la gauche, de sorte que la concentration de la OH^- augmenté en même temps que les valeurs de pH. Dans un phénomène naturel d'entartrage de façon semblable, la germination et la croissance de carbonate de calcium ont commencés, et le coefficient de sursaturation a commencé à augmenter.

Les réactions qui se passent dans ce domaine sont les suivants:



Le second domaine : la précipitation homogène ($T > T_{\text{limite}}$) : La nucléation est rapide, massive et suivie d'une phase de croissance [18]. De cette manière, le précipité de carbonate de calcium commence à se produire dans la solution. La concentration en H^+ augmente et les valeurs de pH diminue suivant les réactions :



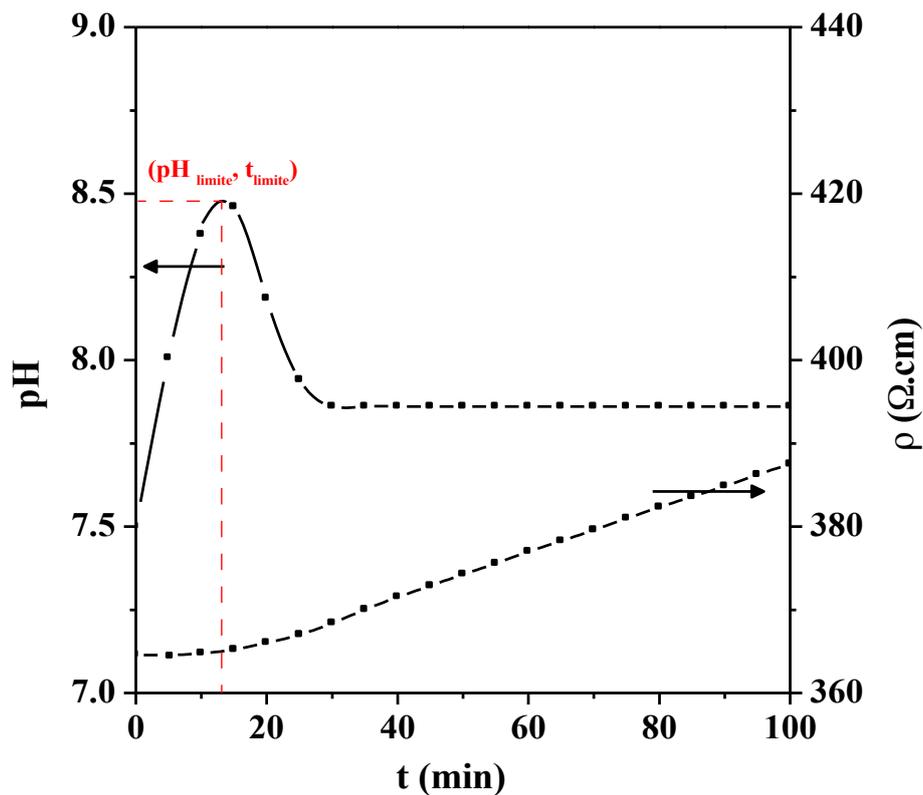


Figure III.9: Courbes de pH et de résistivité en fonction du temps pour l'eau de Bir Aissa.

III.3 Conclusion

L'étude physico-chimique de l'eau de la conduite reliant le barrage de AIN ZADA à Sétif permet de démontrer que cette eau n'est pas entartrant et que le phénomène de dégazage de l'eau à travers cette conduite est inexistant.

En revanche, l'étude physico-chimique de l'eau du forage de Bir Aissa permet de démontrer que l'eau a une très forte dureté de 102°F et qu'elle est extrêmement entartrante. Les méthodes de caractérisations (IR, DRX) ont révélé que le tartre provenant de ce forage contient l'association des trois variétés cristallographiques : calcite, vaterite et aragonite.

La cinétique de précipitation du CaCO_3 sous l'effet de la réduction cathodique de l'oxygène dissous a été étudiée. Afin de suivre la croissance du tartre sur une électrode en acier inox plongée dans une eau de forage à 102 °F, différentes techniques électrochimiques telles que la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique associées à des méthodes de caractérisations de surface (MEB, DRX, IR) ont été utilisées.

A l'issue de cette étude, il a été constaté que le dépôt formé après 120 minutes d'immersion en imposant un potentiel approprié, déduit par les courbes chronoampérométriques tracées, est formé d'une seule variété cristallographique : la calcite.

III.4 Références

- [01] J. Rodier, L'analyse de l'eau, Bordas, Paris. 1984.
- [02] F. Rouessac, A. Rouessac, Analyse chimique, 3^{ème} édition, Masson, 1992.
- [03] B. Cordonnier, Chimie des eaux naturelles et des eaux résiduelles industrielles, Traitement des eaux, Editions Technip, Paris 1991, 235-293.
- [04] J. Rodier, l'Analyse de l'eau, 6^{ème} édition Dunod, 1978, p.3-497, p.647-697.
- [05] G. Poindessous, Etude de la germination croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique influence de la teneur en oxygène et du transport de matière, Thèse de doctorat, université de Paris VI. 1998.
- [06] M. M. Tlili, Etude des mécanismes de précipitation de carbonate de calcium. Application à l'entartrage, Thèse de doctorat, université de Sfax, Tunisie, 2002.
- [07] M. Zidoune, Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques, Thèse de doctorat, université Paris VI, France. 1996.
- [08] J. Ledion, P. Leroy, J.P. Labbe, Determination of encrusting power of a water by accelerated scaling test, TSM-l'eau 80 (1985) 323-328.
- [09] W. Lin, C. Colin, R. Rosset, Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage, TSM-l'eau 85 (1990) 613-620.
- [10] H.S. Ras, S.Ghizellaoui, Determination of anti-scale effect of hard water by test of electrodeposition, Procedia Engineering 33 (2012) 357–365.
- [11] R. Ketrane, B. Saidani, O. Gil, L. Leleyter, F. Baraud, Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: effect of temperature and concentration, Desalination 249 (2009) 1397–1404.
- [12] R. Ketrane, Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition : Effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien. Thèse de doctorat, université de Béjaia, Algérie. 2010.
- [13] O. Devos, C. Gabrielli, B. Triboulet, Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition, Electrochimica Acta 52 (2006)1413-1422.
- [14] C.h. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, P.h. Refait, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques 3- Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II), Electrochim. Acta 48 (2001) 645-1654.
- [15] N. Abdel-Aal, K.Sawada, Inhibition of adhesion and precipitation of CaCO₃ by aminopolyphosphonate, J. Cryst. Growth 256 (2003)188-200.

- [16] M.M. Tlili, M. Benamor, C. Gabrielli, H. Perrot, B. Tribollet, Influence of the interfacial pH on electrochemical CaCO₃ precipitation, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 765–771.
- [17] L. Legrand, G. Poirier, P. Leroy, *Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles*, Eyrolles, Paris, 1981.
- [18] G. Gauthier, Y. Chao, O. Horner, O. Alos-Ramos, F. Hui, J. Lédion, H. Perrot, Application of the Fast Controlled Precipitation method to assess the scale-forming ability of raw river waters, *Desalination* 299 (2012) 89–95

Chapitre IV: Etude des inhibiteurs d'entartrage

Etude chimique et électrochimique de trois inhibiteurs de tartre de l'eau de Bir Aissa, composé de trois parties. Le présent chapitre est consacré à l'évaluation de la performance des inhibiteurs contre la formation du tartre sur les parois métalliques des conduites d'eaux potables.

Afin d'étudier le pouvoir tartrifuge de trois inhibiteurs et évaluer leurs concentrations optimales pour empêcher la formation du dépôt « CaCO_3 », nous avons procédé à :

- L'étude du mélange acide citrique/citrate de sodium dans l'eau de Bir Aissa en utilisant plusieurs méthodes chimiques, électrochimiques et morphologiques;
- L'étude de l'acide glutamique comme antitartre dans les eaux naturelles, ainsi que l'influence de la température sur son pouvoir tartrifuge;
- La synthèse d'un inhibiteur vert à partir d'une plante aux vertus médicinales et l'étude de son efficacité contre la formation du tartre dans l'eau de Bir Aissa.

Le but que nous nous sommes fixé consiste à déterminer la modification éventuelle du pouvoir entartrant d'eaux dures (Bir Aissa) par l'ajout de ces inhibiteurs aux propriétés différentes afin d'optimiser de façon durable le meilleur inhibiteur d'entartrage.

IV.1 Précipitation du CaCO_3 en présence d'acide citrique et citrate de sodium

IV.1.1 Précipitation du carbonate de calcium en présence d'acide citrique

La formation de dépôts de carbonate de calcium pose un problème majeur aux installations industrielles ou domestiques, alimentées en eaux naturelles ou de distribution et engendre 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 du travail que nous exposons, nous avons testé un mélange de deux inhibiteurs, l'acide citrique et le citrate de sodium.

L'acide citrique (CA) (acid 2-hydroxy-1, 2, 3-propane tricarboxylique, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) est l'un des acides organiques les plus utilisés en raison de sa faible toxicité comparativement aux autres acidifiants [1]. Pour preuve, il est utilisé comme additif dans l'industrie agro-alimentaire (aliments et boissons non alcoolisées). Il est également utilisé comme ingrédients dans la fabrication des détergents et les produits de nettoyage [2].

De nombreux travaux sur l'acide citrique ont été effectués au cours de ces dernières années. Wada et al. [3] ont couplé la méthode de pH dérivé et la technique de diffusion de lumière pour étudier l'influence de cinq acides carboxyliques naturels, à savoir l'acide malonique, l'acide maléique, l'acide succinique, l'acide tartrique, et l'acide citrique (AC) sur la cristallisation de CaCO_3 . Dans le cas de AC, une concentration de 13 mg / L a montré son efficacité pour inhiber une concentration totale de calcium de 800 mg / L.

Reddy et al. ont utilisé la technique de composition constante pour déterminer le taux de croissance de la calcite en présence de AC à 25 ° C et à un pH de 8,55 [4]. Les auteurs ont montré que AC agit seulement sur la croissance de la calcite à des concentrations élevées (plus 10 mg / L). Ceci pourrait être lié au fait que AC est un acide polycarboxylique linéaire.

Afin d'approfondir nos connaissances et apporter d'autres voies susceptibles d'améliorer davantage l'efficacité de l'acide citrique. Nous avons opté pour l'association de l'acide citrique et le citrate de sodium comme inhibiteur de CaCO_3 .

Nous exposons dans le présent travail l'étude des deux inhibiteurs séparément par voie chimique et électrochimique pour évaluer leurs efficacités contre la formation de calcaire dans les eaux naturelles. Nous avons ensuite étudié leur mélange à différentes concentrations afin d'apprécier la meilleure concentration contre la cristallisation de CaCO_3 .

IV.1.1.1 Analyses chronoampérométriques

Les essais ont été réalisés sous polarisation cathodique, au potentiel de -1050 mV/ECS, pour lequel le dégagement de l'hydrogène n'influe pas sur la cinétique de formation des dépôts. La vitesse d'agitation a été fixée à 300 tr/mn et une température de 40 °C a été maintenue tout au long de ces essais.

La figure IV.1 représente les courbes chronoampérométriques obtenues en présence de l'inhibiteur AC. Une variation décroissante de l'intensité du courant en fonction du temps est enregistrée. Ceci est attribué à un effet inhibiteur de l'acide citrique empêchant ainsi la formation d'une couche compacte et bloquante. Cet effet est encore plus marquant en présence de 70 mg/L de AC, comme en témoigne la figure IV.1 Le courant enregistré est plus élevé et reste stable dès les premiers instants jusqu'à la fin de l'expérience.

Les résultats réunis dans le tableau IV.1 à partir des courbes indiquent qu'en absence de l'inhibiteur, le temps de nucléation (t_n) est court et le courant résiduel (i_r) est faible. D'autre part on observe une augmentation des valeurs de t_n et i_r avec l'augmentation de la concentration de CA. Cela indique que la cinétique de dépôt est ralentie et son mécanisme est modifié.

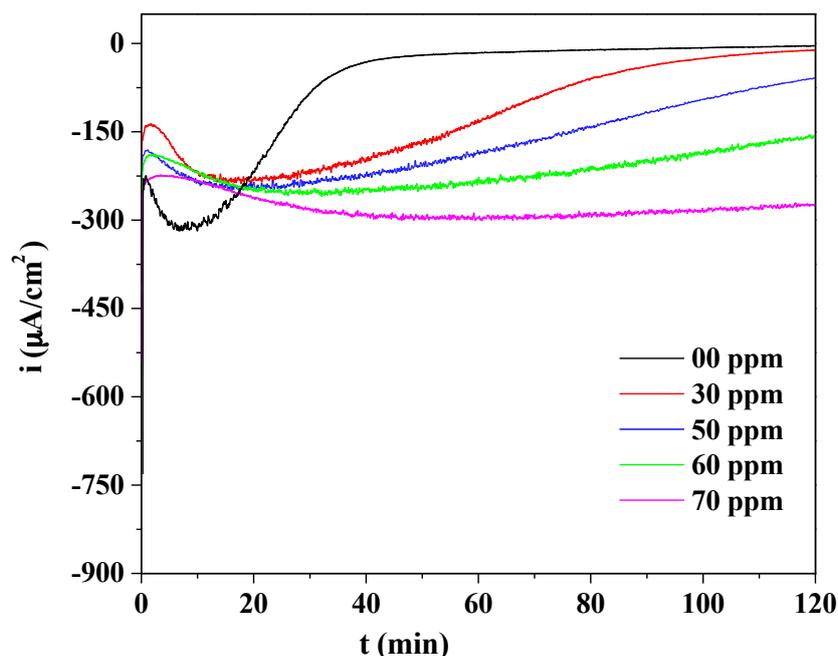


Figure IV.1: Courbes chronoampérométriques sur une électrode d'acier inox polarisée à $E = -105$ mV/ECS (vitesse d'agitation = 300 rpm) sur l'eau de Bir Aissa en présence de différentes concentrations AC.

Tableau IV.1: Paramètres obtenus à partir des courbes de chronoampérométrie.

Concentration AC (mg /L)	00	30	50	60	70
Temps de germination (mn)	08	29	38	74	17
Temps de formation (mn)	35	91	-	-	-
Courant résiduel ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	6.1	14.8	71.8	168.4	276

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Westin et Rasmuson [5] qui ont étudié le comportement de carbonate de calcium en présence de l'acide citrique. En utilisant des calculs de spéciation chimiques, l'augmentation de la concentration de l'acide augmente le temps de nucléation. L'acide citrique a plus d'effet sur le temps de nucléation et sur l'énergie interfaciale estimée [6]. Ils ont démontré que AC affecte le processus de cristallisation et de croissance de l'aragonite plus que la calcite.

IV.1.1.2 Analyse par impedancemétrie

Nous avons également suivi par impedancemétrie l'évolution des dépôts générés sur l'électrode de travail après 150 minutes d'électrodéposition dans les solutions contenant différentes concentrations d'AC (Figure IV.2).

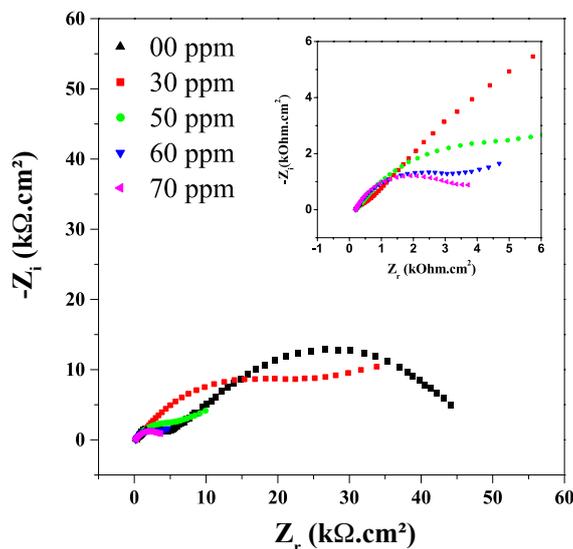


Figure IV.2: Diagrammes d'impédances d'une électrode à circuit ouvert en absence et en présence de différentes concentrations d'AC.

Les diagrammes obtenus traduisent la prédominance de deux processus. On notera cependant que l'allure des diagrammes est dépendante de la quantité d'AC ajoutée. En effet, pour la concentration 30 mg/L, le spectre obtenu a le même aspect que ceux observés en absence d'inhibiteur. Dès que l'on augmente la quantité d'AC à 60 et à 70 mg/L, on ne voit apparaître qu'une seule boucle capacitive. Ce comportement correspondant à la réaction de réduction de l'eau, reflète un faible recouvrement de la surface.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par chronoampérométrie semble indiquer que la présence d'une seule boucle, de diamètre réduit, dans le diagramme d'impédance est liée au pouvoir d'inhibition de l'acide citrique présent dans la solution. Le taux de recouvrement de la surface est intimement lié à la réponse de l'interface que ce soit par les mesures stationnaires ou transitoires [7].

IV.1.2 Analyse par PCR

En complément de l'étude de l'AC pour l'inhibition du tartre dans les eaux de duretés élevées, on a testé la méthode PCR afin de mieux comprendre l'efficacité de l'AC pour la nucléation homogène. On a étudié l'action d'AC contre le phénomène d'entartrage avec les concentrations (00, 10, 25, 30, 40, 50, 70 mg/L). La superposition des courbes de pH et la résistivité sont présentées sur la figure IV.3 suivante :

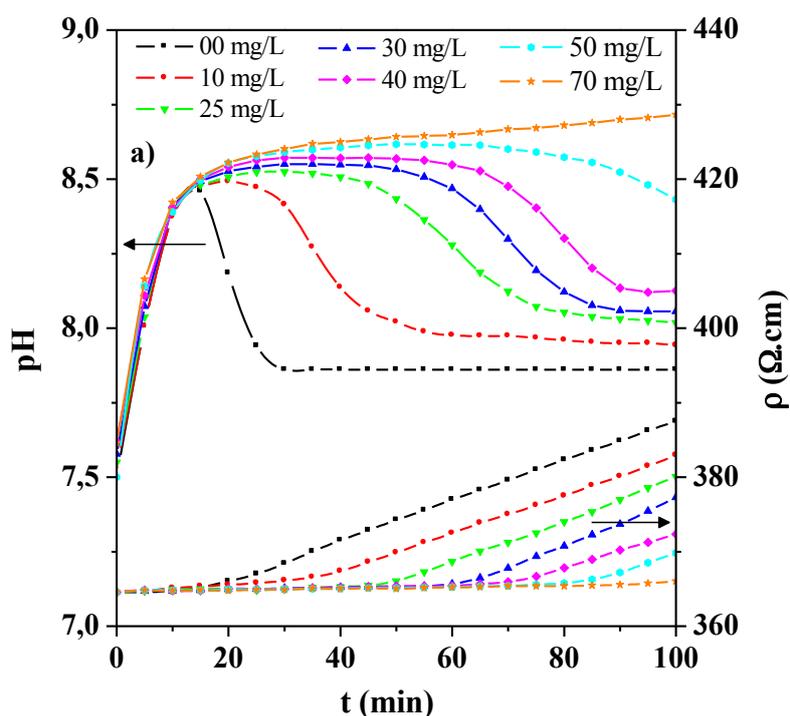


Figure IV.3: Variation du pH et de la résistivité en fonction du temps avec différentes concentrations de l'inhibiteur AC.

Comme indiqué au tableau, le temps de précipitation est de 15 minutes pour l'eau non traitée. Après l'ajout de 10 mg/L d'AC, le temps de précipitation est retardé de 35 minutes.

On constate que plus la concentration d'AC augmente plus $\text{pH}_{\text{limite}}$ et T_{limite} augmentent jusqu'à une inhibition totale à 70 mg/L (tableau IV.2).

Tableau IV.2: Evolution de pH limite et t limite en fonction du la concentration de AC en utilisant la méthode PCR

	0 mg/L	10 mg/L	25 mg/L	30 mg/L	41 mg/L	50 mg/L	70 mg/L
pH _{limit}	7,9	8,05	8,31	8,39	8,42	8,68	-
t _{limit} (mn)	15	40	60	70	75	90	-

Pour plus de précision, on a calculé le taux d'efficacité selon la formule suivante [8] détaillée dans le chapitre II:

$$E = \frac{\int \rho_0 dt - \int \rho_i dt}{\int \rho_0 dt - \int \rho_{np} dt} \quad (\text{IV.1})$$

Les résultats sont représentés sur la figure IV.4.

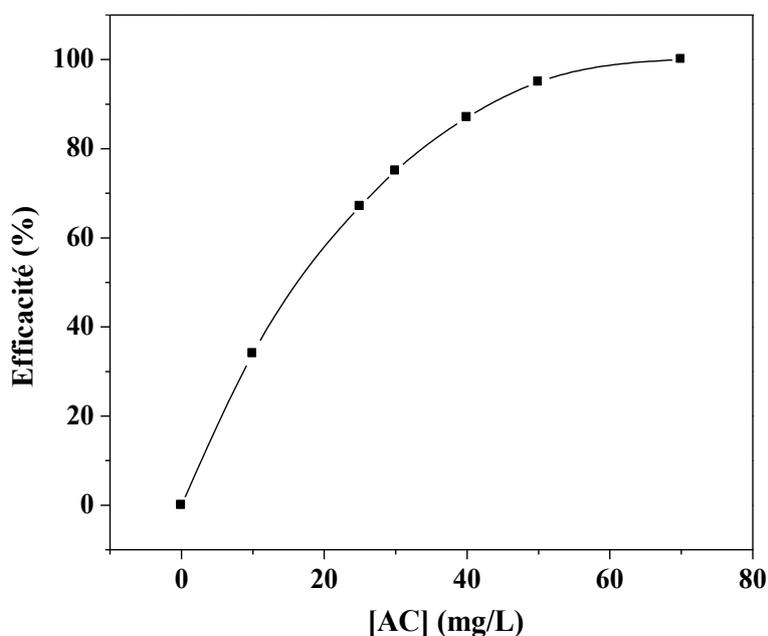


Figure IV.4: Evolution de l'efficacité d'inhibition pour différentes concentrations de l'inhibiteur AC.

Les résultats obtenus par la méthode PCR montrent que plus la concentration de l'acide citrique augmente plus le taux d'efficacité augmente jusqu'à atteindre une inhibition totale avec 70 mg/L. Cependant, cette concentration est trop élevée pour une eau potable. D'où l'utilisation d'un autre élément capable d'améliorer l'efficacité de l'acide citrique tout en gardant une concentration acceptable.

IV.1.3 Précipitation du carbonate de calcium en présence de citrate de sodium

IV.1.3.1 Analyses chronoampérométriques

La même étude a été faite pour le citrate de sodium (CS), à savoir la chronoampérométrie, l'impédancemétrie et la PCR dans les mêmes conditions citées auparavant. La figure IV.5 montre l'évolution des courbes de chronoampérométrie pour différentes concentrations de CS. On peut remarquer que le CS ne joue pas le rôle d'inhibiteur de l'entartrage.

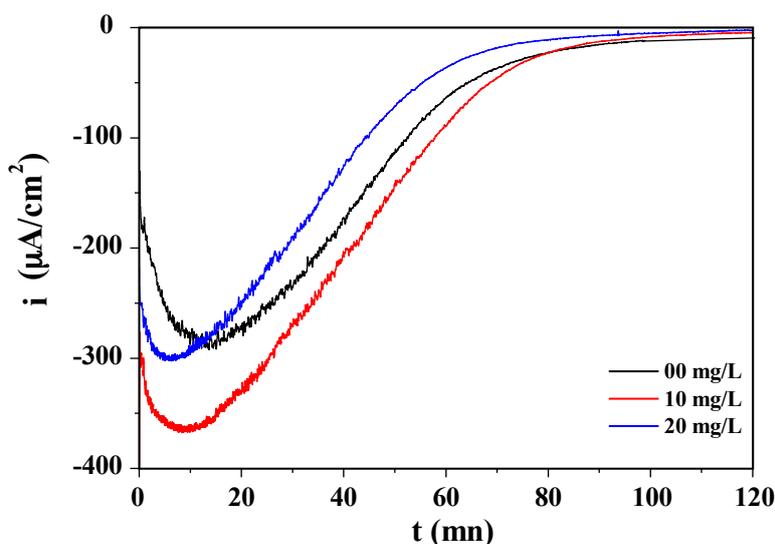


Figure IV.5: Courbes chronoampérométriques sur une électrode d'acier inox polarisé à $E = -1050$ mV/ECS (vitesse d'agitation = 300 rpm) sur l'eau de Bir Aissa en présence de différentes concentrations CS.

D'après le tableau IV.3, le temps de la germination et de formation est accéléré par rapport à l'eau brute pour 10 mg/L de CS. Alors que pour 20 mg/L, on constate d'après ces courbes de polarisations cathodiques une forme de l'inhibition.

Tableau IV.3: Paramètres obtenus à partir des courbes de chronoampérométrie

Concentration SC (mg/L)	0	10	20
Germination time (mn)	8	5	10
Formation time (mn)	35	74	61
Residuel current ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	6.1	5.5	4.6

IV.1.3.2 Analyse par impedancemétrie

Ces résultats sont confirmés par la caractérisation des dépôts formés sur la surface de l'électrode par spectroscopie d'impédance électrochimique. La figure IV.6 montre que pour les concentrations 10 et 20 mg/L, le diamètre de la boucle augmente avec le temps. Cela signifie que la résistance de polarisation R_p augmente avec le recouvrement progressif de la surface de l'électrode.

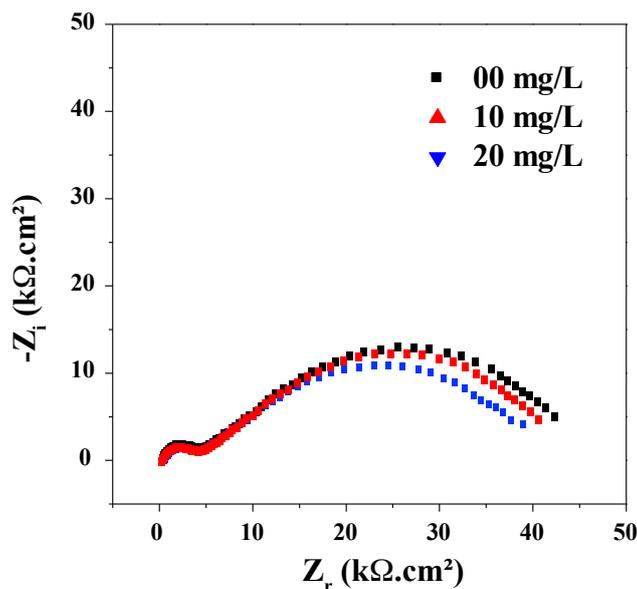


Figure IV.6: Diagrammes d'impédances d'une électrode à circuit ouvert en absence et en présence de différentes concentrations de CS.

IV.1.3.3 Analyse par PCR

Cette méthode permet de caractériser la proportion du tartre dans l'eau, en particulier l'eau naturelle. En fait, le principe de la méthode FCP est basé sur le dégazage du CO_2 par une agitation modérée. Le processus de nucléation-croissance de CaCO_3 est donc similaire à celle d'un phénomène d'entartrage réel [9].

D'après les courbes de pH et de résistivité (figure IV.1.7), il est constaté que la diminution de la concentration de citrate de sodium provoque une diminution de la formation de cristaux de CaCO_3 . On note également qu'avec la concentration 10 ppm, le pH augmente jusqu'à sa valeur maximale, ce qui signifie qu'il s'agit d'une inhibition maximale.

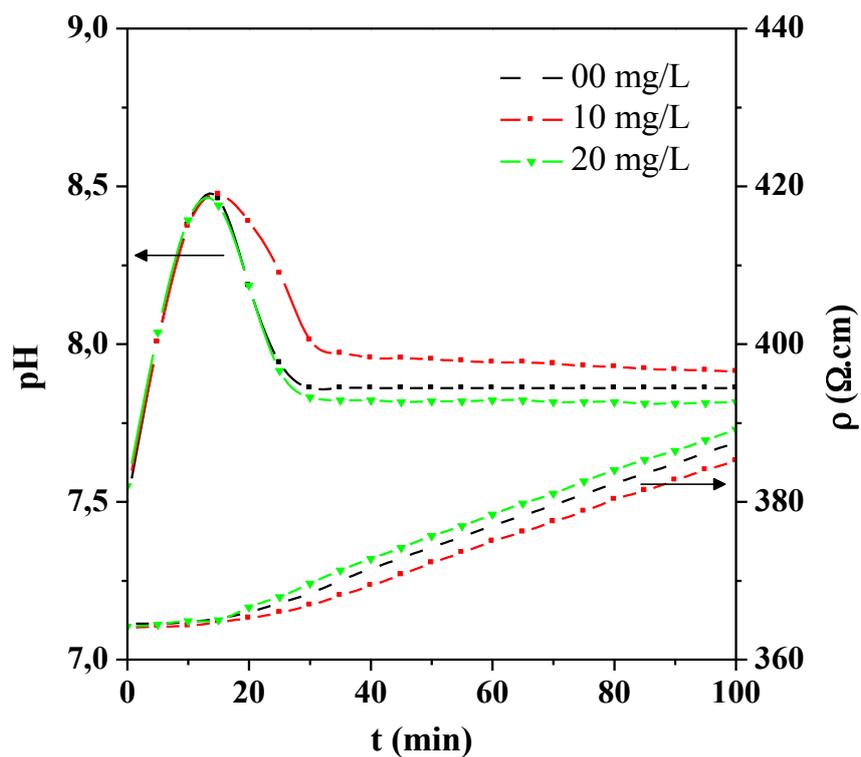


Figure IV.7: Variation du pH et de la résistivité en fonction du temps avec différentes concentrations de l'inhibiteur CS.

D'après le tableau IV.1.4, le temps de précipitation est retardé de 1 minute avec l'ajout de 10 mg/L et de 0.3 minute avec l'ajout de 20 mg/L. Ces résultats viennent confirmer ceux de la chronoampérométrie et de l'impédance.

Tableau IV.4: Evolution de pH limite et t limite en fonction du la concentration de CS en utilisant la méthode PCR.

	0 mg/L	10 mg/L	20 mg/L
pH _{limite}	7,9	7,9	7,9
t _{limite} (min)	15	16	15.3

IV.1.4 Précipitation du carbonate de calcium en présence du mélange acide citrique/citrate de sodium

En conclusion des précédents résultats, il ressort que l'acide citrique agit sur le tartre et assure une inhibition à une concentration de 70 ppm. Néanmoins, la quantité d'inhibiteur est trop élevée pour une eau potable et peut causer des problèmes de corrosion aux conduites.

Par contre et pour la même eau, l'utilisation de citrate de sodium comme inhibiteur ne peut agir sur la formation de tartre sur les parois métalliques.

Il est possible de combiner l'effet des deux inhibiteurs sur les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} , par un mélange de l'acide citrique et citrate de sodium pour former une solution tampon. A cet effet on a choisi ces trois mélanges représentés sur le tableau IV.5:

Tableau IV.5: Différents pourcentages et pH des mélanges (AC-CS) utilisés.

Mélanges	CA		SC		pH
	mg/L	%	mg/L	%	
M1	0.2 mg/L	50	0.2 mg/L	50	7,4
M2	0.1mg/L	25	0.2 mg/L	75	7,39
M3	0.2 mg/L	75	0.1 mg/L	25	7,45

IV.1.4.1 Analyses chronoampérométriques

D'après la figure IV.8, on observe pour les courbes de chronoampérométrie que le meilleur mélange est M1 avec un courant résiduel 333,68 μA reflétant une faible formation de CaCO_3 sur l'électrode en acier inoxydable.

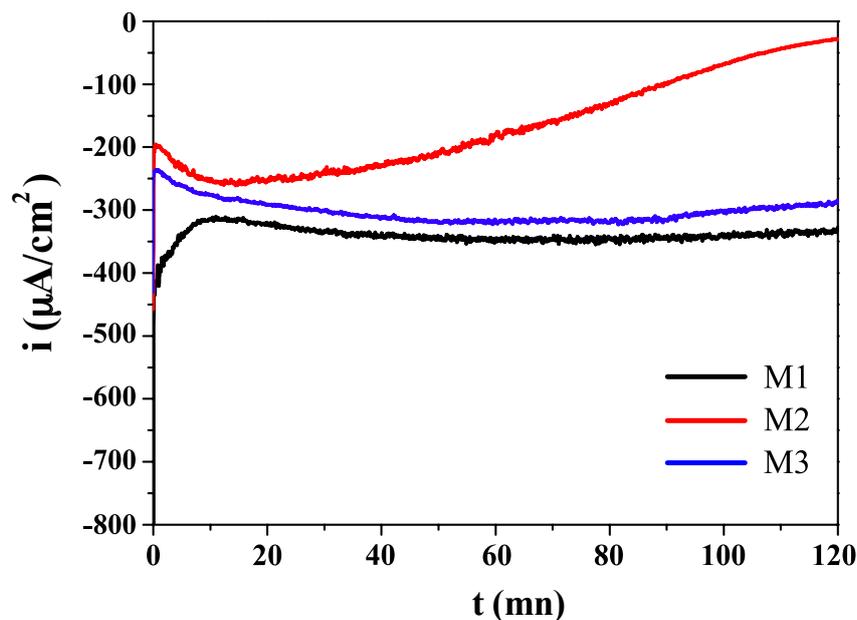


Figure IV.8: Courbes chronoampérométriques sur une électrode d'acier inox polarisée à $E = -1050 \text{ mV/ECS}$ (vitesse d'agitation = 300 rpm) sur l'eau de Bir Aissa en présence de différentes concentrations du mélange (AC-CS).

IV.1.4.2 Analyse par impédancemétrie

Les diagrammes d'impédance représentés sur la figure IV.9, montrent également que seul M1 donne une seule boucle capacitive. Ce comportement correspond à la réaction de réduction de l'eau qui reflète un faible recouvrement de la surface active.

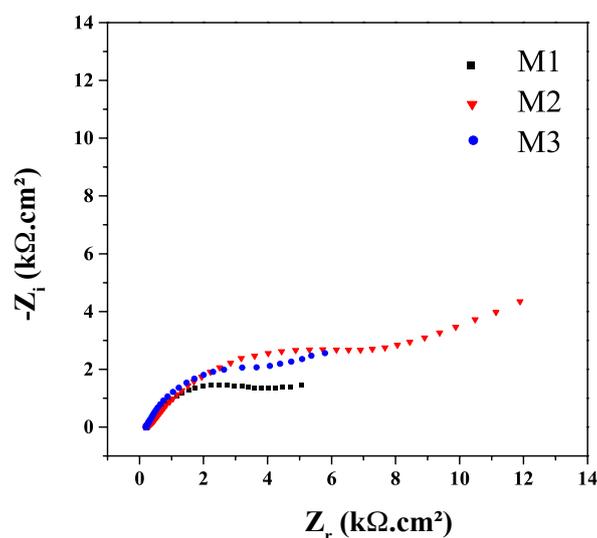


Figure IV.9: Diagrammes d'impédances d'une électrode à circuit ouvert en absence et en présence de différentes concentrations du mélange (AC-CS).

IV.1.4.3 Analyse par PCR

Pour étudier le comportement du mélange (AC-CS) sur le tartre dans l'eau de Bir Aissa, les trois concentrations (M1, M2 et M3) ont été testées avec la méthode PCR.

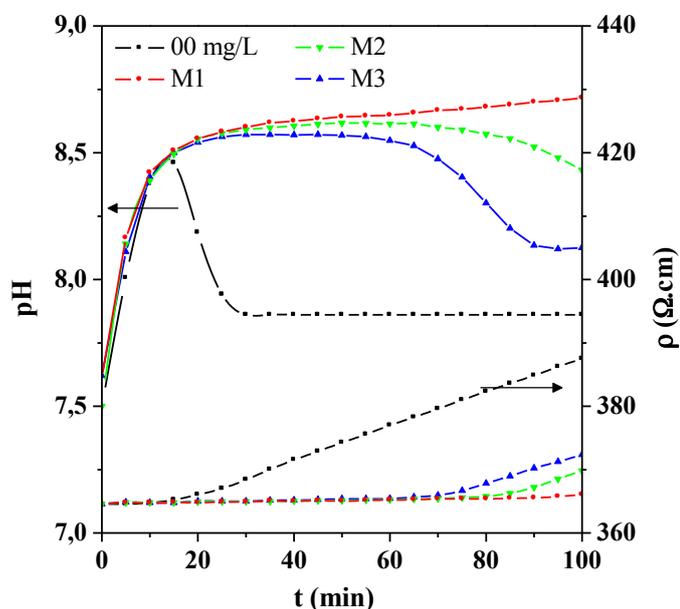


Figure IV.10: Variation du pH et de la résistivité en fonction du temps avec différentes concentrations du mélange (AC-CS).

D'après les courbes de pH et de résistivité figure IV.10, on constate que M1, M2 et M3 retardent efficacement le temps de précipitation. On remarque aussi qu'il n'y a aucune nucléation pour la concentration M1. Cela confirme davantage que M1 attient une inhibition totale.

Tableau IV.6: Evolution de $\text{pH}_{\text{limite}}$ et t_{limite} en fonction de la concentration du mélange (AC-CS) en utilisant la méthode PCR.

	0 mg/L	M1	M2	M3
$\text{pH}_{\text{limite}}$	7,9	-	8,6	8,55
t_{limite} (min)	15	-	70	55

IV.1.4.4 Mécanisme d'inhibition du mélange acide citrique/ citrate de sodium:

Pour mieux observer l'efficacité du mélange, nous l'avons comparé avec celle obtenue de CA et SC séparément. Les chronoampéromogrammes et diagrammes d'impédance correspondant aux trois inhibiteurs sont présentés dans la figure IV.11.

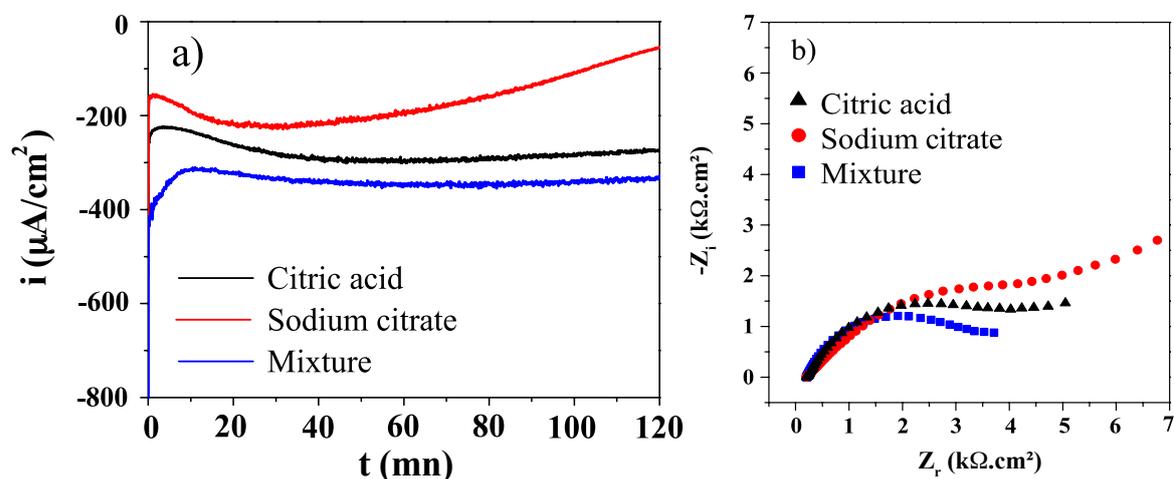


Figure IV.11: a) Superposition des courbes chronoampérométriques sur une électrode d'acier inox polarisé à $E=-1050\text{mV}/\text{ECS}$ (vitesse d'agitation = 300 rpm) sur l'eau de Bir Aissa des 3 inhibiteurs, b) Superposition des diagrammes d'impédances d'une électrode à circuit ouvert en présence des 3 inhibiteurs.

On peut voir que le mélange M1 inhibe fortement la croissance des dépôts de CaCO_3 en retardant la nucléation, comparativement aux deux inhibiteurs d'une efficacité moindre lorsqu'ils sont utilisés séparément. Le diagramme d'impédance montre une boucle avec un diamètre réduit, ce qui indique une inhibition de la formation de tartre.

La figure IV.12 représente le comportement de l'acide citrique lors de sa déprotonation en milieu riche en calcium et les réactions suivantes montrent les trois formes de dissociation de l'acide citrique:



D'après ces réactions et les valeurs de pH de mélange (tableau IV.1.5), on note que le pK_{a3} le plus élevé, l'espèce Cit^{3-} , prédomine et conduit à une chélation complète des cations

Ca^{2+} , en bon accord avec les résultats de Welling et al. [10] sur l'activité de chélation de l'acide citrique et le calcium (Figure IV.12).

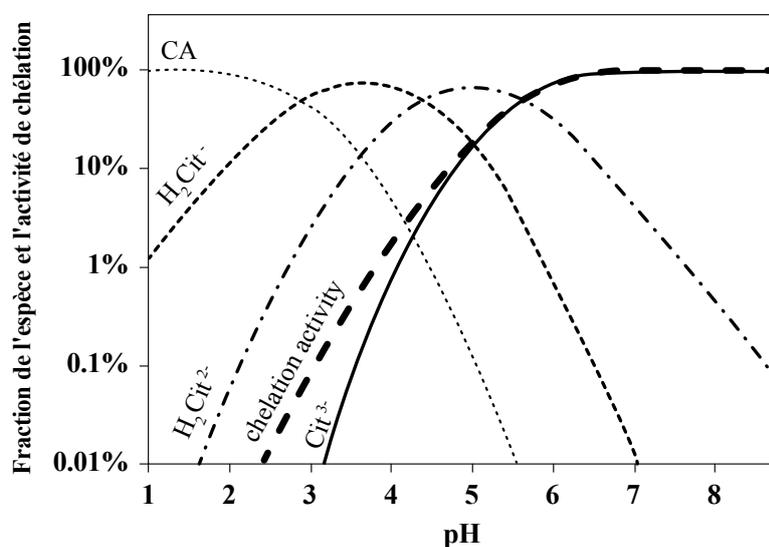


Figure IV.12: Relation entre les formes d'AC (H_2Cit^- , Hcit^{2-} , Cit^{3-}) et leur activité de chélation de calcium [11].

En outre, le mélange M1 (solution tampon) à pH 7.4 conduit à la formation d'ions Cit^{3-} , résultant de la déprotonation de l'acide citrique en présence de citrate conduisant à la formation des complexes calcium-AC. Les complexes calcium-CA formés deviennent citrate de calcium tétrahydraté (CACit ; $\text{Ca}_3 (\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) [11] comme indiqué sur la Figure IV.13 permettant ainsi, la chélation des ions Ca^{2+} libres présent dans les eaux de Bir Aissa [12].

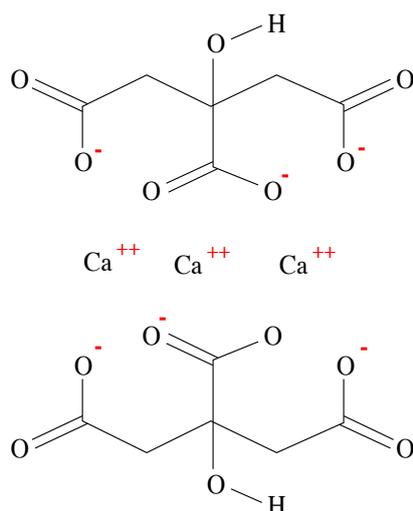


Figure IV.13: La structure moléculaire du complexe CACit .

IV.1.5 Analyse de surface

IV.1.5.1 Analyse par DRX

Afin d'examiner l'évolution de la microstructure des dépôts de CaCO_3 obtenus en l'absence et en présence de différents inhibiteurs, des mesures de diffraction aux rayons X (DRX) ont été effectuées sur les dépôts obtenus avec AC, CS ainsi que le mélange AC-CS qui sont représentés sur la figure IV.14.

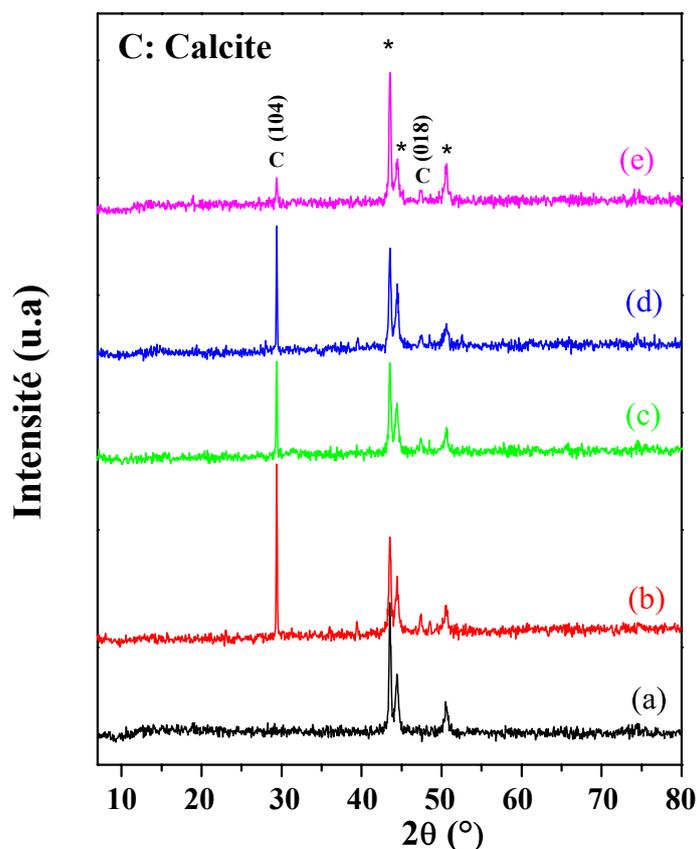


Figure IV.14: Spectres de DRX des dépôts: (a) acier inox, (b) CaCO_3 déposé en absence d'inhibiteur, (c) CaCO_3 déposé en présence de SC, (d) CaCO_3 déposé en présence d'AC et (e) CaCO_3 déposé en présence du mélange. (*) Indique les pics de l'acier inox.

Tous les pics sont en accord avec ceux du modèle de diffraction typique de CaCO_3 (JCPDS no. 00-047-1743). On peut voir que le dépôt de CaCO_3 présente une direction d'orientation préférentielle le long de la (1 0 4) direction détectée à $29,72^\circ$, ce qui suggère que les grains obtenus correspondent aux plans cristallographique de calcite [13]. On observe un autre pic caractéristique de la calcite (0 1 8) à 2θ de $47,3^\circ$. La comparaison des spectres sur la figure IV.14 montre une diminution des intensités des pics de la calcite avec les inhibiteurs

utilisés. Contrairement à celle obtenue en présence du SC (Figure 14 (c)), l'intensité du pic de la calcite (1 0 4) obtenue en présence du CA (Figure 14 (d)) diminue fortement. De meilleurs résultats sont obtenus avec le mélange comme le montre la Figure 14 (e), où une diminution significative est observée dans l'intensité du pic (1 0 4) et donc une augmentation de l'inhibition de calcite sur le substrat.

IV.1.5.2 Analyse par MEB

Pour mettre en évidence l'effet retardateur des inhibiteurs sur la cinétique de nucléation-croissance du carbonate de calcium, nous avons analysé par MEB des dépôts formés en présence de l'acide citrique seul, citrate de sodium seul et le mélange M1 (AC-CS). Les résultats sont très révélateurs et corroborent les conclusions tirées par les analyses électrochimiques et chimiques.

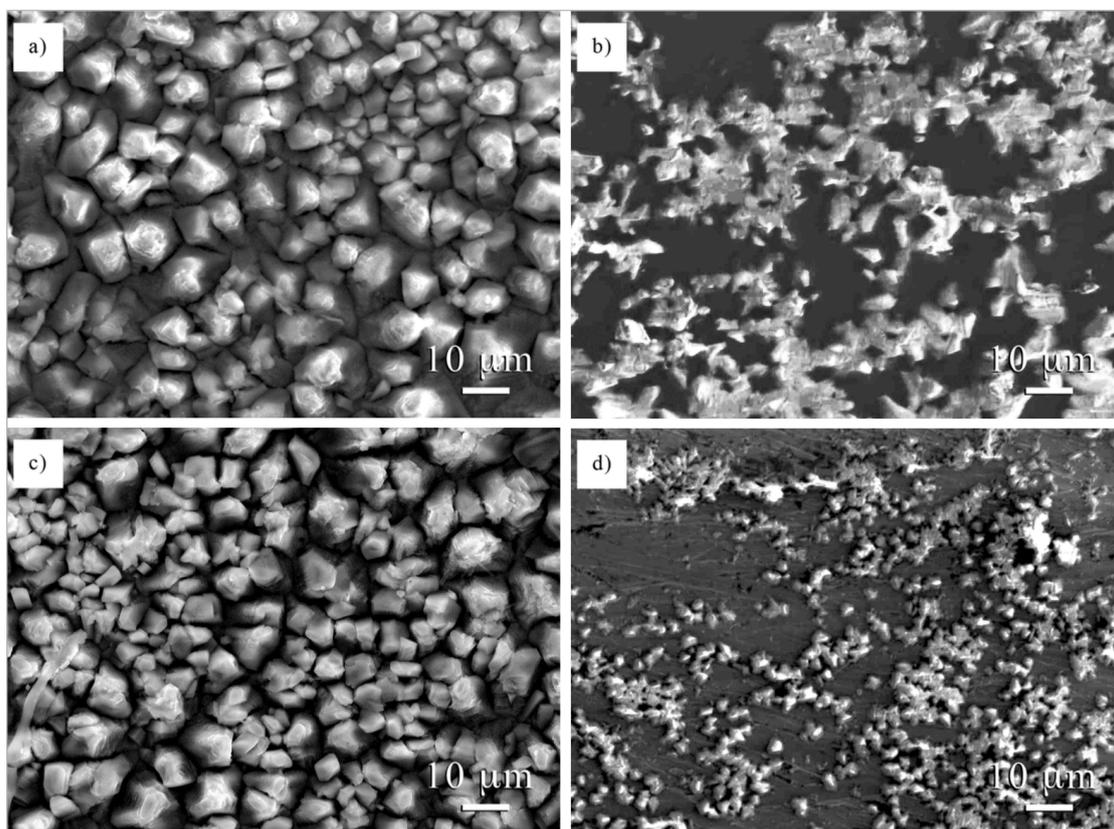


Figure IV.15: Images du microscope à balayage électronique du dépôt de tartre après 120 min d'électrodéposition: (a) sans inhibiteur, (b) avec 70 mg/L d'AC, (c) avec 20 mg/L de CS et (d) avec le mélange M1 (AC-CS).

Les micrographies MEB de la figure IV.15, montrent des cristaux cubiques correspondant à la forme de calcite CaCO_3 [14,15]. Il semble que le CS n'a pas inhibé la croissance de la calcite. En présence du mélange, on observe moins de grains de petite taille (de 10 à 2 μm).

L'analyse de l'échantillon préparé en présence du mélange M1 (AC-CS) ne montre que quelques particules éparpillées sur la surface, ce qui signifie qu'aucun dépôt significatif du carbonate de calcium n'est détecté. L'analyse EDS représenté par le tableau IV.7 montre une forte diminution de ration de poids de Ca^{2+} en présence d'un mélange (de 40 à 23 %). Comparativement avec ceux de Ca^{2+} et en présence de AC (39 %). Ces analyses constituent une preuve supplémentaire que l'effet inhibiteur est accentué lorsque l'acide citrique et citrate de sodium sont associés.

Tableau IV.7: Composition typique (rapport atomique) du tartre sur une électrode d'acier inoxydable à partir de la caractérisation EDS.

Les éléments	O	Fe	Ca
Sans inhibiteur	47,229	12,753	40,081
70mg/L AC	40,679	38,837	20,484
Mélange M1	35,917	50,811	12,821

IV.2 Précipitation du carbonate de calcium en présence d'acide glutamique

Les inhibiteurs d'entartrages couramment utilisés dans l'industrie sont les phosphates et polyphosphates, les esters phosphates, les phosphonates organiques, les polyacrylates, et d'autres polymères et copolymères de carboxylates, phosphonates, des sulfonâtes etc. [16] Cependant, Camargo et al. [17] ont démontrés que l'utilisation de ces composés génère une modification du cycle biologique. Dans le cas de la flore bactérienne, ils peuvent agir comme des perturbateurs de l'écosystème. On peut citer le cas de l'eutrophisation et la désoxygénation de l'eau qui sont les conséquences les plus dramatiques conduisant à la destruction d'organismes aquatiques.

De plus en plus de recherches sont menés pour développer de nouveaux inhibiteurs non toxiques, bioaccumulables et biodégradables. Un procédé commun pour contrôler le dépôt de tartre est l'utilisation de produits chimiques qui agissent comme des agents antitartre tels que

des acides carboxyliques comme le N, N-bis (carboxyméthyle) - acide L-glutamique [18-20]. L'acide glutamique (AG) est l'un des 22 acides aminés qui entre dans la composition des protéines. C'est un neurotransmetteur qui a pour rôle de stimuler le système nerveux central.

Les résidus d'acide glutamique proviennent des protéines plasmatiques telles que la prothrombine, le facteur VII, IX et X qui sont d'importants acides aminés riches en acide gamma-carboxyglutamique (Gla). Tous ces résidus sont modifiés à l'étape de translation par carboxylation en présence de vitamine K.

Dans le cadre de ce travail, nous avons testé ce composé afin d'évaluer son efficacité inhibitrice du tartre et d'évaluer sa stabilité à haute température. Le choix de ce paramètre est dicté par le fait que la majorité des dépôts incrustants de tartre sont plus souvent rencontrés dans les circuits d'eau chaude que dans les canalisations d'eau froide. Il est aussi bien établi dans la littérature que la plupart des inhibiteurs utilisés perdent leur efficacité à haute température.

IV.2.1 Analyses chronoampérométriques

Nous avons réalisé les mêmes essais que ceux décrits auparavant dans la solution d'eau brute de Bir Aissa à 40°C, en injectant cette fois-ci différentes quantités d'acide glutamique. Les résultats obtenus en présence des différentes concentrations d'acide glutamique à 40°C sont illustrés sur la figure suivante:

La figure IV.16 montre le passage du courant pour l'eau brute de Bir Aissa pour différentes concentrations de AG. En l'absence de AG, la courbe chronoampérométrique montre une forte diminution du courant cathodique après 10 min, en raison de la formation d'un dépôt de CaCO₃ isolant sur la surface de l'électrode. Il est à noter que la densité de courant diminue rapidement en raison de la formation d'ions OH⁻ qui provoquent l'alcalinité de l'électrode / solution interface. Cela conduit à un dépôt de CaCO₃ suivant l'équation suivante [21,22]:



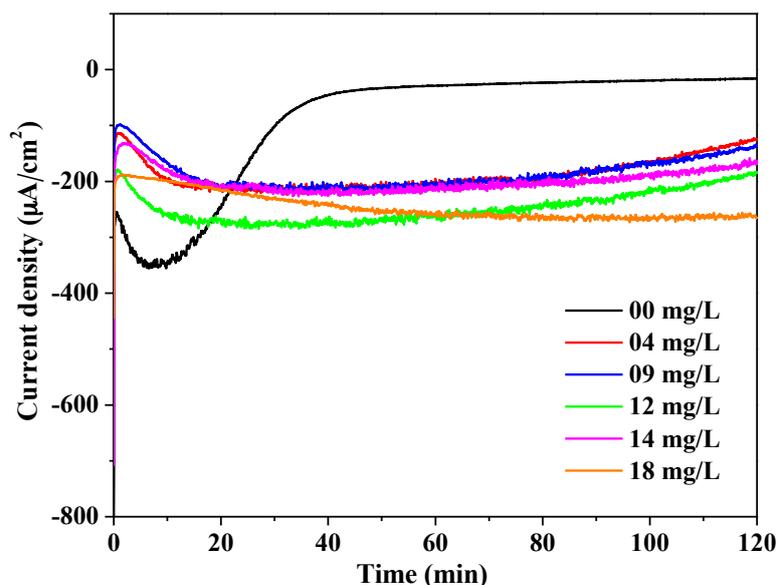


Figure IV.16: Courbes chronoampérométriques sur une électrode d'acier inox polarisée à $E = -1050$ mV/ECS (vitesse d'agitation = 300 rpm) sur l'eau de Bir Aissa avec différentes concentrations de l'inhibiteur AG à 40°C.

Le courant commence à diminuer lentement pour toutes les concentrations indiquant qu'une couche de CaCO_3 peut être formée à la même partie de la surface du métal [23, 24]. À 18 mg /L, le courant augmente au début puis se stabilise montrant l'effet d'AG, à cette concentration, sur la formation CaCO_3 .

Le tableau suivant (IV.8) regroupe les différents paramètres chronoampérométriques qui caractérisent la germination et la formation des cristaux CaCO_3 . Ces paramètres permettent une meilleure compréhension du taux d'inhibition de l'acide glutamique. D'après ces résultats, on remarque une augmentation du temps de germination et du temps de formation parallèlement à l'augmentation d'AG jusqu'à des valeurs infinies avec une concentration 18mg/L. De plus, on note également une augmentation des valeurs du courant résiduel (i_r) avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, ce qui conduit à une diminution de recouvrement de la surface de l'électrode de travail. La cinétique de dépôt de tartre est donc ralentie en présence d'un inhibiteur AG.

Tableau IV.8: Paramètres obtenus à partir des courbes de chronoampérométrie.

Concentrations AG (mg/L)	0	4	9	12	14	18
Temps de germination (min)	8	68	72	61	102	-
Temps de formation (min)	35	-	-	-	-	-
Courant résiduel ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	6.1	125	139	189	138.7	263.2

IV.2.2 Analyse par impédancemétrie

Afin de confirmer l'action inhibitrice de l'acide glutamique, nous avons suivi par impédancemétrie les dépôts formés sur une électrode en acier inox à circuit ouvert après 120 mn d'immersion dans l'eau brute et en présence de différentes concentrations en AG (Figure IV.17).

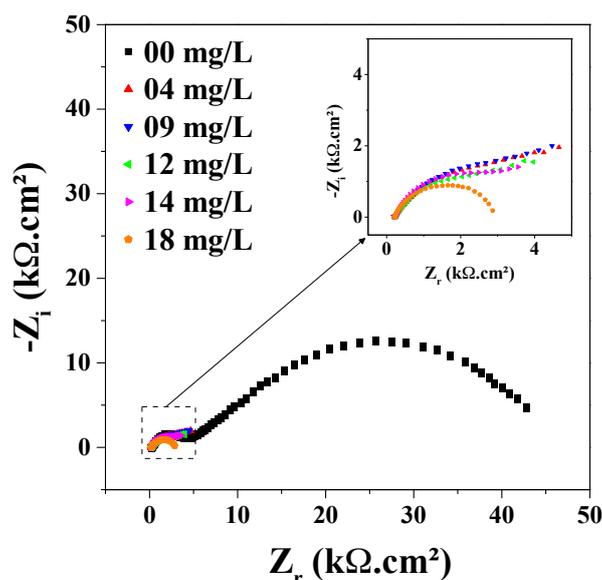


Figure IV.17: Diagrammes d'impédances d'une électrode à circuit ouvert en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur AG.

La réponse est composée d'impédance d'une petite boucle capacitive par rapport à celle de l'électrode traitée en absence d'inhibiteur. En effet, cette réduction est due à l'inhibition de la formation de CaCO_3 . Ces résultats indiquent que la variation de la capacité est liée à la nature diélectrique du tartre formé. L'inhibiteur est adsorbé sur les germes de cristaux, en solution, ce qui provoque une modification morphologique de telle sorte que le dépôt devient fragile et

friable. À 18 mg / L, seulement une boucle capacitive est observée. Ce comportement correspond à la réaction de réduction de l'oxygène, ce qui traduit une faible surface de recouvrement [25].

En principe, les diagrammes d'impédance obtenus en présence du dépôt de tartre devraient montrer une boucle correspondant à l'existence du dépôt et une boucle de transfert de charge. Dans le cas de 18mg/L, une seule boucle est observée. Il est vraisemblable que les cristaux épais obtenus à la surface de l'électrode (surface rugueuse) ne suffisent pas à former l'équivalent d'un film continu, ce qui est confirmé par les travaux de Loic Vergiol [26]. Une seule boucle capacitive traduit une surface peu recouverte du dépôt calcaire due à la limitation du phénomène de transport. L'interface se comporte alors selon la réaction la moins résistive, c'est-à-dire la réaction de réduction de l'eau, qui est indépendante du phénomène de transport [27].

IV.2.3 Analyse par PCR

Afin de reproduire le phénomène d'entartrage naturel au laboratoire, nous avons testé l'efficacité de l'acide glutamique dans l'eau de Bir Aissa à 40°C. Par la méthode précipitation rapide contrôlée PCR. Nous avons remarqué que la nucléation et la croissance de CaCO_3 se produisent de manière naturelle avec un niveau de saturation modéré sur la concentration CaCO_3 . La figure IV.18 représente la courbe de pH et de résistivité de l'eau de Bir Aissa à 40°C à différentes concentrations (00, 04, 12, 18 et 24 mg/L).

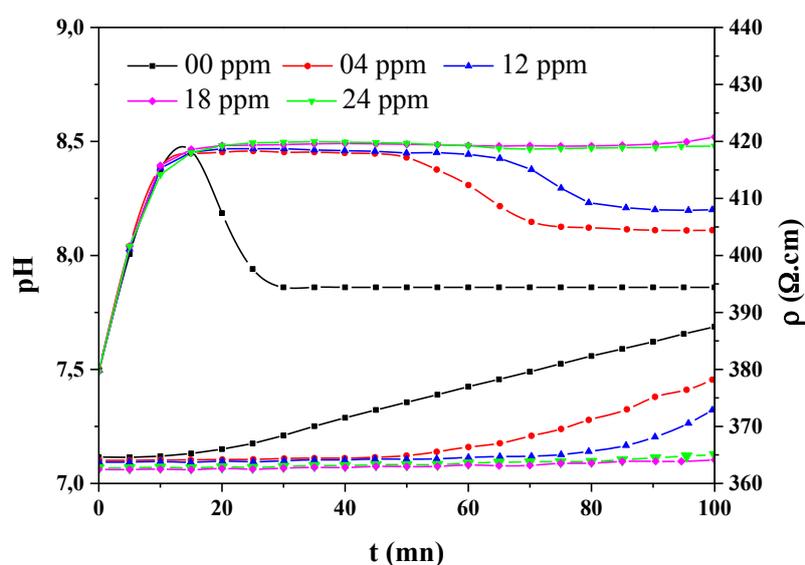


Figure IV.18: Variation du pH et de la résistivité en fonction du temps avec différentes concentrations de l'inhibiteur AG à 40 °C.

Le tableau IV.9 regroupe les paramètres pH_{limite} et t_{limite} . On remarque que pour les courbes et le tableau, les valeurs de pH_{limite} et t_{limite} augmentent avec l'augmentation de la concentration de AG.

Tableau IV.9: Evolution de pH_{limite} et t_{limite} en fonction de la concentration de AG en utilisant la méthode PCR.

	00 mg/L	4 mg/L	12 mg/L	18 mg/L	24 mg/L
pH_{limite}	7,9	8,4	8,4	-	-
t_{limite} (min)	15	50	65	-	-

En théorie le domaine qui se situe avant le t_{limite} est propice à l'apparition des noyaux de $CaCO_3$ [28, 29]. Ces noyaux peuvent adhérer aux parois métalliques. On remarque aussi sur les courbes une variation dans les valeurs de pH et de résistivité ce qui indique un dégazage de CO_2 [8]. Le domaine qui se situe après t_{limite} correspond à la précipitation homogène des cristaux de $CaCO_3$ [30]. Ces résultats confirment que l'acide glutamique agit sur le temps de formation des noyaux de $CaCO_3$ ainsi que la précipitation homogène des cristaux de $CaCO_3$.

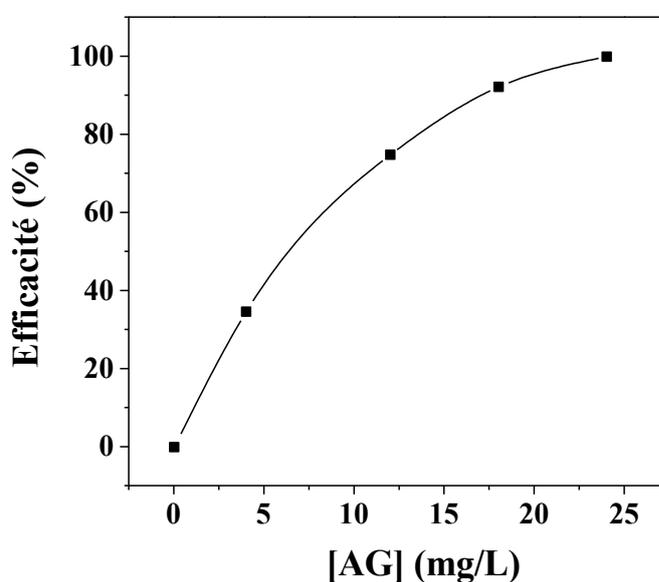


Figure IV.19: Evolution de l'efficacité d'inhibition pour différentes concentrations de l'inhibiteur AG.

IV.2.4 Analyse de surface

Pour mettre en évidence l'effet retardateur des ions glutamates sur la cinétique de nucléation-croissance du carbonate de calcium, nous avons analysé par microscope optique des dépôts formés en présence de différentes concentrations en acide glutamique (0, 4, 12 et 18 mg/L).

Les résultats sont très révélateurs et corroborent les conclusions tirées par les analyses électrochimiques. En présence d'acide glutamique, la surface de l'électrode est beaucoup moins couverte de cristaux par rapport à ce qui est observé sur une surface exempte d'acide glutamique (Figure IV.20).

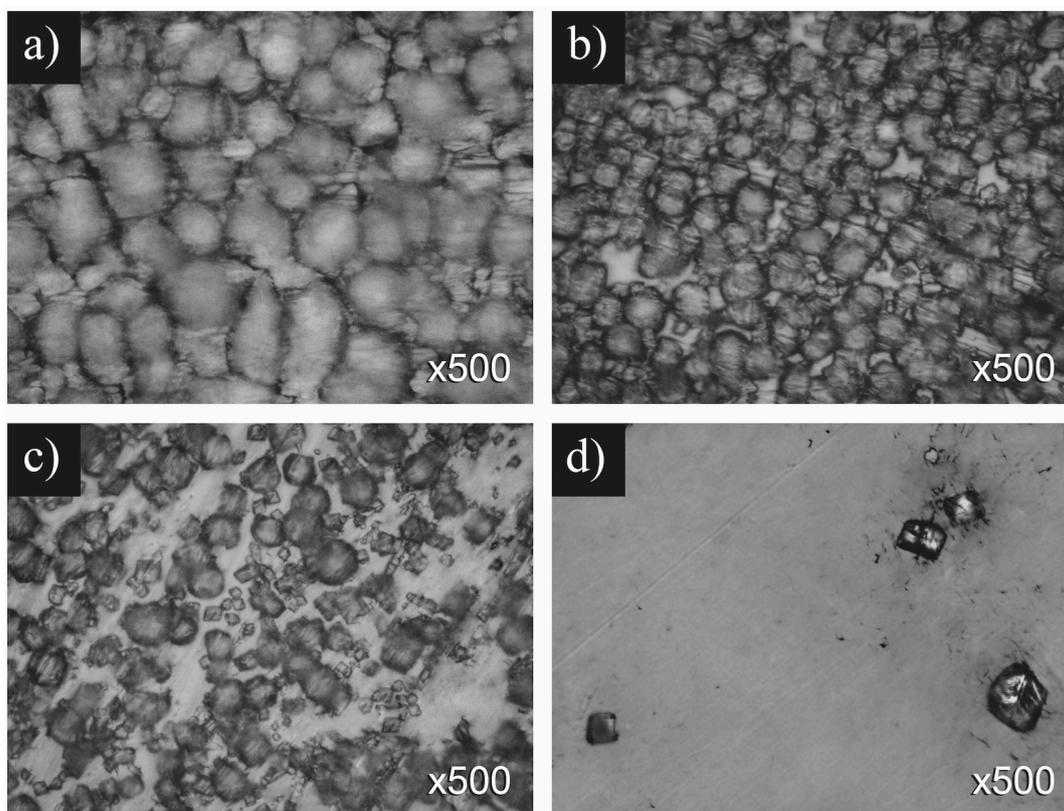


Figure IV.20: Images du microscope optique du CaCO_3 déposé sur un disque en acier inox après 120 min de polarisation cathodique: (a) sans inhibiteur AG, (b) avec 4, (c) avec 12 et (d) avec 18 mg/L.

La micrographie montre une couverture complète de la surface de cristaux de tartre. On voit que 4 mg/L de AG est insuffisante pour inhiber la formation de cristaux de CaCO_3 . Cependant, cette concentration permet la diminution de la taille des cristaux. Lorsque la concentration atteint 12 mg/L de AG une inhibition partielle de dépôt CaCO_3 est observé. En effet, en plus de l'apparition de quelques petits grains de forme cubiques, des cristaux moins

sphériques ayant la même taille que celle obtenue avec l'inhibiteur à 4 mg/L sont répartis sur toute la surface. En augmentant la concentration de l'inhibiteur à 18 mg/L, la photo optique montre que quelques particules sombres qui sont probablement due au polissage mécanique de la surface de l'acier inox. La présence de AG augmente le temps de nucléation et diminue le taux de croissance qui mène à une diminution de la quantité de tartre déposé sur toute la surface. La concentration optimale de AG nécessaire pour inhiber la formation complète de tartre sur l'acier inoxydable est de 18 mg/L. Ces données sont en bon accord avec ceux obtenus en utilisant des techniques de chronoampérométries et spectroscopie d'impédance.

IV.2.5 Mécanisme de l'inhibition

L'inhibiteur acide glutamique a prouvé son efficacité contre la formation de CaCO_3 sur les plaques en inox à 40 °C avec une eau naturelle de 102° F. Nous allons à présent s'intéresser au mécanisme réactionnel qui se produit lors du contact entre l'acide glutamique et les ions de calcium. Le domaine de l'AG est électro-négativement chargé à un pH physiologique (7.3). Il est également responsable de la liaison des ions calcium dans le système de coagulation du sang de haute affinité [31]. Takashi et al [32] ont étudié la chélation des ions calcium par Poly γ -glutamique (PGA). La capacité chélatrice de l'ion Ca^{2+} avec PGA a été évaluée par la mesure de Ca^{2+} libre en solution aqueuse. Lorsque le rapport molaire de Ca^{2+} et de PGA est de 0.5, le rapport de chélation est de 87 %. Ces données indiquent que le polymère carboxylique possède une aptitude à la chélation élevé pour Ca^{2+} . Takashi et al suggèrent que Les groupes amides ont participé à la chélation des ions Ca^{2+} par PGA.

De nombreuses études sur la chélation des ions Ca^{2+} avec des groupes carboxyliques [33], indiquent une forte interaction entre le calcium et le carboxylate ce qui confirme la formation d'un complexe calcium-glutamate dans l'eau de Bir Aissa traitée avec l'acide glutamique [34].

La figure IV.21 montre le mécanisme réactionnel de la formation du complexe calcium-glutamate.

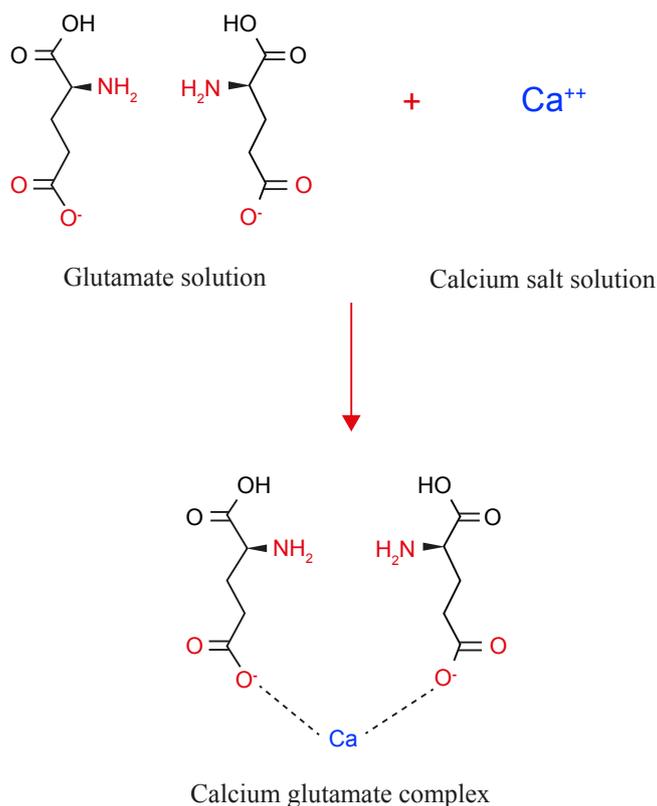


Figure IV.21: Schéma d'interaction entre le glutamate monosodique et de l'ion de calcium

IV.2.6 Précipitation du carbonate de calcium en présence d'acide glutamique avec effet de température

La solubilité de CaCO_3 et CO_2 diminue lorsque la température augmente conduisant à des dépôts riches en carbonate de calcium et donc plus bloquant à hautes températures. Khalil [35] a montré 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 de sursaturation et de réduire celui des eaux agressives.

Les essais chronoélectrogravimétriques effectués par Walha et al [36] dans l'eau de Gabès portée à différentes températures (25, 40 et 60 °C), ont montré que la vitesse d'entartrage augmente fortement avec la température. La période de formation n'est plus observée aux temps courts et 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 la calcite sont observés mais une fraction importante de la surface de l'électrode reste non recouverte. A 40°C, la surface de l'électrode est entièrement

bloquée par le dépôt. Même observation à 60°C tout en distinguant l'apparition de buissons d'aragonite.

Par ailleurs, Barchiche et al [37] ont rapporté que l'effet de la température dépend du potentiel appliqué sur l'électrode en acier. Elle favorise l'aragonite à $E = -1V/ECS$, lorsque la solubilité du $CaCO_3$ gouverne le phénomène, tandis qu'elle peut favoriser la brucite pour des potentiels plus cathodiques.

IV.2.6.1 Analyses chronoampérométriques

Nous avons choisi pour cette étude relative à l'influence de la température sur la formation des dépôts calcaires, une gamme de température comprise entre 30 et 60°C en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous $-1050\text{ mV}/ECS$, et une vitesse d'agitation de l'électrode de travail de 300 tr/mn dans l'eau de Bir Aissa de dureté 102 °F avec l'ajout de 18 mg/L d'AG (concentration optimale).

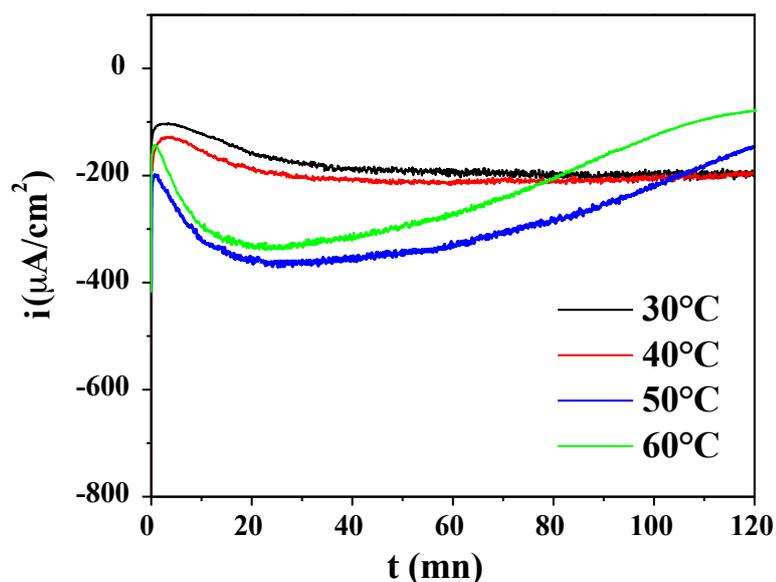


Figure IV.22: Courbes chronoampérométriques sur une électrode d'acier inox polarisé à $E = -1050\text{ mV}/ECS$ (vitesse d'agitation = 300 rpm) sur l'eau de Bir Aissa avec 18mg/L à différentes températures.

Sur la figure IV.22, sont représentés, pour les différentes températures, les courants de réduction de l'oxygène en fonction du temps. Comme spécifié précédemment, la diminution du courant est la conséquence de la formation d'un dépôt qui rend l'électrode moins accessible à l'oxygène. Il est important de noter que le courant de réduction de l'oxygène diminue avec le temps à des températures plus élevées (50 et 60 °C) en raison de l'effet de blocage de la couche

de CaCO_3 . Cependant, les courbes tracées à des températures plus basses (30 et 40 °C) ne sont pas de la même forme que ceux obtenus à des températures plus élevées. En effet, le courant cathodique est relativement stable le long de l'expérience. Selon la figure IV.22, les températures 30 et 40°C semblent être plus efficaces pour l'inhibition de CaCO_3

IV.2.6.2 Analyse par impédancemétrie

Dans la littérature, il est établi que la valeur du produit de solubilité du carbonate de calcium (CaCO_3) diminue parallèlement à l'augmentation des températures, contrairement à la plupart des produits peu solubles, la température élevée favorise l'accélération de la croissance cristalline carbonate de calcium et une formation plus rapide de dépôts.

Pour confirmer les résultats de la chronoampérométrie, nous avons caractérisé les dépôts formés par SIE. La figure IV.23 montre les tracés de Nyquist obtenus à circuit ouvert après 2 heures de polarisation en présence de 18 mg/L à différentes températures.

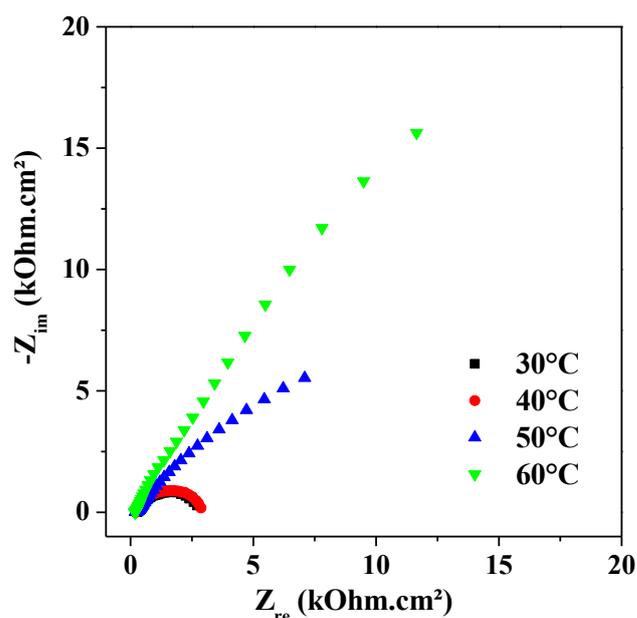


Figure IV.23: Diagrammes d'impédances d'une électrode acier inox a circuit ouvert en présence de 18 mg/L à différentes températures.

Les diagrammes d'impédance montrent qu'à 30 à 40°C, seule une petite boucle capacitive est observée. Ce comportement correspond à la réaction de réduction de l'oxygène, soit une faible couverture de la surface. Bien qu'à 50 et à 60 °C, le diamètre des boucles capacitives devient trop grand, ce qui montre que la résistance de polarisation R_{HF} augmente avec le blocage de la surface de l'électrode par la formation de CaCO_3 .

IV.3 Précipitation du carbonate de calcium en présence d'extrait de *Paronychia argentea*

De nos jours, l'un des axes majeurs de la recherche est de trouver des inhibiteurs économiques et respectueux de l'environnement. Les recherches sont en cours pour de nouvelles formulations inhibitrices compatibles avec l'environnement appelés « inhibiteurs verts ». Un produit chimique est défini comme « vert » en fonction de trois critères: la toxicité, la bioaccumulation et biodégradation [38-40].

L'objet de notre étude est la plante *Paronychia argentea* Lam (PA). Cette plante a été largement étudié afin de déterminer ses activités biologiques : l'activité antimicrobienne [41], l'activité antioxydante [42], l'activité hypoglycémiques [43] ainsi que des études pharmacologiques et toxicologiques [44].

Les travaux concernant l'application de l'extrait de PA pour la lutte contre l'entartrage reste à ce jour limité. Dans le but d'apporter notre contribution scientifique dans ce domaine, nous avons effectué des testes électrochimiques et chimiques sur l'eau de Bir Aissa ont utilisant l'extrait aqueux de PA comme inhibiteur d'entartrage.

IV.3.1 Généralités sur *Paronychia Argentea* (PA)

Paronychia argentea Lam (*P. argentea* L.) est une plante répartit sur le territoire Algérien. Elle appartient à la famille des Caryophyllacées et communément connu sous le nom de thé arabe. Les usages médicaux de ses parties aériennes sont connus dans la médecine populaire algérienne pour le traitement des maladies rénales [43-46] et le diabète [47]. Cette plante est également utilisée pour traiter les ulcères de l'estomac, de l'anorexie et des maladies de la prostate [48, 44], ainsi que des calculs rénaux [44-52] et des douleurs cardiaques [49, 51]. Des études sur cette plante ont également signalé l'activité antioxydante des extraits alcooliques et aqueuses de *P. argentea* plante [46, 48].

En plus de leurs avantages nutritionnels, les plantes contribuent à la protection contre les radicaux libres en diminuant la peroxydation lipidique. Les radicaux libres favorisent les dommages oxydatifs, qui jouent un rôle dans la pathogenèse de nombreuses maladies, notamment le cancer, l'arthrite, l'athérosclérose, la maladie d'Alzheimer et le diabète [53]. Des études récentes ont indiqué que l'effet antioxydant de composés phytochimiques est principalement attribuable à leurs composés phénoliques, tels que les flavonoïdes, acides phénoliques et de tanins [54].

Dans le cadre de cette étude, un nouvel inhibiteur vert (l'extrait aqueux de *P. argentea* (PA)) a été préparé et testé pour l'inhibition de CaCO_3 . Dans le but de comprendre les interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique, on a étudié l'efficacité de l'extrait aqueux de *P. argentea* sur l'inhibition de dépôt de carbonate de calcium par des mesures électrochimiques (chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique) et chimique (la méthode de précipitation contrôlée rapide).



Figure IV.24: La plante *Paronychia argentea* Lam

IV.3.1 Procédé d'extraction de la *Paronychia Argentea*

Paronychia argentea (PA) est une plante vivace, 30-50 cm de haut et largement distribué dans la Méditerranée, le temps de floraison est de Janvier à Avril [55].

La préparation de l'extrait a été faite d'après les résultats obtenus par Belarbi et al [56] par infusion de la partie aérienne de la plante. On a broyé 20 g de feuilles et fleurs séchées de PA en poudre et on a ajouté 100 ml d'eau distillée bouillante, ensuite nous avons laissé pendant 15 minutes pour infuser. L'infusion 20% (m/V) est ensuite filtré sur papier filtre de 0,20 mm de taille de pore.

IV.3.2 Précipitation du carbonate de calcium en présence de PA

IV.3.2.1 Analyses chronoampérométriques

Nous avons réalisé les mêmes essais que ceux décrits auparavant dans la solution d'eau brute de Bir Aissa à 40°C, en injectant cette fois-ci différentes quantités de l'extrait aqueux PA. La figure IV.25 représente les courbes de polarisations cathodiques obtenues sur une électrode en acier inox. L'analyse de ces résultats montre que le courant circulant à travers l'électrode varie très brusquement au départ puis tend par la suite à se stabiliser. Ce comportement traduit un effet d'inhibition apporté par l'extrait PA qui permet de stopper la croissance des cristaux et non pas de retarder la germination [56]. Ceci s'explique d'une part, par la présence de palier sur les courbes chronoampérométriques qui s'étalent à partir des premiers instants d'immersion jusqu'à la fin de l'électrodéposition et d'autre part, par les valeurs des densités de courant qui sont importantes comparativement à une eau exempte d'inhibiteur.

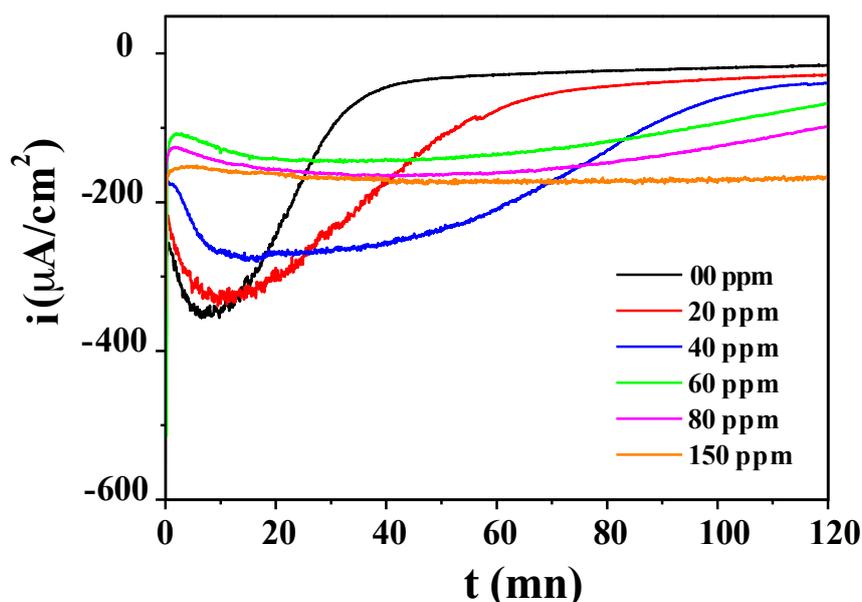


Figure IV.25: Courbes chronoampérométriques sur une électrode d'acier inox polarisée à $E = -1050$ mV/ECS (vitesse d'agitation = 300 rpm) sur l'eau de Bir Aissa en présence de différentes concentrations de l'extrait de PA.

Les valeurs représentées dans le tableau IV.10 montrent que le temps de germination et le temps de formation de CaCO_3 sur la surface de l'électrode sont retardés et le courant résiduel augmente avec l'augmentation de la quantité d'inhibiteur ajouté, cela traduit un taux d'inhibition élevé.

Tableau IV.10: Paramètres obtenus à partir des courbes de chronoampérométrie.

Concentration (ppm)	00	20	40	60	80	150
Temps de germination (min)	8	9	17	-	-	-
Temps de formation (min)	35	61	104	-	-	-
Courant résiduel ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	6.1	33	61	107	137	150

IV.3.2.2 Analyse par impédancemétrie

La figure IV.26 montre les diagrammes de Nyquist pour l'acier inox à circuit ouvert dans l'eau de Bir Aissa en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait de PA.

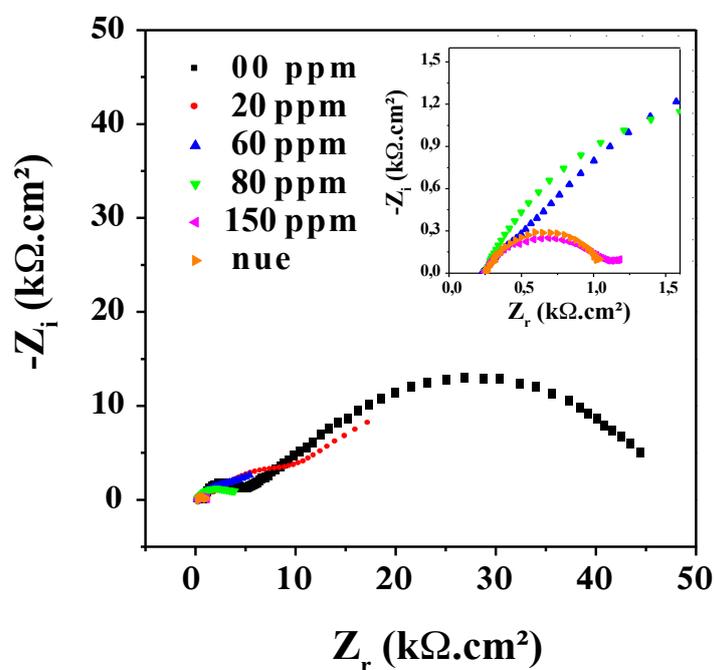


Figure IV.26: Spectres d'impédances d'une électrode à circuit ouvert en présence de différentes concentrations de l'extrait de PA.

On remarque que les demi-cercles diminuent de taille avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de plante. Ces observations indiquent que l'augmentation de la concentration de l'antitartre diminue la couche d'isolation, résultant de la formation de CaCO_3 [57]. On note aussi que la boucle qui correspond à la concentration 150 ppm se superpose sur la boucle qui correspond à la surface sans dépôt de CaCO_3 (nue), cela confirme que 150 ppm permet une inhibition totale et complète du CaCO_3 formé dans l'eau de Bir Aissa de dureté 102 °F.

IV.3.2.3 Analyse par PCR

La méthode PCR se base sur la précipitation naturelle du tartre contrairement à la chronoampérométrie, où la précipitation est forcée. Ce qui nous intéresse dans cette méthode est de pouvoir étudier l'extrait PA sur la formation naturelle du tartre. Pour cela on a testé plusieurs concentrations de l'extrait PA sur l'eau de Bir Aissa à 40 °C et les résultats sont représentés sur la figure IV.27.

La variation du pH et la résistivité indiquent une forte inhibition du CaCO_3 à des faibles concentrations de l'extrait PA, cela confirme l'efficacité de cet inhibiteur.

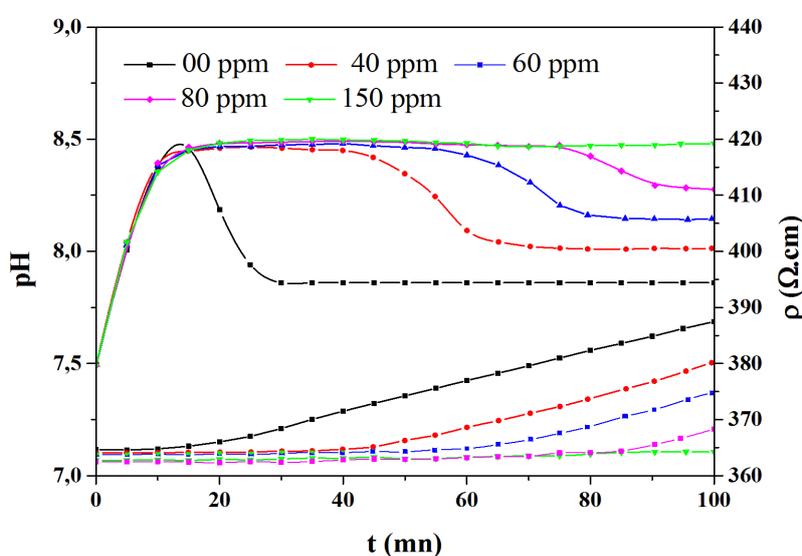


Figure IV.27: Variation du pH et de la résistivité en fonction du temps avec différentes concentrations de l'extrait aqueux PA.

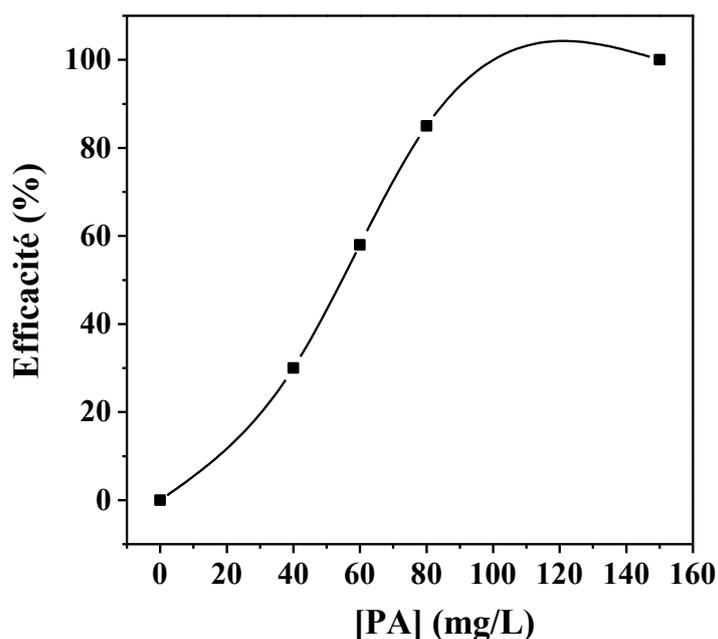


Figure IV.28: Evolution de l'efficacité d'inhibition pour différentes concentrations de l'extrait aqueux PA.

IV.3.2.4 Analyse de surface

Les micrographies optiques de l'acier inox polarisé à -1050 mV/SCE pendant 2h dans l'eau de Bir Aissa en absence et en présence de différentes concentrations d'extrait PA sont présentées dans la figure IV.29. Ces micrographies montrent qu'en l'absence d'extrait de plante, une couche dense des cristaux de CaCO_3 recouvre complètement la surface de l'électrode, signe de croissance rapide de CaCO_3 à 40°C .

Pour des concentrations plus faibles, les cristaux de calcite sont très déformés et ne peuvent pas être distingués. Cette morphologie change probablement en raison d'un recouvrement partiel de la surface du cristal par l'inhibiteur [57]. L'ajout de l'extrait PA diminue la quantité de tartre déposé sur toute la surface. Ces données sont en accord avec ceux obtenus en utilisant la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance.

La cristallisation du carbonate de calcium est constituée de deux étapes: la nucléation et la croissance. Les molécules de l'extrait PA sont supposés adsorber sur la surface pour inhiber la formation de tartre en interférant avec les deux processus impliqués dans la formation de cristaux à l'interface métal / solution [58].

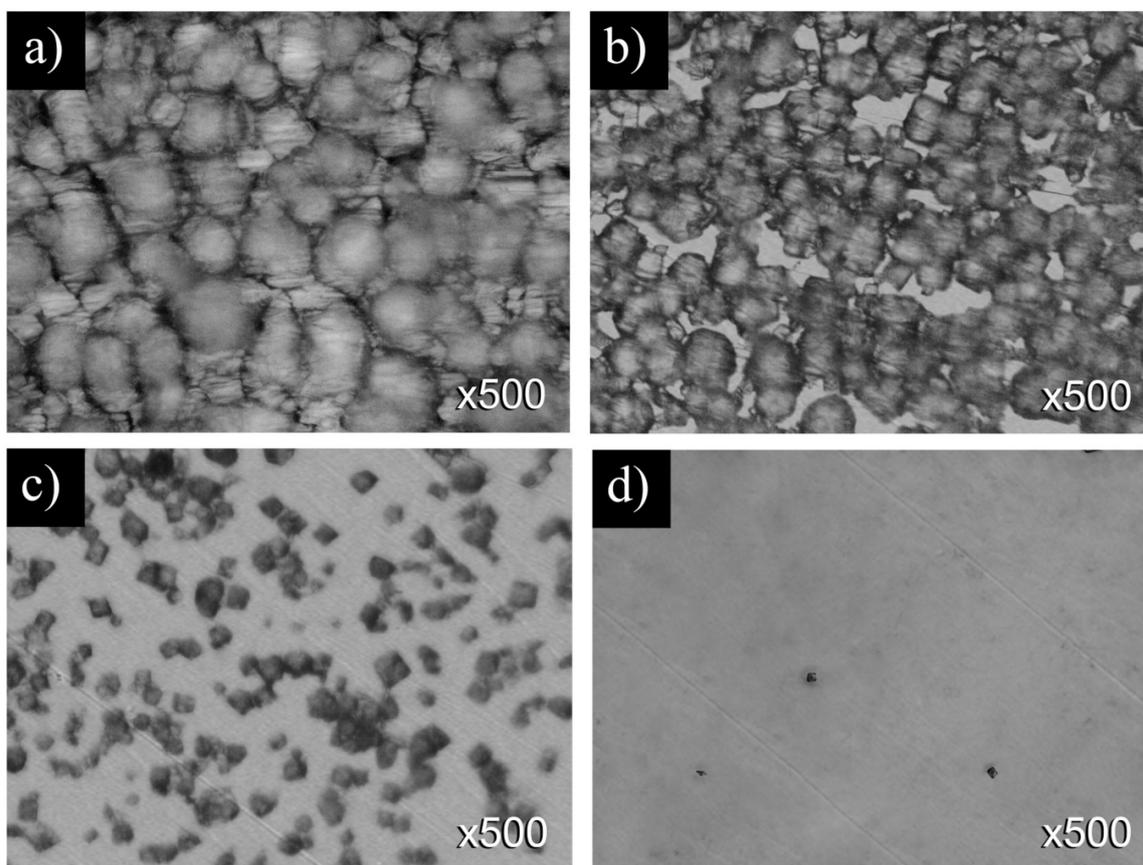


Figure IV.29: Images du microscope optique du tartre déposé sur une pastille en acier inox après 120 min de polarisation cathodique: (a) sans l'extrait PA, (b) avec 40, (c) avec 80 et (d) avec 150 ppm.

IV.3.2.5 Mécanisme d'inhibition de l'extrait PA

Pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de l'extrait PA, les potentiels d'oxydation des extraits aqueux PA ont été obtenus par voltamétrie cyclique (VC). La gamme de potentiel varie de 0 à 1,5 V/Ag, AgCl. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.30. Cette figure montre un pic de réduction de l'oxygène au environ de - 0.6 V /Ag,AgCl. On constate que, plus la quantité de l'extrait aqueux PA augmente, plus le pic de réduction de O_2 diminue. Ceci indique que l'extrait contient des antioxydants. Ces antioxydants sont des polyphénols et des flavonoïdes qui sont responsables de l'inhibition de la formation de $CaCO_3$ en réagissant avec les ions Ca^{2+} présent dans l'eau [59].

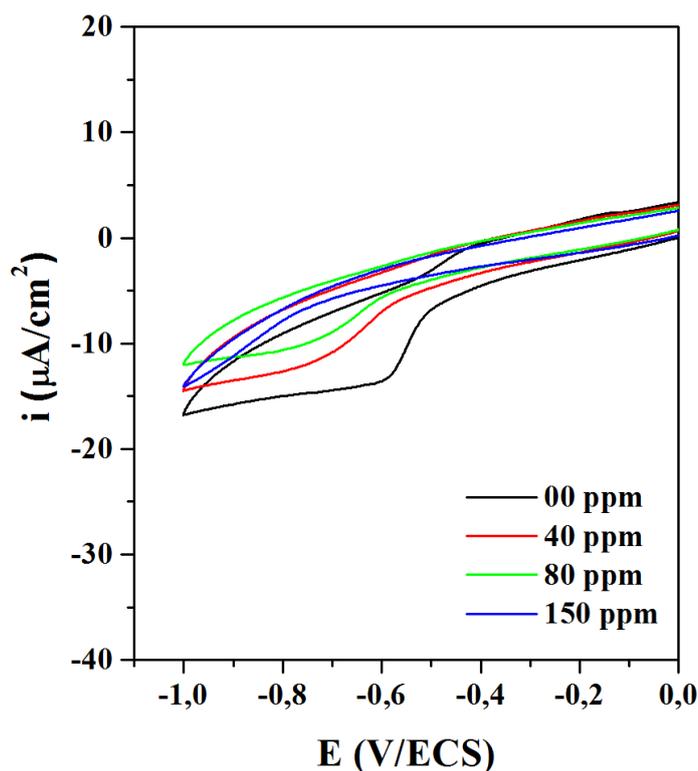


Figure IV.30: Voltammétrie cyclique de l'extrait PA sur une électrode de carbone vitreux.

Cet effet inhibiteur a déjà été mis en évidence, en utilisant la technique de l'ensemencement d'une solution saturée de CaCO_3 [60]. En ce qui concerne le mode d'action, certains auteurs considèrent qu'ils s'adsorbent superficiellement sur les cristaux de calcite [61]. D'autres précisent que le PO_4^{3-} présent dans les plantes est susceptible de se substituer localement à CO_3^{2-} et par conséquent bloquer la croissance du cristal par formation, à la surface, de l'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ [62]. Tlili et al [63] ont montré que le tartre se dépose sous les deux variétés calcite et vaterite en présence de cet ion. Belarbi et al [64] ont étudié l'effet de l'inhibiteur PA sur les dépôts de carbonate de calcium sur une électrode tournante à disque en acier. Ils ont résolu l'équation de la diffusion convective par modélisation associée pour calculer le courant limite de la réaction de réduction de l'oxygène. Une étude numérique complète a été menée pour évaluer le processus nucléation-croissance de CaCO_3 dans l'eau potable minérale en présence de 76 ppm de PA. Ils ont constaté que l'inhibiteur PA provoque un effet retardateur sur le taux de croissance latérale des cristaux de CaCO_3 pendant environ 30 minutes. Ils ont également observé que PA crée une interférence sur la croissance verticale des cristaux due à son adsorption sur les facettes des cristaux de CaCO_3 .

IV.4 Conclusion

La cinétique de précipitation du carbonate de calcium sous l'effet de la réduction cathodique de l'oxygène dissous a été étudiée en présence d'agents inhibiteurs. Différentes techniques électrochimiques telles que la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique associées à des méthodes de caractérisation de surface (MEB, EDX, DRX, microscope optique) ont été utilisées afin de suivre la croissance du tartre en présence d'inhibiteurs sur une électrode en acier inox plongée dans une eau de forage de Bir Aissa à 102°F.

L'utilisation de l'acide citrique contre la formation de CaCO_3 révèle une inhibition moyenne avec une concentration de 70 mg/L. Par contre, l'utilisation de citrate de sodium ne montre aucune inhibition. Au cours de cette étude, on a constaté que l'association de ces deux inhibiteurs défavorise la formation du tartre sur la surface de l'électrode. En effet, le mélange de l'acide citrique/citrate de sodium à (50 %, pH= 7.4) permet la modification du mécanisme de précipitation du CaCO_3 . Ces résultats prouvent que l'acide citrique (avec de faibles concentrations) peut chélater les ions Ca^{2+} en présence de citrate de sodium.

L'utilisation de l'acide glutamique comme agent tartrifuge à montré son efficacité avec 18 mg/L pour l'eau de Bir Aissa à 40°C. Ceci est dû au grand pouvoir chélateur de AG pour les ions calcium et son affinité élevée pour les ions calcium dans le système de coagulation du sang. Nous avons également montré que l'augmentation de la température favorise la formation rapide du tartre et réduit l'efficacité de l'acide glutamique.

On conclut ce chapitre par une étude chimique et électrochimique d'un extrait de plante médicinale *Paronychia Argentea*. L'étude du pouvoir inhibiteur de l'extrait PA à 40 °C montre une inhibition complète a 150 ppm. Les images du microscope optique montrent une surface exempte de dépôt de calcaire.

IV.5 Références

- [01] A. Karthikeyan, N. Sivakumar, Citric acid production by Koji fermentation using banana peel as a novel substrate, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 5552–5556.
- [02] J.L. Wu, Q.J. Peng, W. Arlt, M. Minceva, Model based design of a pilot-scale simulated moving bed for purification of citric acid from fermentation broth, *J. Chromatogr. A* .1216 (2009) 8793–8805.
- [03] N. Wada, K. Yamashita, T. Umegaki, Effects of carboxylic acids on calcite formation in the presence of Mg^{2+} ions, *J. Col. Interface Sci.* 212 (1999) 357–364.
- [04] M.M. Reddy, A.R. Hoch, Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids, *J. Col. Interface Sci.* 235 (2001) 365–370.
- [05] K.J. Westin, A.C. Rasmuson, Nucleation of calcium carbonate in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid, *J. Colloid Interface Sci.* 282 (2005) 370–379.
- [06] K.J. Westin, A .C. Rasmuson, Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid, *J. Colloid Interface Sci.* 282 (2005) 359–369.
- [07] O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1413–1422.
- [08] G. Gauthier, Y. Chao, O. Horner, O. Alos-Ramos, F. Hui, J. Lédion, H. Perrot, Application of the fast controlled precipitation method to assess the scale-forming ability of raw river waters, *Desalination* 299 (2012) 89–95.
- [09] J. Ledion, B. Francois, J. Vienne, Characterisation du pouvoir entartrant par précipitation contrôlée rapide (Characterization of scaling power controlled by rapid precipitation), *J. Eur. Hydrol.* 28 (1997) 15–35.
- [10] S.H. Welling, F. Hubalek, J. Jacobsen, D.J. Brayden, U.L. Rahbek, S.T. Buckley, The role of citric acid in oral peptide and protein formulations: Relationship between calcium chelation and proteolysis inhibition, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 86(2014)544–551.
- [11] M. Kakiage, K. Iwase, H. Bayashi, Effect of citric acid addition on disaggregation of crystalline hydroxyapatite nanoparticles under calcium-rich conditions, *Mater. Lett.* 156 (2015) 39–41.

- [12] Karar A, Naamoune F, Kahoul A. Chemical and electrochemical study of the inhibition of calcium carbonate precipitation using citric acid and sodium citrate. *Desali. Water Treat.* (2015)1–10.
- [13] C. Gabrielli, M. Keddou, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1207–1218.
- [14] C.h. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, P.H. Refait, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques 3-deposit of CaCO_3 in the presence of Mg(II) , *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1645–1654.
- [15] N. Abdel-Aal, K. Sawada, Inhibition of adhesion and precipitation of CaCO_3 by aminopolyphosphonate, *J. Cryst. Growth* 256 (2003) 188–200.
- [16] J.M. Matty, M.B. Tomson, Effect of multiple precipitation inhibitors on calcium carbonate nucleation, *Applied Geochemistry* 3 (1988) 549–556.
- [17] J.A. Camargo, A. Alonso, Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment, *Environment International* 32 (2006) 831–849.
- [18] D. Kołodyńska, Diphonix Resin® in sorption of heavy metal ions in the presence of biodegradable complexing agents of a new generation, *Chem. Eng. J.* 159 (2010) 27–36.
- [19] V. P. Hauschka, J. B. Lian, P. M. Gallop, Direct identification of the calcium-binding amino acid, γ -carboxyglutamate, in mineralized tissue, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 72 (1975) 3925–3929.
- [20] A. K. Shetty, D. A. Turn, Hippocampal interneurons expressing glutamic acid decarboxylase and calcium-binding proteins decrease with aging in Fischer 344 rats, *Journal of Comparative Neurology* 394 (1998) 252–269.
- [21] J. Ledion, P. Leroy, JP. Labbe, Détermination du pouvoir incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré, *TSM l'eau*. (1985) 323–328.
- [22] W. Lin, C. Colin, R. Rosset, Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage, *TSM l'eau*. 12 (1990) 613–620.
- [23] L. Beaunier, C. Gabrielli, G. Poindessous, G. Maurinand, R. Rosset, Investigation of electrochemical calcareous scaling: Nuclei counting and morphology. *J. Electroanal. Chem.* (2001) 501–41.

- [24] K. Peyvandi, A. Haghtalab, M.R. Omidkhah, Using an electrochemical technique to study the effective variables on morphology and deposition of CaCO_3 and BaSO_4 at the metal surface. *J. Cryst. Growth* 354 (2012) 109-118.
- [25] A. Karar, F. Naamoune, A. Kahoul, N. Belattar, Inhibitory effect of glutamic acid on the scale formation process using electrochemical methods. *Environ. Technol.* (2016)
- [26] L. Vergiol, Action contre l'entartrage et la corrosion d'un phosphonate HEDP, rapport de stage.1-91.
- [27] H. Teghidet, Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite, Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Bejaia 2012, page 21.
- [28] D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen, Stable prenucleation calcium carbonate clusters, *Science* 322 (2008) 1819–1822.
- [29] E.M. Pouget, P.H.H. Bomans, J.A.C.M. Goos, P.M. Frederik, G. With, N.A.J.M. Sommerdijk, The initial stages of template-controlled CaCO_3 formation revealed by cryo-TEM, *Science* 323 (2009) 1455–1458.
- [30] J. Lédion, B. François, J. Vienne, Characterization of the scaling properties of water by fast controlled precipitation test, *Eur. J. Water Qual.* 28 (1997) 15–35.
- [31] B. Furie, B.A. Bouchard, B.C. Furie-Blood, Vitamin K-Dependent Biosynthesis of γ -Carboxyglutamic Acid. *Blood*, 93 (1999) 1798-1808.
- [32] T. Takashi, J. Kimura, Y. Takeuchi, H. Uyama, C. Park, M.H. Sung, Chelation of Calcium Ions by Poly (γ -Glutamic Acid) from *Bacillus subtilis* (Chungkookjang), *J. Microbiol. Biotechnol.* 20 (2010) 1436–1439.
- [33] M.Kakiage, K. Iwase, H. Bayashi, Effect of citric acid addition on disaggregation of crystalline hydroxyapatite nanoparticles under calcium-rich conditions, *Mater. Lett.* 156 (2015) 39–41.
- [34] M.S.I. Saraya, Effect of L (+) ascorbic acid and monosodium glutamate concentration on the morphology of calcium carbonate, *J. solid state chem.* 231 (2015) 114-122.
- [35] A. Khalil, Méthodologies d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des produits antitartre, Thèse de doctorat, université de Paris VI, France.1994.
- [36] K. Walha, M. Ben Amor, R. Rosset, L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien. Influence de la température. *J. de la société chimique de Tunisie.*1997.

- [37] C. Barchiche, C. Deslouis, O. Gil, P. Refait, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature. *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2833-2839.
- [38] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University press, New York, 1998.
- [39] D. Darling, R. Rakshpal, *Green chemistry applied to corrosion and scale inhibitors*, *Materials Performance* 37 (1998) 42-45.
- [40] M. Thatcher, G. Payne, *Impact of the OSPAR Decision on the Harmonised Mandatory Control Scheme on the Offshore Chemical Supply Industry*, RSC & EOSCA, Manchester, 2005.
- [41] G.A. Al-Bakri, F. U. Afifi, Evaluation of antimicrobial activity of selected plant extracts by rapid XTT colorimetry and bacterial enumeration. *Journal of Microbiological Methods* 68 (2007) 19-25.
- [42] S. Sait, S. Hamri-Zeghichi, L. Boulekbache-Makhlouf, K. Madani, P. Rigouc, V. Brighenti, F. Pio Prencipe, S. Benvenuti, F. Pellati, HPLC-UV/DAD and ESI-MSn analysis of flavonoids and antioxidant activity of an Algerian medicinal plant: *Paronychia argentea* Lam, *J. Pharmaceut. Biomed.* 111 (2015) 231-240.
- [43] F.U. Afifi, B. Al-Khalidi, E. Khalil, Studies on the in vivo hypoglycemic activities of two medicinal plants used in the treatment of diabetes in Jordanian traditional medicine following intranasal administration, *J. Ethnopharmacol.* 100 (2005) 314-318.
- [44] S. Bouanani, C. Henchiri, E. Migianu-Griffoni, N. Aouf, M. Lecouvey. Pharmacological and toxicological effects of *Paronychia argentea* in experimental calcium oxalate nephrolithiasis in rats, *J. Ethnopharmacol.* 129 (2010) 38-45.
- [45] A. Beloued, *Plantes Médicinales d'Algérie*, OPU (Eds.), Alger, Algérie, 1998.
- [46] D. Zama, Z. Meraihi, S. Tebibel, W. Benayssa, F. Benayache, S. Benayache, A. J. Vlietinck, Chlorpyrifos-induced oxidative stress and tissue damage in the liver, kidney, brain and foetus in pregnant rats: The protective role of the butanolic extract of *Paronychia argentea* L, *Ind. J. Pharmacol.* 39 (2007) 145-50.
- [47] A.G. Al-Bakri, F.U. Affifi, Evaluation of antimicrobial activity of selected plant extracts by rapid XTT colorimetry and bacterial enumeration, *J. Microbiol. Meth.* 68 (2007) 19-25.

- [48] A. Ferreira, C. Proenc, M.L.M. Serralheiro, M.E.M. Araujo, The in vitro screening for acetylcholinesterase inhibition and antioxidant activity of medicinal plants from Portugal, *J. Ethnopharmacol.* 108 (2006) 31-37.
- [49] A. Dafni, Z. Yanif, D. Palevitch, Ethnobotanical survey of medicinal plants in northern, *J. Ethnopharmacol.* 10 (1984) 295-310.
- [50] M.S. Ali-Shtayeh, Z. Yaniv, J. Mahajna, Survey in the Palestinian area: a classification of the healing potential of medicinal plants, *J. Ethnopharmacol.* 73 (2000) 221-232.
- [51] A. Braca, A.B. Tiziana, N. De Tommasi, Secondary metabolites from *Paronychia argentea*, *Magn. Reson. Chem.* 46 (2008) 88-93.
- [52] M. Hudaib, M. Mohammad, Y. Bustanji, R. Tayyem, M. Yousef, M. Abuirjeie, A. Talal, Ethnopharmacological survey of medicinal plants in Jordan, Mujib Nature Reserve and surrounding area, *J. Ethnopharmacol.* 120 (2008) 63-71.
- [53] E.B. Rimm, A. Ascherio, E. Grovannucci, D. Spiegelman, M.J. Stampfer, W.C. Willet, Vegetable, fruits, and cereal fiber intake and risk of coronary heart disease among men, *Amer. Med. Assoc. J.* (1996) 447-451.
- [54] M.E. Cartea, M. Francisco, M. Lema, P. Soengas, P. Velasco, Resistance of cabbage (*Brassica oleraceacapitata* Group) crops to Mamestrabrassicae, *J. Econ. Entomol.* 103 (2010) 1866-1874.
- [55] I.I. Hamdan, F.U.Afifi, Studies on the in vitro and in vivo hypoglycemic activities of some medicinal plants used in treatment of diabetes in Jordanian traditional medicine, *J. Ethnopharmac.* 93 (2004) 117-121.
- [56] Z. Belarbi, J. Gambya, L. Makhloufi, B. Sotta, B. Tribollet, Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea*. *J. Cryst. Growth* 386 (2014) 208-214
- [57] D.E. Abd-El-Khalek, B.A. Abd-El-Nabey, Evaluation of sodium hexametaphosphate as scale and corrosion inhibitor in cooling water using electrochemical techniques, *Desalination* 311 (2013) 227-233.
- [58] N. Abdel-Aal, K.Sawada, Inhibition of adhesion and precipitation of CaCO_3 by aminopolyphosphonate, *J. Cryst. Growth* 256 (2003) 188-200.
- [59] S. Agarwal, R.K. Sairam, G.C. Srivastava, A. Tyagi, R.C. Meena, Role of ABA, salicylic acid, calcium and hydrogen peroxide on antioxidant enzymes induction in wheat seedlings, *Plant Science.* 169 (2005) 559-570.

- [60] M.M. Reddy, Crystallization of calcium in the presence of trace concentrations of phosphorouscontaining anions. 1. Inhibition by phosphate and glycerophosphate ions at ph 8.8 and 25°C. *J. Cryst. Growth.* 41 (1977) 287-295.
- [61] A. Bernard, Cristallisation–déformation-dissolution des carbonates. Actes du congrès, Bordeaux, 33 (1980) 17-18.
- [62] K. Simkiss, Phosphates as crystal poisons of calcification. *Biol. Rev.* 39 (1964) 487-505.
- [63] M.M. Tlili, Etude des mécanismes de précipitation de carbonate de calcium. Application à l'entartrage. Thèse de doctorat, université de Sfax, Tunisie. 2002.
- [64] Z. Belarbia, B. Sotta, L. Makhloufi, B. Tribollet, J. Gamby, Modelling of delay effect of calcium carbonate deposition kinetics on rotating disk electrode in the presence of green inhibitor, *Electrochim. Acta* 189 (2016) 118–127.

Conclusion générale et perspectives

L'étude réalisée dans le cadre de ce travail de thèse est axée sur l'inhibition du carbonate de calcium qui est le principal constituant du tartre dans les conduites d'eau potable. L'originalité de ce travail réside dans le fait d'avoir réussi pour la première fois à inhiber la formation du tartre à partir des tests réalisés sur une eau de forage de Bir Aissa (Bordj bouarreridj) de dureté 102 °F. Les inhibiteurs utilisés dans ce travail sont : un mélange de l'acide citrique et le citrate de sodium, l'acide glutamique et un extrait aqueux de la plante *Paronychia Argentea* préparé au laboratoire.

L'accomplissement du travail expérimental a nécessité l'emploi de différentes techniques, telles que les méthodes électrochimiques (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique) pour l'étude de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium. On a aussi utilisé la méthode chimique PCR pour suivre l'évolution du tartre formé. Pour identifier la nature des dépôts formés, on a effectué des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire (EDS). En parallèle, des mesures par microscopie optique et par diffraction des rayons X (DRX) ont été menées pour corroborer les résultats obtenus.

La première partie de notre travail de recherche a consisté à effectuer des analyses physicochimiques de l'eau de la conduite reliant la ville de Setif au barrage d'Ain Zada. Les résultats obtenus ont révélé une eau non entartrante avec une dureté de 30 °F. On a étudié un autre type d'eau provenant un forage situé à la localité de Bir Aissa (Bordj bouarreridj). Afin d'évaluer le pouvoir entartrant de cette eau, nous avons procédé à des analyses physicochimiques pour déterminer notamment la dureté calcique, la dureté magnésienne, le taux de CO₂ dans l'eau...etc. Les résultats ont montré une dureté de 102 °F, correspondant à un taux très élevé de calcium jamais étudié auparavant.

L'étude électrochimique, par polarisation cathodique sur une électrode en acier inox, a permis de déterminer un temps de germination de 8 mn et un temps de formation de 35 mn du calcaire déposé. La caractérisation du dépôt formé électrochimiquement par MEB, EDS et DRX indique que le dépôt formé est de la calcite. Cependant, le tartre formé chimiquement révèle la présence de trois variétés cristallographiques (vatérite, aragonite et la calcite). L'effet de température a également été étudié. On a constaté que l'augmentation de la température favorise la formation du tartre sur la surface de l'électrode.

La seconde partie de travail de recherche a été focalisée sur l'effet de certains inhibiteurs susceptibles de retarder ou de stopper la formation de CaCO₃. Ainsi, nous avons

mis en évidence l'effet d'inhibition de l'acide citrique sur la précipitation de CaCO_3 . Une inhibition moyenne est observée avec une concentration de 70 mg/L. L'ajout de citrate de sodium dans l'eau de Bir Aissa n'a pas eu un effet significatif sur le phénomène d'entartrage. Par ailleurs, une synergie est obtenue entre l'effet retardateur de l'acide citrique et le citrate de sodium, pour une concentration massique identique.

L'acide glutamique est un autre inhibiteur d'entartrage qui a été testé pour son effet chélateur sur les ions de calcium. Les résultats obtenus montrent une inhibition optimale est obtenue pour une concentration de 18 mg/L. Quant au paramètre de la température, il a été démontré que dans le cas d'une eau dure naturelle ou synthétisée, l'augmentation de ce facteur favorise la formation rapide du tartre provoquée par le dégagement du CO_2 . L'efficacité de l'inhibiteur acide glutamique est amoindrie lorsque la solution est portée à une température supérieure à 40°C .

La dernière partie de notre travail a été consacrée à tester l'efficacité d'un inhibiteur vert issu d'une plante (*Paronychia Argentea*), obtenu par infusion, sur la formation du tartre à partir d'une eau de dureté 102 °F. Les résultats des études chimique, électrochimique et optique ont montré qu'une inhibition totale de la formation du CaCO_3 homogène et hétérogène est obtenue pour une concentration de 150 ppm.

Les résultats obtenus par voltammétrie cyclique indiquent un taux élevé d'éléments antioxydants capables d'agir sur les ions Ca^{2+} présents dans l'eau de Bir Aissa. En effet les résultats obtenus de l'étude chimique et électrochimique confirment que 150 ppm a donné une inhibition totale du dépôt formé sur l'électrode en acier inox.

Perspectives

La suite de notre travail de recherche consiste à étudier les points suivant :

- Etudier l'effet d'inhibition sur d'autres substrats tels que le cuivre et le PVC.
- Identifier le produit responsable de l'inhibition d'entartrage contenu dans l'extrait *Paronychia Argentea*.
- Etudier l'effet de l'extrait *Paronychia Argentea* contre la corrosion.
- Tester d'autres inhibiteurs d'entartrage issus des plantes qui sont inoffensives pour l'environnement.

Thème: Etudes électrochimiques et physico-chimiques des conduites d'eau potables

Résumé: Le phénomène d'entartrage dans les eaux naturelles cause de nombreux problèmes techniques. Le tartre est constitué majoritairement de carbonate de calcium CaCO_3 . L'étude de la précipitation du carbonate de calcium dans l'eau de Bir Aissa par voie chimique et électrochimique nous a permis de suivre la germination et la formation du CaCO_3 , ainsi que l'identification du dépôt formé qui est la calcite. Nous avons opté au cours de ce travail à l'étude de trois inhibiteurs différents: le mélange acide citrique et citrate de sodium qui a montré une bonne inhibition de la formation de la calcite sur l'électrode en acier inoxydable pour une même concentration massique (0.2 mg/L). L'utilisation de l'acide glutamique révèle une inhibition élevée à 18 mg/L. cette inhibition diminue avec l'augmentation de la température. Utilisé à une concentration de 150 ppm, l'extrait aqueux de la plante *Paronychia Argentea* a montré une inhibition totale de la précipitation homogène et hétérogène de CaCO_3 .

Mots clé: carbonate de calcium, calcite, inhibition, acide citrique et citrate de sodium, acide glutamique, extrait aqueux de *Paronychia Argentea*.

Theme : Electrochemical and physicochemical studies of drinking water pipes

Abstract : The scaling phenomena in natural water causes many technical problems which attract attention of scientists. The study of CaCO_3 precipitation, using chemical and electrochemical methods, allows germination and growth control of CaCO_3 calcite. Investigation of three inhibitors showed that a same weight concentration of citric acid-sodium citrate mixture provided a good inhibition of calcite formation on stainless steel electrode with the same mass concentration. The use of glutamic acid at 18 mg/L showed a higher inhibition. This inhibition decreased with increasing temperature. Used at a concentration of 150 ppm, the plant *Paronychia Argentea* aqueous extract showed a total inhibition of homogeneous and heterogeneous precipitation of CaCO_3 .

Key words: calcium carbonate, calcite, inhibition, citric acid and sodium citrate, glutamic acid, aqueous extract of *Paronychia Argentea*.

الموضوع : الدراسات الفيزيوكيميائية و الكهروكيميائية لأنابيب شرب المياه

ملخص : ظواهر الترسب الكلسي في المياه الطبيعية تسبب العديد من المشاكل التقنية التي تثير اهتماما كبيرا في البحث العلمي. وتستخدم قمنا بدراسة للترسب الكلسي CaCO_3 باستخدام الطريقة الكيميائية و الكهروكيميائية للسيطرة على ظهور و تطور كربونات الكالسيوم CaCO_3 وأظهرت الدراسة أن هذا الترسب هو عبارة عن الكالسييت. أيضا، لقد درسنا تأثير ثلاثة مثبطات مختلفة : خليط حامض الستريك والصوديوم الذي أظهر فعالية جيدة ضد تشكيل الكالسييت على دعامة من الفولاذ المقاوم للصدأ عند إستعمال تراكيز متساوية (0,2 ملغ/لتر). استخدام حمض الجلوتاميك يظهر تثبيط واحظ عند إستعمال تركيز 18 ملغ/لتر حيث تقلصت هذه الكفاءة مع زيادة درجة الحرارة. أظهر المستخلص المائي لنبته برونيشبا أرجونتيا تثبيط كامل ضد تشكيل رواسب كربونات الكالسيوم CaCO_3 المتجانسة وغير المتجانسة عند إستعمال تركيز 150 جزء في المليون.

الكلمات الرئيسية : كربونات الكالسيوم، الكالسييت، تثبيط، حامض الستريك وسترات الصوديوم ، حمض الجلوتاميك، المستخلص المائي لنبته برونيشبا أرجونتيا.