

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement

Supérieur et de la Recherche

Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

# MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

**Option**

*Génie chimique*

**Thème**

**Etude de l'effet inhibiteur de l'extrait du Grenadier (*Punica Granatum*) sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium**

**Présenté par:**

M<sup>elle</sup> ALOUACHE Sounia

M<sup>elle</sup> YAHIAOUI Salima

**Membres du jury:**

M<sup>me</sup> N. ALIOUANE

Maître de conférences

Examinatrice

M<sup>me</sup> N. CHERCHOUR

Maître de conférences

Examinatrice

M<sup>me</sup> H. TIGHIDET

Maître de conférences

Encadreur

2018-2019

## **REMERCIEMENTS**

*Avant tous, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné la force et le courage de mener au mieux ce travail.*

*Les travaux qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) de l'université de Bejaia.*

*Notre profonde gratitude va à notre promotrice Dr.Hassiba Tighidet, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de nous encadrer, pour ses précieux conseils, orientations et la confiance placée en nous, dont nous garderons le souvenir de ses qualités profondément humaines, qui nous ont permis de mener à bien ce travail.*

*Nos remerciements sont également orientés aux membres du jury : Dr. N. Cherchour, Dr. N. Aliouane pour avoir accepté de présider et d'examiner notre travail.*

*Nous remercions également tous les enseignants qui nous ont accompagnés durant notre cycle universitaire. Un très grand merci, à l'ensemble du personnel du laboratoire LECVE en particulier Katia, Naima, Laldja, pour leur aide, leurs conseils et pour leur complicité. Un merci particulier à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail:*

- ❖ *A ceux qui m'ont donné la vie, amour et courage; qui sont vieilliss pour m'ouvrir les voies de bonheur et me voir un jour briller, à mes très chers parents auxquels je dois le reste de ma vie.*
- ❖ *A tous les membres de ma famille qui n'ont jamais cessé de me soutenir et d'être à mon côté, mon cher frère et mes sœurs et ma belle sœur.*
- ❖ *A mes très chers neveux: Elyes, Celiane, younes.*
- ❖ *A mes très chères nièces: Anais, Celia, Ania, Maylisse, Nada, Lina, Léa, Dalia, Dana.*
- ❖ *A tout mes ami(e)s, en particulier Nabyle.*
- ❖ *Mes spéciales dédicaces pour ma binôme Sony et toute sa famille.*

*Salima Yahiaoui*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail:*

- ❖ *A ceux qui m'ont donné la vie, amour et courage; qui sont vieilliss pour m'ouvrir les voies de bonheur et me voir un jour briller, à mes très chers parents auxquels je dois le reste de ma vie.*
- ❖ *A tous les membres de ma famille qui n'ont jamais cessé de me soutenir et d'être à mon côté.*
- ❖ *mes chers frères: Rabah, Laid.*
- ❖ *mes chères sœurs: Linda, Sara.*
- ❖ *mes belles sœurs et mon beau frère.*
- ❖ *Ma belle mère et mon beau père.*
- ❖ *Mon cher Mari Mehdi.*
- ❖ *A tout mes amies.*
- ❖ *Mes spéciales dédicaces pour ma binôme Saly et toute sa famille;*

*Alouache Sounia*

### *Liste des abréviations*

**CaCO<sub>3</sub>** : Carbonate du calcium

**C** : La concentration de l'espèce

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

**n** : Nombre d'électrons échangés

**F** : Constante de faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>)

**η** : Viscosité cinématique du milieu (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

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

**K** : Constante de LEVICH (A/(rad/s)<sup>1/2</sup>)

**H** : Coefficient d'Henry.

**ECS** : Electrode au calomel saturé

**CCP** : Eau calco-carboniquement pure.

**CEG** : Chronoélectrogravimétrie

**PRC** : Précipitation rapide contrôlée

**CA** : Chronoampérométrie

**DRX** : Diffraction des rayons X

**MEB** : microscopie électronique à balayage.

**IR** : spectrométrie infrarouge.

**SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique

**E.D.T.A** : Acide éthylène diaminetétracétique

**PASP** : Polyaspartate

**NTA** : L'acide nitrilotriacétique

**TDS** : teneur en sels dissous (mg. L<sup>-1</sup>)

**TA** :Titre alcalimétrique (mg.L<sup>-1</sup>)

**TH** : Titre hydrotimétrique (°F)

## Liste des abréviations

---

**°C** : Degré Celsius.

**E** : Potentiel (V).

**°F**: Degré français.

**i** : Densité de courant ( $A.cm^{-2}$ ).

**i<sub>l</sub>** : Densité de courant limite ( $A.cm^{-2}$ ).

**i<sub>res</sub>** : densité de courant résiduelle ( $A.cm^{-2}$ ).

**K** : Conductivité de la solution.

**K<sub>e</sub>** : Constant d'ionisation de l'eau.

**r<sub>0</sub>** : Rayon de l'électrode de travail.

**R<sub>e</sub>** : Résistance de l'électrolyte.

**T** : Température.

**t<sub>G</sub>** : Temps de germination (min).

**t** : temps (min).

**t<sub>E</sub>** : Temps d'entartrage (min).

**V<sub>b</sub>** : Vitesse de balayage ( $mV.min^{-1}$ ).

**C<sub>HF</sub>** : capacité à haute fréquence ( $\mu F.cm^2$ ).

### Symboles Grecs

**δ** : Coefficient de sursaturation.

**ω** : Vitesse de rotation de l'électrode de travail ( $tr.min^{-1}$ ).

**μ** : Produit de solubilité de la variété de carbonate de calcium.

**π** : Coefficient de sursaturation.

**B** : Force ionique

## Liste des figures

### Chapitre I : Généralités sur les eaux

Figure I.1 : La molécule d'eau .....	4
Figure I.2 : Quelques exemples de parois entartrées.....	8
Figure I.3 : Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de calcite .....	9
Figure I.4 : Photo MEB de carbonate de calcium sous forme d'aragonite .....	10
Figure I.5 : Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de vaterite.....	10
Figure I.6 : Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction de Ph.....	14
Figure I.7: interaction entre les trois phases du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCO <sub>3</sub> .....	15
Figure I.8: Aspect d'une courbe chronoélectrogravimétrique .....	18
Figure I.9: Variation du pH en fonction de l'addition de NaOH .....	19
Figure I.10 : Arbres du grenadier .....	27

### Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

Figure II.1 : Image d'une cellule électrochimique .....	40
Figure II.2 : dispositif expérimental pour les essais électrochimiques.....	44
Figure II.3 : Montage à refus.....	44
Figure II.4 : filtration sous vide du mélange d'extrait de l'inhibiteur .....	45
Figure II.5 : La courbe type d'entartrage accéléré .....	46
Figure II.6 : schéma de principe d'impédance électrochimique .....	48
Figure. II.7 : diagramme de NYQUIST .....	49
Figure II.8 : Circuit de randles .....	50
Figure. II.9 : schéma de base d'un microscope électronique à balayage .....	51

### Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1 : Spectre FTIR de la poudre de feuilles du grenadier .....	55
Figure III.2 : Spectre FTIR de la poudre d'écorce du fruit du grenadier. ....	55
Figure III.3 : Spectre FTIR de la poudre de racine de l'arbre du grenadier.....	56

## Liste des figures

Figure III.4 : Courbes de polarisation enregistrées sur une électrode en platine plongée dans une eau CCP à 30°F à différentes vitesses de rotation.....	58
Figure III.5 : Tracé de l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de $\Omega^{1/2}$ sur l'électrode du platine plongée dans une eau CCP à TH=30°F.....	60
Figure III.6 : Courbes CA enregistrées sur l'électrode de platine plongée dans une eau CCP à différents TH. $\omega= 500\text{tr/min}$ , $E= -1 \text{ V/ECS}$ .....	61
Figure III.7: Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP à différents TH. $\omega= 500 \text{ tr/mn}$ .....	63
Figure III.8 : Courbe CA enregistrée sur l'électrode de platine plongée dans une eau CCP.....	65
Figure III.9 : Courbe CA enregistrée sur l'électrode de platine plongée dans l'eau de Bejaia. ...	65
Figure III.10: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP.....	66
Figure III.11 : Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans l'eau de Bejaia.....	67
Figure III.12 : Image MEB et spectre EDX du dépôt de carbonate de calcium formé après polarisation sur une électrode de cuivre au potentiel de $-1 \text{ V/ECS}$ .....	68
Figure III.13 : Courbes chronoampérométriques relatives à l'effet de l'extrait de feuilles du grenadier (F) sur la cinétique de précipitation du $\text{CaCO}_3$ dans l'eau CCP. ....	69
Figure III.14 : Courbes chronoampérométriques relatives à l'effet de l'extrait de feuilles du grenadier (F) sur la cinétique de précipitation du $\text{CaCO}_3$ dans l'eau bejaia. ....	69
Figure III.15: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP avec différentes concentrations en extrait de feuilles du grenadier. ....	71
Figure III.16: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une l'eau de Bejaia avec différentes concentrations en extrait de feuilles du grenadier.....	71
Figure III.17 : Image MEB et spectre EDX du dépôt de carbonate de calcium formé en présence de $10 \text{ mL.L}^{-1}$ d'extrait de feuilles du grenadier mélangé à l'eau CCP.....	72
Figure III.18 : Image MEB et spectre EDX du dépôt de carbonate de calcium formé en présence de $10 \text{ mL.L}^{-1}$ d'extrait de feuilles du grenadier mélangé à l'eau de Bejaia. ....	73
Figure III.19 : Courbes chronoampérométriques relative à l'effet de l'extrait d'écorce de la grenade(EF) sur la cinétique de précipitation du $\text{CaCO}_3$ dans l'eau CCP. ....	74
Figure III.20 : Courbes chronoampérométriques relative à l'effet de l'extrait d'écorce de la grenade (EF) sur la cinétique de précipitation du $\text{CaCO}_3$ dans l'eau de Bejaia.....	74
Figure III.21: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP avec différentes concentrations en extrait d'écorce du fruit du grenadier. ....	75



## Liste des figures

Figure III.22:Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans l'eau de Bejaia avec différentes concentrations en extrait d'écorce du fruit du grenadier. ....	76
Figure III.23 : Image MEB et spectre EDX du dépôt de carbonate de calcium formé en présence de 5 mL.L <sup>-1</sup> d'extrait d'écorce du fruit du grenadier mélangé à l'eau CCP.....	77
Figure III.24: Courbes chronoampérométriques relatives à l'effet de l'extrait de la racine du grenadier (R) sur la cinétique de précipitation du CaCO <sub>3</sub> dans l'eau CCP.....	78
Figure III.25: Courbes chronoampérométriques relatives à l'effet de l'extrait de la racine du grenadier (R) sur la cinétique de précipitation du CaCO <sub>3</sub> dans l'eau de Bejaia .....	78
Figure III.26: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP avec différentes concentrations en extrait de la racine du grenadier.....	79
Figure III.27: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans l'eau de Bejaia avec différentes concentrations en extrait de la racine du grenadier.....	80
Figure III.28 : Image MEB et spectre EDX du dépôt de carbonate de calcium formé en présence de 10 mL.L <sup>-1</sup> d'extrait de la racine du grenadier mélangé à l'eau CCP .....	81
Figure III.29:Courbes chronoampérométriques relatives à l'électrode de platine plongée dans une eau CCP traitée à différentes températures .....	82
Figure III.30:Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP à différentes températures .....	83
Figure III.31:Courbes chronoampérométriques relatives à l'électrode de platine plongée dans une eau CCP contenant la concentration efficace en extrait de feuilles du grenadier traitée à différentes températures .....	84
Figure III.32:Courbes chronoampérométriques relatives à l'électrode de platine plongée dans une eau CCP contenant la concentration efficace en extrait d'écorce du fruit du grenadier traitée à différentes températures .....	84
Figure III.33:Courbes chronoampérométriques relatives à l'électrode de platine plongée dans une eau CCP contenant la concentration efficace en extrait de racines du grenadier traitée à différentes températures .....	85
Figure III.34:Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP contenant la concentration efficace en extrait de feuilles du grenadier traité à différentes températures .....	86.
Figure III.35:Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP contenant la concentration efficace en extrait d'écorce du fruit du grenadier traitée à différentes températures .....	87
Figure III.36: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP contenant la concentration efficace en extrait de racines du grenadier traitée à différentes températures .....	87

### Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les normes algériennes de l'eau potable .....	6
Tableau II.1 : Les caractéristiques physico-chimique de l'eau de Bejaia (Tichi-Haf).....	43
<i>Tableau III.1 : Bandes caractéristiques des différents groupements fonctionnels des poudres des extraits du grenadier par FTIR.....</i>	<i>56</i>
<i>Tableau III.2 : Valeurs des temps d'entartrage et des densités de courant résiduelles en fonction du TH enregistrés sur le platine.....</i>	<i>62</i>
<i>Tableau III.3 : Valeurs de <math>C_{HF}</math> en fonction du TH enregistrée sur le platine.....</i>	<i>63</i>
<i>Tableau III.4 : Valeurs des temps d'entartrage et des densités de courant résiduelles en fonction du type d'eau traitée.....</i>	<i>66</i>
<i>Tableau III.5 : Valeurs de <math>C_{HF}</math> en fonction du type d'eau traitée.....</i>	<i>67</i>
<i>Tableau III.6 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration de l'extrait des feuilles du grenadier dans les différentes eaux.....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau III.7 : Valeurs de capacités hautes fréquences en fonction de la concentration de l'extrait des feuilles du grenadier dans les différentes eaux.....</i>	<i>72</i>
<i>Tableau III.8 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration de l'extrait d'écorce du fruit du grenadier dans les différentes eaux.....</i>	<i>75</i>
<i>Tableau III.9 : Valeurs de capacités hautes fréquences en fonction de la concentration de l'extrait d'écorce du fruit du grenadier dans les différentes eaux.....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau III.10 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration de l'extrait de la racine du grenadier dans les différentes eaux.....</i>	<i>79</i>
<i>Tableau III.11 : Valeurs de capacités hautes fréquences en fonction de la concentration de l'extrait de la racine du grenadier dans les différentes eaux.....</i>	<i>80</i>
<i>Tableau III.12 : Valeurs des densités de courant résiduelles enregistrée sur le platine plongé dans une eau CCP traitée à différentes températures.....</i>	<i>82</i>

## Liste des tableaux

---

*Tableau III.13 : Valeurs des capacités haute fréquences enregistrées sur le platine plongé dans une eau CCP traitée à différentes températures..... 83*

*Tableau III.14 : Valeurs des densités de courant résiduelles enregistrées sur le platine plongé dans une eau CCP contenant la concentration efficace de chaque inhibiteur traité à différents température ..... 85*

*Tableau III.15 : valeurs des capacités hautes fréquences enregistrées sur le platine plongé dans une eau CCP contenant la concentration efficaces de chaque inhibiteur traité à différentes températures..... 88*

### *Introduction*

L'eau est une source de vie très indispensable. Son parcours dans la nature et ses propriétés physico-chimiques font d'elle un excellent amorceur du phénomène d'entartrage. En effet, l'eau naturelle qu'elle soit issue d'une rivière, d'un lac ou d'un puit est toujours en contact avec l'atmosphère, puis ruisselée sur le sol et infiltrée à travers la terre végétale. Le pouvoir dissolvant incomparable de l'eau lui permet de s'enrichir en substances minérales ou organiques, en oxygène ou en gaz carbonique. De plus, durant sa traversée dans diverses couches géologiques, l'eau dissout du calcaire et du CO<sub>2</sub> et se charge ainsi en ions calcium, magnésium et hydrogénocarbonates. Les éléments chimiques s'assemblent sous l'effet de la chaleur pour former des carbonates de calcium et de magnésium, appelés communément « tartre » [1].

L'entartrage « *Scaling* » est défini comme la formation d'un dépôt solide, thermiquement isolant, adhérent aux surfaces exposées à un échange de chaleur. Le type d'entartrage dépend de la nature de la solution chauffée et du procédé de chauffage utilisé. Dans le cas de systèmes alimentaires, l'entartrage est généré par des sels de solubilité inverse ou par des matériaux thermiquement instables comme les protéines et d'autres polymères organiques [2]. La formation de dépôts qui sont formés essentiellement de carbonate de calcium constitue le problème majeur dans les installations industrielles ou domestiques alimentées en eaux naturelles ou de distribution.

Depuis longtemps des méthodes de prévention ont été recherchées soit en agissant sur les causes, ou en agissant sur les conséquences. L'un des moyens chimiques utilisés pour prévenir l'entartrage consiste à ajouter dans l'eau à traiter, certains inhibiteurs réagissant par « effet de seuil ». Ils s'adsorbent soit à la surface du substrat empêchant la germination de carbonate de calcium, soit à la surface des premiers germes formés en inhibant leur croissance. Ces inhibiteurs sont souvent actifs à des teneurs extrêmement faibles, de l'ordre de mg/L (ppm) voire moins. C'est le moyen le plus économique et le plus écologique comparant à d'autres procédés chimiques comme la vaccination d'acide ou la complexation qui exigent des quantités stœchiométriques de produits chimiques par rapport au carbonate de calcium susceptible de précipiter [3].

L'objectif fixé dans ce travail est l'étude cinétique du phénomène d'entartrage en utilisant deux milieux électrolytiques : une eau calco-carboniquement pure 'CCP' de dureté 30°F

contenant que des ions calcium et hydrogénocarbonates et l'eau du réseau de distribution de Bejaia de dureté 53°F chargée en plusieurs ions. Différents paramètres ont été variés et abordés dans l'ultime but est de réunir les conditions optimales pour les essais d'entartrage accéléré (le potentiel de polarisation, la vitesse de rotation de l'électrode et la dureté de l'eau). Conjointement à cette étude, le pouvoir anti-dépôt d'extraits aqueux du grenadier « *Punica Granatum* » a été testé. Trois extraits ont été préparé au Laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique (LECVE), issus de trois différentes parties de l'arbre du grenadier (Feuillages, Ecorce du fruit et Racines). La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude de la stabilité des trois extraits à haute températures.

Les dépôts ont été formés par chronoampérométrie. Cette méthode consiste à provoquer la précipitation du carbonate de calcium sur une paroi métallique par modification du pH local induit par la réduction de l'oxygène dissous au moyen de la polarisation cathodique du métal [4]. La réponse en courant qui traverse l'électrode est enregistrée en fonction du temps. L'estimation du taux de recouvrement des surfaces, en absence et en présence d'inhibiteurs, a été déterminée par les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les surfaces traitées ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire EDX et par diffraction des rayons X (DRX). Les trois poudres d'extraits du grenadier ont été caractérisés par spectrométrie Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) afin de déterminer les groupements fonctionnels.

Ce mémoire est composé de trois chapitres et d'une conclusion générale. Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique et à l'approche théorique du problème d'entartrage. Il est subdivisé en six parties :

- Partie I : Généralités sur l'eau naturelle ;
- Partie II : Phénomène d'entartrage et cristallographie de carbonate de calcium ;
- Partie III : Mécanisme d'entartrage ;
- Partie IV : Technique d'évaluation du pouvoir entartrant et inhibition de l'entartrage.
- Partie V : Généralités sur le Grenadier (*Punica Granatum*) ;
- Partie VI : Méthodes d'extractions des plantes ;

Le deuxième chapitre est consacré à l'examen du dispositif, des produits et des méthodes expérimentales utilisées.

Le troisième chapitre englobe l'ensemble des résultats trouvés et leur discussion.

## Références bibliographiques

---

### Références bibliographiques :

[1]: Protection contre l'entartrage : Application, collectivités et industries ; BREVET EUROPÉEN N° 90420326-2 ; (1987).

[2]: **A. Arzate, S. Robaire, A. Batungwanayo** ;« Entartrage des échangeurs de chaleur dans l'industrie alimentaire: problématique acéricole » ; 4010052-RVL-0813, (2013).

[3]: **R. Aidoud** ; « Etude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartrant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira» ;Thèse de doctorat, Université FerhatAbbas de Setif-1,(2017).

[4]: **M. M. Tlili, M. Ben Amor, C. Gabrielli, S. Joiret, G. Maurin, P. Rousseau** ;Study of Electrochemicaldeposition of CaCO<sub>3</sub> by In Situ Raman Spectroscopy- II. Influence of the solution composition; J. of the Electrochemical Society.150 ; C485-C493 ; (2003).

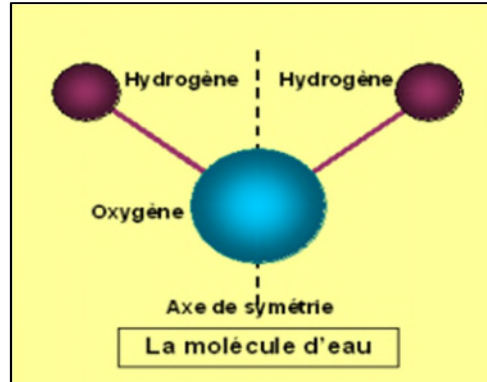
## **Chapitre I : Etude Bibliographique**

### **I. Généralités sur les eaux :**

#### **I.1. Les eaux naturelles :**

C'est en raison de la présence d'eau liquide sur terre que la vie, dans la forme sous laquelle nous la connaissons, a pu apparaître. Car c'est à partir d'eau, de gaz carbonique, de sels minéraux et d'un apport d'énergie (solaire en l'occurrence) que la matière vivante s'est constituée. L'eau est par ailleurs indissociable de l'ensemble des êtres vivants, dont elle est un des principaux constituants [4].

L'eau est le seul composé qui peut se trouver dans les trois états de la matière (solide, liquide, gaz) et cela, aux températures dites ordinaires [5, 6]. Elle est gazeuse au-dessus de 100°C (212°F) et solide en-dessous de 0°C (32°F). Sa formule chimique est H<sub>2</sub>O, c'est-à-dire que chaque molécule d'eau se compose d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène. C'est notamment un solvant efficace pour la plupart des corps solides trouvés sur terre. Il est quelque fois désigné sous le nom de « solvant universel » [7].



**Figure I.1:** La molécule d'eau [7].

#### **I.2. Principaux composants des eaux naturelles :**

##### **I.2.1. Les éléments minéraux [8] :**

L'eau de mer contient approximativement entre 30 à 40 g/l de sels dissouts. Il y a six ions majeurs qui composent plus de 99% des sels dissouts dans l'eau de mer : Il s'agit des ions sodium (Na<sup>+</sup>), chlorure (Cl<sup>-</sup>), sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), magnésium (Mg<sup>2+</sup>), calcium (Ca<sup>2+</sup>) et potassium (K<sup>+</sup>).

**I.2.2. Gaz dissous [6]:**

Lorsque l'eau naturelle est en contact avec l'air, elle peut dissoudre les gaz de l'atmosphère (oxygène, azote, gaz carbonique). Ces gaz sont en équilibre avec les carbonates qu'elles contiennent.

**I.2.3.Sels minéraux :**

Ils proviennent de la dissolution des roches rencontrées par l'eau au cours de son infiltration ainsi que de rejets principalement industriels [5].

**I.3.Les caractéristiques physico-chimiques [5, 7-13]:**

Les principales caractéristiques de l'eau sont le pH, la température, la conductivité, l'alcalinité et l'acidité. Tous ces facteurs sont étroitement liés et peuvent influencer sur la dureté d'une eau.

**I.4. La dureté des eaux [4] :**

Une eau est dite "dure" lorsqu'elle est chargée en ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) et, par opposition, "douce" lorsqu'elle contient peu de ces ions. La dureté d'une eau s'exprime en degrés français ( $^{\circ}\text{F}$ ). Un degré français correspond à une teneur en calcium et magnésium équivalente à 10 mg/L de  $\text{CaCO}_3$

Il existe plusieurs types de dureté [1, 4] :

**I.4.1. La dureté calcique et magnésienne :**

Elle correspond aux ions calcium  $\text{Ca}^{+2}$  (dureté calcique) et magnésium  $\text{Mg}^{+2}$  (dureté magnésienne) liés aux anions étrangers (tels que:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

**I.4.2.La dureté carbonatée et non carbonatée :**

On considère que la dureté carbonatée correspond à la partie de la dureté totale chimiquement équivalente à la quantité de bicarbonates présente dans une eau. Puisque la mesure de la quantité de bicarbonates (exprimée en  $\text{CaCO}_3$ ), correspond en général à l'alcalinité de l'eau, on peut dire que l'alcalinité de la plupart des eaux est égale à leur dureté carbonatée.

Les ions bicarbonates ont une certaine importance, puisqu'ils constituent une source d'ions carbonates, lesquels favorisent la précipitation de  $\text{Ca}^{2+}$  sous la forme de  $\text{CaCO}_3$  lorsque la



température est élevée. Cette précipitation, qui a lieu dans des bouilloires, est régie par les équations suivantes :



Autrefois, on appelait la dureté carbonatée "dureté temporaire", à cause du fait qu'une ébullition prolongée peut entraîner une précipitation des ions carbonates.

On appelle dureté non carbonatée la partie de la dureté qui n'est pas chimiquement équivalente à la quantité de carbonates. Ce type de dureté est en général associée aux sulfates, chlorures, nitrates, ...etc.

Autrefois, on appelait la dureté non carbonatée "dureté permanente", à cause du fait qu'on ne peut pas l'éliminer ou la faire précipiter par ébullition.

### **I.5. Les normes algériennes de l'eau potable [14] :**

Une eau potable doit présenter certains nombres de caractères physiques, chimiques, biologiques et répondre, en outre, à des critères organoleptiques essentiels (elle doit être incolore, insipide, inodore et fraîche) appréciés par le consommateur. Toutefois, ses qualités ne peuvent pas se définir dans l'absolu, ni d'une manière inconditionnelle. L'organisation mondiale de la santé (OMS) a édicté des normes internationales pour l'eau de boisson, qui comprennent un exposé général des normes bactériologiques et radiologiques.

**Tableau I.1 : Les normes algériennes de l'eau potable [1].**

Paramètres	Valeurs	Unités
Couleur	25	Mg/lPt-Co
Odeur et Saveur	Doit être acceptable	Taux de dilution
Turbidité	1 – 2	NTU
Température	25	°C
pH	6,5 – 8,5	-
Conductivité	2800	µs/cm
Résidu sec (110)	2000	mg/L
Calcium	75 – 200	mg/L
Magnésium	150	mg/L
Sodium	200	mg/L
Potassium	20	mg/L
Chlorure	200 – 500	mg/L
Sulfates	<b>200 - 400</b>	mg/L

## II. Phénomène d'entartrage et cristallographie du carbonate de calcium :

### II.1. Définition de phénomène d'entartrage :

L'entartrage est la formation de dépôts sur les parois internes des conduites et ouvrages qui véhiculent les eaux [3]. Les dépôts formés sont constitués principalement de carbonates de calcium et de magnésium issus de la décomposition thermique des bicarbonates correspondants [15]. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles, selon l'origine de l'eau, la température, les traitements qu'elle a subis, la nature des canalisations et leur état de corrosion. Il s'agit, principalement des composés suivants :  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [16]. L'élévation de la température diminue en général la solubilité de ces sels [17].

### II.2. Causes de l'entartrage :

Le dioxyde de carbone de l'atmosphère est le principal moteur de tout phénomène d'entartrage. Après la dissolution de  $\text{CO}_2$  dans les eaux [18,19], celui-ci donne lieu à une réaction acide, contribuant à l'altération chimique des carbonates présents dans les roches sédimentaires au travers desquels elles s'infiltrent [20,21]. Le  $\text{CO}_2$  passe en solution sous forme d'hydrogénocarbonate et le bicarbonate se transforme en carbonate qui est moins soluble à cause de la rupture de l'équilibre carbonique [22].

Le tartre est constitué fréquemment de composés de [23, 24,25]:

- Carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$
- Sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$
- Hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- Silicates de calcium dont le plus simple est le  $\text{CaSiO}_3$
- Silicate de magnésium dont le plus simple est le  $\text{MgSiO}_3$

### **II.3.Conséquences de l'entartrage :**

Les conséquences de l'entartrage sont principalement de trois types : hydraulique, thermique et mécanique [18, 20,26].

#### **II.3.1.Conséquences hydrauliques :**

En réduisant les sections de passage et en dégradant les états de surface [17], le tartre provoque une augmentation des pertes de charge et par conséquent les dépenses énergétiques liées à la circulation des fluides [27].



**Photo 1 :** Conduite enPVC d'eau potable



**Photo 2 :** Conduite métallique entartrée

**Figure I.2:Quelques exemples de parois entartrées.**

#### **II.3.2.Conséquences thermiques :**

Tout dépôt apparaissant au contact d'une paroi au travers de laquelle se fait un échange thermique amène la résistance de transfert à croître très rapidement étant donné le mauvais coefficient de conductibilité thermique de ces minéraux. Si on veut maintenir constant le flux thermique qui traverse cette paroi, il est donc nécessaire d'augmenter la différence de température entre la surface interne entartrée qui est au contact de l'eau à vaporiser et la paroi métallique externe qui est en contact avec la source de chaleur [3,17].

**II.3.3. Conséquences mécaniques :**

A chaque arrêt, redémarrage ou simple changement de régime important, le tartre a tendance à « jouer » par rapport au métal. Il en résulte une tendance à l'écaillage du dépôt de tartre. Si, en fonctionnement, une écaille se détache, le métal sous-jacent, en surchauffe par rapport au tartre, se trouve brusquement refroidi au contact de l'eau ; il engendre un écrouissage local qui crée une zone de moindre résistance et peut servir d'amorce de rupture [3,17].

**II.4. Cristallisation du carbonate de calcium :**

Le carbonate de calcium est le principal constituant du tartre. Il est à priori l'un des minéraux les plus répandus dans l'écorce terrestre [28]. C'est un élément essentiel des roches sédimentaires 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 [29]. Le carbonate de calcium se présente sous plusieurs formes qu'on peut diviser en deux groupes [14].

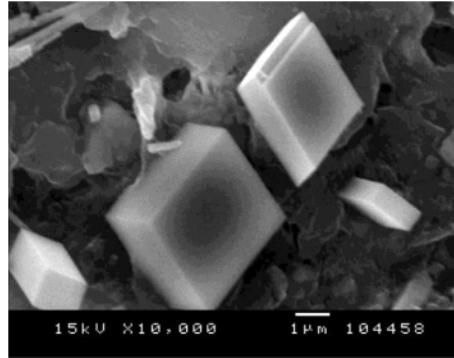
**II.4.1. Formes anhydres :**

Se distinguant par leur structure cristalline. Ce sont des formes peu solubles et sont au nombre de trois : calcite, aragonite et vaterite [19,30].

**II.4.1.1. Calcite :**

C'est la forme la plus fréquemment observée dans la nature et la plus stable thermodynamiquement à température ambiante. Sa maille élémentaire est rhomboédrique. Les cristaux sont incolores ou blancs [30] et ses paramètres cristallographiques sont  $a = 6,361 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 46^\circ 6'$  [19]. Elle est constituée d'un empilement alternatif d'un plan d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et d'un plan d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , une inversion de l'orientation de l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  d'un plan à l'autre.

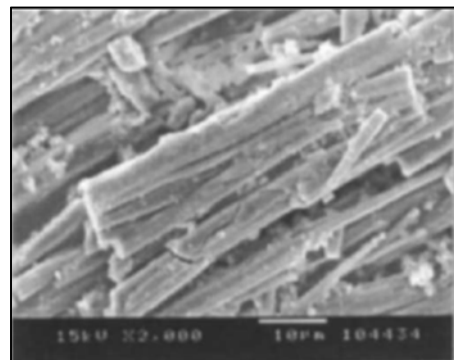
La calcite est un minéral fascinant qui montre une grande diversité de formes. Le point commun de toutes ces formes est leur mode de fragmentation : si on casse un cristal de calcite on obtient, non pas des fragments informes qui rappelleraient le verre brisé, mais des parallélépipèdes qui ressemblent à des cubes déformés et que les cristallographes nomment rhomboèdres. Ceux-ci se fragmentent à leur tour en d'autres rhomboèdres plus petits, aussi loin que le pouvoir séparateur du microscope permet de les observer.



**Figure I.3 : Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de calcite [29].**

#### **II.4.1.2. Aragonite :**

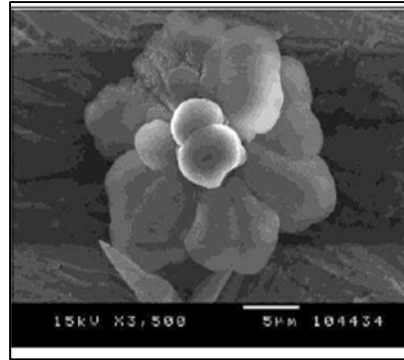
L'aragonite est le polymorphe du carbonate de calcium qui se forme à haute température et à haute pression. C'est la variété la moins stable et se présente généralement sous forme d'aiguilles plus ou moins allongées. L'aragonite apparaît comme minéral primaire dans les roches métamorphiques : Elle est métastable à la température ambiante et peut se transformer en calcite après précipitation à chaud ( $T > 70^{\circ}\text{C}$ ) [31, 32].



**Figure I.4 : Photo MEB de carbonate de calcium sous forme d'aragonite [33].**

#### **II.4.1.3. Vatérite :**

Elle cristallise dans le système hexagonal et elle est très instable au contact de l'eau à température ambiante. Elle est pratiquement inexistante à l'état naturel et n'est observable qu'à des températures basses. Dans la nature, elle se trouve sous forme de groupe de lentilles avec une allure en rose de sable ou en fleur. Elle se transforme spontanément et rapidement en aragonite secondaire [34].



**Figure I.5:**Photo MEB de carbonate de calcium sous forme de vatérite [35].

#### **II.4.2. Formes hydratées :**

On distingue le carbonate de calcium amorphe, le carbonate de calcium hexahydraté et le carbonate de calcium monohydraté [17].

##### **II.4.2.1. Carbonate de calcium amorphe :**

Ce composé est décrit comme la première phase lors de la précipitation du carbonate de calcium à partir de solution fortement saturée en carbonate de calcium. La stabilisation de l'amorphe en milieu aqueux est possible après l'addition dans le milieu réactionnel des réactifs tels que, ceux qui possèdent un groupement phosphate [36].

##### **II.4.2.2. Carbonate de calcium hexahydraté (CCaH) :**

Se cristallise dans le système monoclinique ou bien milieu naturel ou au laboratoire à une température proche de 0°C. Il se transforme en phase anhydre à la température ambiante [37].

##### **II.4.2.3. Carbonate de calcium monohydraté (CCaM) [38, 39] :**

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

**II.5. Germination (nucléation) :**

La formation d'un germe cristallin suppose la présence, au même instant et en un même lieu de la phase liquide, d'un certain nombre d'ions libres en solution tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  dans la configuration qui permet d'amorcer l'empilement ordonné qui constituera le futur cristal.

Cette phase commence par l'agglomération de ces ions libres hydratés provoquée par une variation des paramètres physico-chimiques du milieu. La germination se déroule selon deux processus différents, homogène et hétérogène [14].

**II.5.1. Germination homogène :**

La germination est dite homogène lorsqu'elle se produit au sein de la solution sursaturée si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique créent une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal [20]. L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu. GHIZELLAOUI et al. [40] notent l'apparition des germes colloïdaux de carbonate de calcium lorsqu'une eau est suffisamment calcifiée (coefficient de sursaturation  $\delta > 1$ ).

**II.5.2. Germination hétérogène :**

Dans le cas où la germination s'effectue sur un corps étranger (substrat, particules étrangères), la germination est dite hétérogène [20]. D'une façon générale, une germination hétérogène est plus facile donc plus rapide qu'une germination homogène.

La germination de carbonate de calcium est à prédominance homogène si le produit de solubilité du  $\text{CaCO}_3$  amorphe est atteint. Alors que si le produit d'activité ionique ( $\text{Ca}^{2+}$ )( $\text{CO}_3^{2-}$ ) au moment de la germination se stabilise entre le produit de solubilité du  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et celui de l'amorphe, la germination est à prédominance hétérogène [41].

**II.6. Croissance cristalline [23, 27, 42, 43] :**

Après la constitution d'un germe en phase liquide, il va être nourri par le transfert de matière (croissance homogène). Lorsqu'il se trouve transféré au voisinage d'une paroi métallique qui possède un potentiel négatif, il est attiré et adsorbé sur la surface par l'effet

électrostatique (croissance hétérogène). La migration des ions à travers la couche limite entourant le cristal initiateur va donner naissance à une couche de dépôt adhérent à la paroi.

La croissance de la couche continuera à se faire par le mécanisme électrostatique. La sursaturation a un effet important sur la croissance cristalline, la morphologie et la qualité de dépôt formé. La croissance cristalline est favorisée beaucoup plus sur les surfaces métalliques (précipitation hétérogène) que dans la solution (précipitation homogène).

### **II.7. Paramètres d'influencent l'entartrage :**

Il existe quelques paramètres qui contribuent à la précipitation des sels. Ces paramètres sont les suivants [44] :

#### **II.7.1. Dureté :**

La présence de sels de calcium et, dans une moindre mesure, de magnésium dans l'eau est le premier facteur qui contribue au caractère entartrant de l'eau. Ainsi, plus la dureté de l'eau est élevée, plus il y a prédisposition au dépôt de calcaire sur les parois en contact avec l'eau. Mais la présence de sels de calcium dans l'eau n'est pas à elle seule suffisante pour provoquer l'entartrage.



#### **II.7.2. Température :**

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 [1].

#### **II.7.3. pH :**

La vitesse de germination et de croissance cristalline augmente avec l'augmentation du pH de la solution. L'alcalinisation d'une solution peut induire la formation de carbonate de calcium, alors que l'acidification peut entraîner la dissolution de  $\text{CaCO}_3$  solide [26].

L'analyse morphologique montre que le  $\text{CaCO}_3$  précipite sous la variété vaterite à plus de 90% pour la solution à pH= 6. Plus le pH augmente, plus la fraction de calcite devient importante et devient majoritaire à pH= 7.27 [17].



**II.7.4. Agitation [45] :**

Les conditions hydrodynamiques au voisinage de la surface peuvent avoir de grandes conséquences sur la nature du dépôt, sa vitesse de formation et ses qualités d'adhérence. En effet, elles conditionnent le débit de renouvellement des espèces formant le tartre et agissent sur l'épaisseur de la couche limite proche du substrat. Sachant que l'entartrage électrochimique est basé sur la réduction de l'oxygène et que cette réaction étant contrôlée par la diffusion de cette espèce dissoute en solution, l'augmentation de la vitesse d'écoulement provoque une augmentation de la densité de courant limite de diffusion.

**II.7.5. Nature du substrat :**

ZIDOUNE [46] a étudié par chronoampérométrie, les premiers stades phénomène d'entartrage sur trois types d'électrode (acier inoxydable, platine et or). Les courbes obtenues pour les différents substrats révèlent une augmentation initiale de l'intensité de courant qui traduit le déblocage de la surface par des espèces oxygénées absorbées. Ce n'est pas le cas de JAOUHARI et al. [47] qui ont conclu que l'or qui est un métal inoxydable est non recouvert par une couche d'oxyde, donc ne se comporte pas de la même manière. Le calcaire se dépose plus rapidement.

**III. Mécanisme de l'entartrage :****III.1. Equilibre calco-carbonique :**

Parmi les éléments fondamentaux des eaux naturelles, seuls les ions  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{CO}_3^{-2}$  sont susceptibles de s'associer pour constituer un composé solide, selon la réaction réversible suivante [6,17].



Cet équilibre, dit calco-carbonique, est régi par la loi d'action de masse, qui établit entre les concentrations des ions  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{CO}_3^{-2}$  la relation suivante [29] :

$$K_s' = [\text{Ca}^{+2}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{Eq.I-1})$$

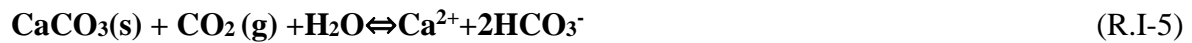
$K_s'$  dépend de la température et de la force ionique de la solution. Elle dépend aussi de la variété cristallographie. Dans les conditions usuelles et à température ordinaire, on adapte souvent la valeur  $K_s' = 10^{-8.3}$  si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium. On définit un coefficient  $\delta$  de sursaturation [9,17] :

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = \delta K_s' \quad (\text{Eq.I-2})$$

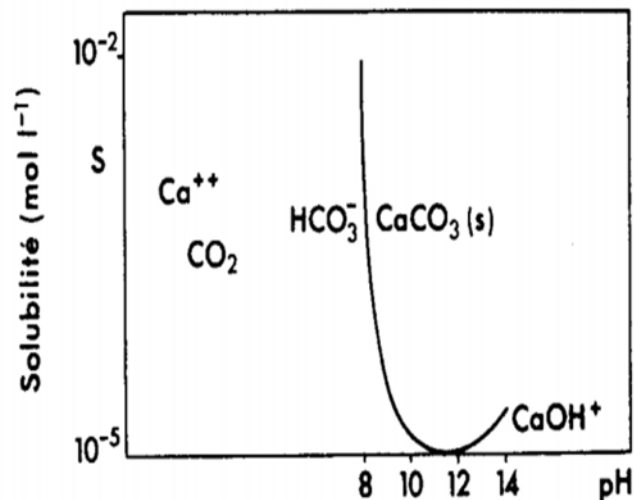
$\delta < 1$  : L'eau est dite agressive, elle peut dissoudre du carbonate de calcium.

$\delta > 1$  : L'eau est sursaturée, elle peut déposer du carbonate de calcium. On dit qu'elle est calcifiante.

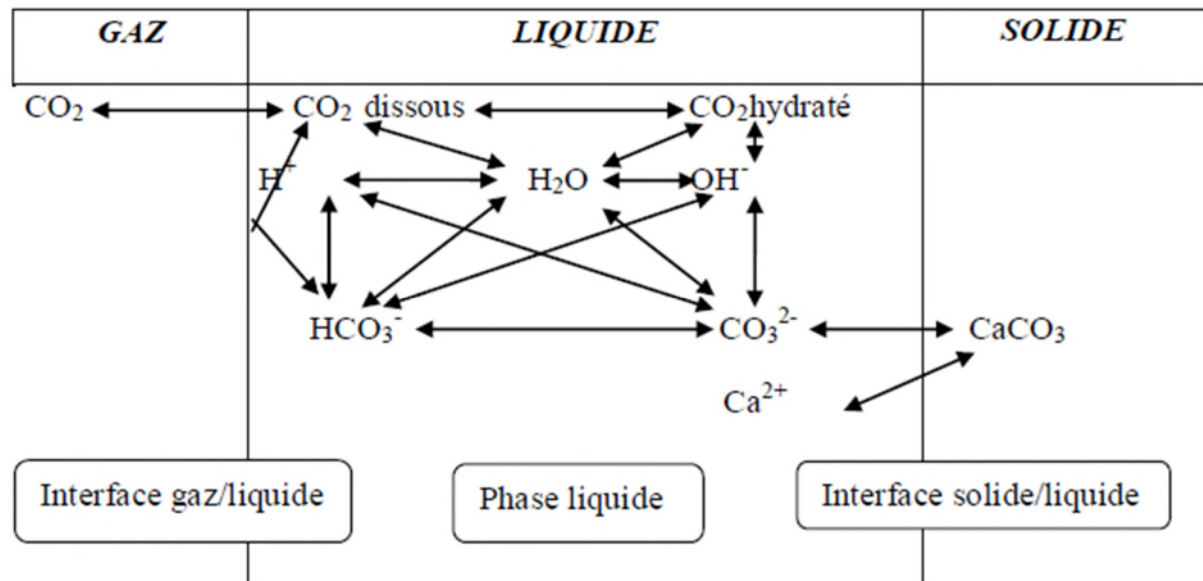
La solubilité de  $\text{CaCO}_3$  augmente lorsque pH diminue et elle augmente avec la teneur en dioxyde de carbone selon l'équilibre [45,48].



C'est ainsi que l'on explique que la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue quand la température s'élève du fait de dégagement du  $\text{CO}_2$  (moins soluble à chaud) [9, 45].



**Figure I.6:** Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction de pH [29].



**Figure I.7:** Interaction entre les trois phases du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> [49].

### III.1.1. Interface gaz/liquide:

On parle d'un équilibre d'adsorption-désorption de CO<sub>2</sub> qui sera décrit par la loi d'Henry suivant cette relation d'équilibre [4, 50].

$$P_{\text{CO}_2} = H \cdot (\text{H}_2\text{CO}_3) \quad (\text{Eq-I.3})$$

Avec H: coefficient d'Henry, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> : pression de CO<sub>2</sub> et (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) : activité du CO<sub>2</sub> libre.

Pour les eaux naturelles, les pressions partielles de CO<sub>2</sub> varient de 3.10<sup>-4</sup>atm (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> atmosphérique), valeur avec laquelle se trouve en équilibre toutes les eaux douces de surface, à des valeurs plus élevées correspondant à la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> d'eau profonde et à la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> rhizosphérique pour les eaux de nappes ou de circulation souterraine (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> ≅ 10<sup>-1</sup>atm) [4, 20, 50].

### III.1.2. Phase liquide :

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

- La dissolution et l'hydratation du CO<sub>2</sub> [50] :



- La dissociation de l'acide carbonique ainsi obtenu



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

$$K_1 = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{CO}_2)} \quad (\text{Eq.I-4})$$

$$K_2 = \frac{(\text{CO}_3^{2-})(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{HCO}_3^-)} \quad (\text{Eq.I-5})$$

Avec  $K_1$  et  $K_2$  sont, respectivement, les constantes de la 1<sup>ère</sup> et de la 2<sup>ème</sup> dissociation de l'acide carboxylique [3].

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

$$K_e = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-) \quad (\text{Eq.I-6})$$

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

### III.1.3. Interface solide/liquide [20]:

L'ion calcium est susceptible de réagir avec les anions présents en solution : l'ion hydroxyle, l'ion hydrogénocarbonate ou l'ion carbonate pour donner à l'interface liquide/solide l'un des trois précipités correspondants. Les trois produits de solubilité seront notés par définition :

$$(\text{Ca}^{2+}).(\text{OH}^-)^2 = \text{P} \quad (\text{Eq.I-7})$$

$$(\text{Ca}^{+2}).(\text{HCO}_3^-)^2 = \text{B} \quad (\text{Eq.I-8})$$

$$(\text{Ca}^{+2}).(\text{CO}_3^{2-}) = \pi \quad (\text{Eq.I-9})$$

Le composé dont le produit de solubilité est le plus faible dans les conditions de travail utilisées, imposera la limite de solubilité régissant l'équilibre du système triphasé. Le carbonate de calcium est le seul composé que l'on pourra rencontrer dans les eaux naturelles

### III.2. Rupture des équilibres [4,20] :

La rupture de ces équilibres peut résulter :

- D'un échange de  $\text{CO}_2$  entre la phase gazeuse au contact de laquelle cette eau est manipulée ;

- D'un changement de température (échauffement) modifiant la valeur des constantes d'équilibre et des solubilités de différentes variétés de  $\text{CaCO}_3$  ;
- D'une vaporisation partielle de la phase liquide ;
- Ou de l'association de plusieurs de ces causes.

#### **IV. Techniques d'évaluation du pouvoir entartrant et inhibition de l'entartrage :**

##### **IV.1. Evaluation de pouvoir entartrant :**

##### **IV.1.1. Méthodes électrochimiques [17]:**

Les méthodes électrochimiques couramment utilisées pour l'investigation du phénomène de l'entartrage et l'évolution du pouvoir entartrant sont :

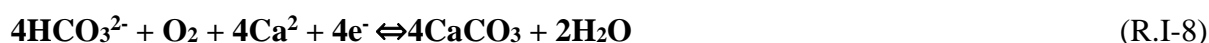
- La chronoampérométrie.
- La chronoélectrogravimétrie.
- Impédancemétrie.

Dans ce chapitre nous présentons la technique de l'électrogravimétrie quant au reste, elles seront détaillées dans le chapitre II consacré aux techniques expérimentales utilisées dans notre étude.

- **La chronoélectrogravimétrie (CEG) [51] :**

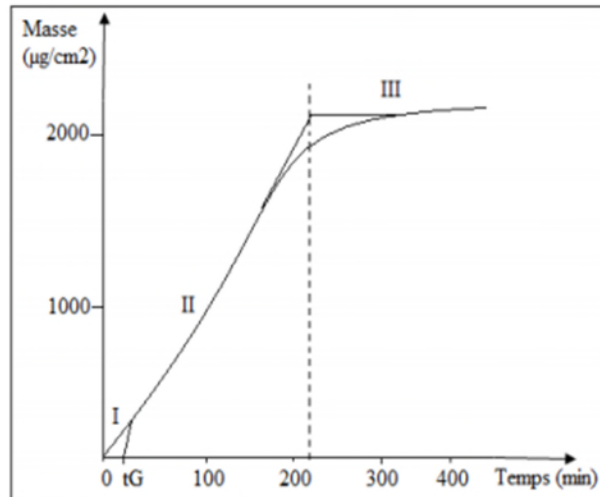
Cette technique consiste à appliquer un potentiel suffisamment négatif de l'ordre de -1V/ECS entre l'électrode de travail (électrode en quartz recouverte d'une couche d'or) et l'électrode de référence (l'électrode au calomel saturé en chlorure de potassium). L'oxygène dissous dans l'eau se réduit en ions hydroxyde engendrant la formation des ions carbonates à partir des hydrogénocarbonates dissous dans l'eau selon l'équilibre (R.I-4).

Ainsi, le produit ionique  $[\text{Ca}^{+2}].[\text{CO}_3^{2-}]$  augmente, et la précipitation du carbonate de calcium aura lieu sur l'électrode indicatrice (l'électrode de travail).



La mesure de la masse de carbonate de calcium au moyen d'une microbalance en fonction du temps permet de tracer la courbe électrogravimétrique, qui nous permet de déduire les paramètres cinétiques suivants : Temps de germination, temps d'entartrage, et la vitesse d'entartrage.

Graphiquement le point d'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses représente le temps de germination ( $T_G$ ) et le point d'intersection de la partie linéaire avec le palier est le temps d'entartrage ( $T_E$ ). Par contre la vitesse d'entartrage est représentée par la pente de la partie linéaire.



**Figure I.8:** Aspect d'une courbe chronoélectrogravimétrique [4].

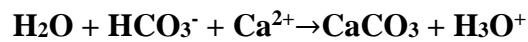
#### IV.1.2. Méthodes chimiques :

##### IV.1.2.1. Méthode de pH critique :

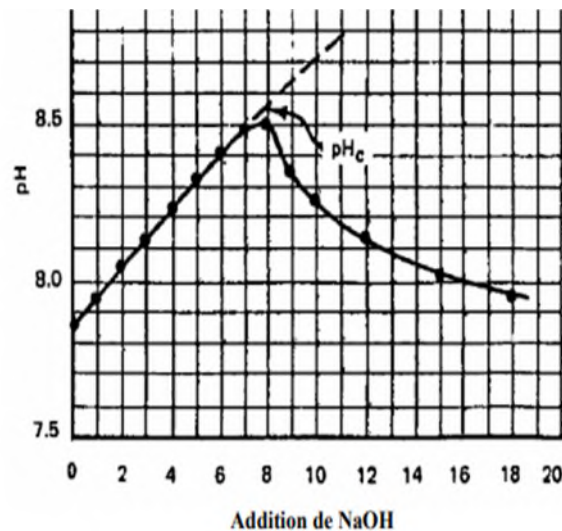
Cette méthode consiste à accroître le taux de sursaturation de l'eau à étudier par addition d'ions hydroxydes (sous forme de NaOH), jusqu'à l'obtention de la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ . L'augmentation du taux de sursaturation de l'eau par neutralisation des ions hydrogénocarbonates entraîne la germination du carbonate de calcium puis sa précipitation selon la réaction (R.I-9) [14, 36,51-53].



La valeur maximale de pH atteinte est appelée pH critique (figure I.9), et l'augmentation du pH concerne l'ensemble de la solution, de sorte que la germination a lieu en phase homogène. Lorsque le carbonate de calcium précipite effectivement, la croissance rapide des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  consomme des ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ , cela entraîne le déplacement de l'équilibre (R.I-10) vers la formation des ions carbonates, accompagné de la production des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ce qui entraîne une baisse de pH [51, 52,53].



(R.I-10)



**Figure I.9:** Variation du pH en fonction de l'addition de NaOH [52, 55, 56].

#### IV.1.2.2. Méthode de la décomposition :

Cette méthode consiste à sursaturer l'eau. Cette dernière est composée d'un mélange de deux solutions, le plus souvent le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  et un sel de carbonate  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou hydrogénocarbonate  $\text{NaHCO}_3$ . Ces solutions contiennent aussi des ions sodium et chlorure en concentration non négligeable [53,57].

#### IV.1.2.3. Méthode de la précipitation contrôlée rapide (PRC) :

Cette méthode a été proposée pour évaluer le pouvoir entartrant d'une eau et vu sa sensibilité, elle a aussi été utilisée pour évaluer l'efficacité d'un traitement magnétique de l'eau [14]. La méthode utilisée consiste à porter l'eau à un pH suffisamment élevé suite au dégazage de  $\text{CO}_2$  par agitation régulée, à un degré de saturation de l'ordre de 20 à 30 Ks [52]. L'eau reste dans le domaine de la précipitation du carbonate de calcium à l'aide des mesures classiques du pH et la conductivité de la solution [58].

#### IV.1.2.4. Méthode de dégazage contrôlé (LCGE) :

Cette technique a été mise au point par H.ROQUES et ses collaborateurs en 1964, puis elle a fait l'objet au début des années 90, de divers compléments portant sur l'adjonction de techniques d'analyse récentes [20]. Elle porte le nom du laboratoire qui a développé ce montage [54]. Cette technique vise à dissocier les différentes étapes cinétiques pour isoler

celle qui est le plus souvent cinétiquement limitante, c'est-à-dire le transfert de matière à l'interface liquide/solide, comme le montre la réaction (R.I-5).

Les solutions d'eau synthétique sont réalisées en faisant passer en solution, par barbotage, du CO<sub>2</sub>, une quantité connue de CaCO<sub>3</sub> dans l'eau distillée. Un litre de solution à étudier est introduit dans une cellule immergée dans un bain thermostaté, la cellule est munie à la partie basse d'une arrivée de gaz et d'un fond perforé qui assure la dispersion uniforme du gaz dans la cellule. L'évolution du pH et du titre calcique sont suivis le long de l'expérience, ces deux paramètres seront suffisants pour étudier la cinétique de précipitation du carbonate de calcium [4].

#### **IV.1.3.Méthodes thermiques :**

Les méthodes thermiques provoquent la précipitation de carbonate de calcium par le déplacement des équilibres carboniques et l'effet de concentration dû à l'évaporation de l'eau [61]. La précipitation est provoquée, soit par le chauffage de la solution à étudier, soit par l'élévation de la température d'une surface métallique en contact [60-62].

#### **IV.2. Traitement anti-tartre :**

##### **IV.2.1. Traitements chimiques :**

##### **IV.2.1.1. Vaccination acide :**

Elle consiste à ajouter un acide fort (acide sulfurique le plus souvent) à l'eau que l'on veut traiter. L'ajoute d'acide sulfurique déplace l'équilibre HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>2</sub> vers la formation de dioxyde de carbone selon [48] :



Le dioxyde de carbone produit s'échappe spontanément dans l'atmosphère, ce qui a pour conséquence de limiter la formation du carbonate de calcium. Le sulfate de calcium a une solubilité plus élevée que le carbonate de calcium (2g.L<sup>-1</sup>) à la température ordinaire et il y a peu de risque de précipiter ce sel au cours de traitement. Ce traitement prévient la formation du dépôt de carbonate de calcium mais augmente la salinité. En micro-irrigation, cette méthode consiste à injecter des solutions acides (acide nitrique) de commerce à une concentration de 0.2 à 0.5% en volume. Ce traitement est efficace dans le cas du colmatage partiel. En cas d'obstruction totale, le traitement nécessite l'utilisation des solutions plus



concentrées ou encore le changement complet des tuyaux ce qui impose l'arrêt de l'opération d'irrigation [3,63].

#### **IV.2.1.2. Décarbonation avec la chaux [3,4]:**

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

- Neutralisation de CO<sub>2</sub> agressif (vis avis du calcaire) selon la réaction :



- Précipitation du carbonate de calcium selon:



#### **IV.2.1.3. Séquestration [5,16] :**

Certaines molécules (ions) ayant des propriétés complexantes (séquestrantes) jouent un rôle dans la prévention de l'entartrage. Elles conduisent en présence du calcium à des complexes très stables du fait de l'effet chélate, empêchant ainsi la précipitation du carbonate de calcium. La famille des acides polyaminocarboxyliques fournit actuellement la quasi-totalité des complexants utilisés industriellement. Parmi eux, les plus connus sont : l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) et l'acide nitrilotriacétique (NTA).

Cependant, ce type de traitement ne peut être mis en œuvre que rarement pour des raisons économiques du fait des quantités importantes nécessaires à la complexation des ions Ca<sup>2+</sup> et des problèmes liés à la toxicité de ces complexants pour l'environnement.

#### **IV.2.1.4. Adoucissement :**

C'est un procédé de traitement destiné à diminuer la dureté de l'eau par échange d'ions. L'eau dure passe par un lit de résine cationique, préalablement chargée d'ions sodium (Na<sup>+</sup>), qui échange les ions calcium (Ca<sup>2+</sup>) et magnésium (Mg<sup>2+</sup>), responsable de la dureté de l'eau, par des ions sodium (Na<sup>+</sup>) :



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



La régénération de la résine saturée s'effectue avec du chlorure de sodium (NaCl), sous forme de pastilles, qui conduit à l'évacuation, à l'égout, des ions calcium et magnésium sous forme de chlorure de calcium et de magnésium et à la fixation, à nouveau, des ions sodium [4,63].

#### **IV.2.2. Traitements physiques [51, 54, 56,58-60,64-69]:**

##### **IV.2.2.1. Traitement électromagnétique :**

Ces traitements consistent à envoyer dans une antenne en cuivre bobiné à spires jointives sur une canalisation, des trains d'ondes électromagnétiques de moyennes fréquences. Ces ondes électromagnétiques empêchent ainsi la formation de dépôt de tartre sur les canalisations.

##### **IV.2.2.2. Traitement magnétique :**

Dans ce type de traitement, l'eau à traiter passe avec un mouvement hélicoïdal à travers une série d'aimants permanents disposés d'une manière adéquate. Ce procédé a pour avantages de :

- Réduire au strict minimum la calcification, la corrosion et la perforation des systèmes distribution d'eau ;
- Prolonger la durée de vie des tuyaux et des appareils transportant l'eau ;
- Eviter des frais de réparation et de service et économiser de l'argent tout en protégeant l'environnement.

##### **IV.2.2.3. Macro-électrolyse de l'eau :**

L'eau à traiter passe à travers une cuve en acier inoxydable fonctionnant en cathode et traversée par une anode en titane. On envoie à travers cette cellule d'électrolyse une tension électrique bien déterminée et qui permet la formation du  $\text{CaCO}_3$  en solution ce que permet d'abaisser la dureté. La dureté de l'eau est ramenée à la valeur souhaitée en jouant sur le temps d'électrolyse de l'eau.

L'avantage de ce procédé est que son fonctionnement est peu coûteux et il ne modifie pas les propriétés physico-chimiques de l'eau ainsi que sa potabilité.

#### IV.2.2.4. Le traitement par des ondes ultrasonores :

C'est un traitement qui s'effectue par l'envoi d'ondes ultrasonores dans une cuve traversée par l'eau à traiter. L'avantage de ces procédés est que leur fonctionnement est peu coûteux une fois l'investissement réalisé et ils peuvent équiper toutes les installations d'eau (industrielles et domestiques) car ils ne modifient pas les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, résistivité etc...) et sa potabilité

#### IV.3. Les inhibiteurs d'entartrage :

##### IV.3.1. Phosphates inorganiques [66, 68,69]:

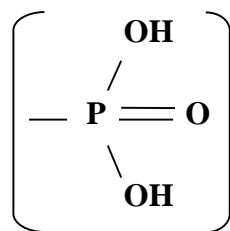
Les phosphates inorganiques ou sels de polymères ont permis, dès les années 30, de mettre en évidence l'effet de seuil. Il a été constaté que de très faibles quantités de phosphate de sodium (1 à 10 ppm) suffisaient à inhiber la précipitation de solutions saturées en carbonate de calcium.

Parmi ces phosphates de sodium, on distingue :

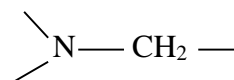
- Les phosphates linéaires
- Les phosphates cycliques
- Les ultraphosphates tels que le poly phosphate de sodium

##### IV.3.2. Phosphates organiques ou phosphonates:

Ces composés sont caractérisés par plusieurs groupements acides phosphoniques  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  [63]:



Associés à un radical organique le plus souvent par une liaison [48] :



**IV.3.3. Amines grasses filmantes [53] :**

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

**IV.3.4. Les Poly-carboxylates :**

Ce type d'inhibiteurs est utilisé sans le traitement des eaux comme flocculant. Ces inhibiteurs s'adsorbent de façon sélective sur les sites de croissance des cristaux, donc les mécanismes de croissance de ces derniers seront altérés [51].

Ces composés sont des polymères organiques linéaires caractérisés par la présence de nombreux groupement carboxylates. Ils sont obtenus principalement par la polymérisation de l'acide acrylique ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) [63].

Les poly-acrylates sont efficaces pour le contrôle des dépôts de carbonates et de sulfates de calcium à des températures élevées (au-dessus de 260 °C). Ils ne se dégradent pas facilement, en plus sont stables et solubles quelle que soit la valeur du pH [51].

**IV.5.5. Les inhibiteurs verts :**

L'emploi des inhibiteurs à base de phosphore n'est évidemment pas possible dans le cas de la distribution des eaux destinées à la consommation. Il est réservé aux installations en circuit fermé (eaux de chauffage par exemple) et aux installations industrielles lorsque les quantités mises en œuvre sont compatibles avec le respect de l'environnement [53].

Dans les années 90, l'utilisation de certains inhibiteurs efficaces tels que les chromates ont été interdite ou limitée par des nouvelles réglementations concernant la santé et l'environnement. Afin de remplacer ces inhibiteurs considérés comme les plus efficaces dans la lutte contre l'entartrage, de nouvelles substances inhibitrices biodégradables voient le jour [70, 71]. Actuellement, la recherche s'intensifie autour de composés « écologique ». Les protéines, les surfactants, les tannins, les polymères naturels, les aminoacides et les vitamines ont fait l'objet de travaux récents. Néanmoins, le principal inconvénient des produits naturels est qu'ils ne peuvent pas assurer les mêmes niveaux de protection anticorrosion et antitartre que les produits de synthèse [54]. Plusieurs auteurs ont testé le pouvoir inhibiteur des produits de synthèse obtenus à partir des acides aspartiques [71,72], succinique [73] ou tartrique [74]. L'efficacité inhibitrice de polyaspartate (PASP), en tant qu'inhibiteurs d'entartrage, a été

prouvée par les techniques de coagulation-floculation « jar-test » et « tube blocking test » [75].

ZHENFA et al. [71] ont étudié l'inhibition synergétique de  $\text{CaCO}_3$  par l'acide polyaspartique (PA) avec le champ magnétique. Ils ont montré que l'effet synergétique de l'eau magnétique et de l'acide polyaspartique peut améliorer la fonction de chélation d'ion  $\text{Ca}^{2+}$  et augmente le taux d'inhibition du carbonate de calcium.

Récemment, KESSLER a testé un nouvel inhibiteur d'entartrage non-phosphoré, il s'agit du copolymère acide acrylique (AA)-ammonium allylpolyethoxy sulfate (APES) [76, 77]. Cependant, il est très difficile de le tester par les moyens traditionnels par cause d'absence du composant phosphate active dans cette substance. L'autre inconvénient du AA-APES est sa contenance du composé azoté.

Les résultats obtenus par MARTINOD et al. [78] ont montré que l'acide polymalique (PMA) réduit la formation de tartre à une concentration de 4ppm, en agissant sur la germination et sur le processus de croissance. L'efficacité de ces deux inhibiteurs verts d'entartrage, (CMI, PMA) a été montrée à l'aide d'une méthode électrochimique couplée à la microscopie optique [79]. Ils ont constaté que la présence de ces inhibiteurs change la morphologie des cristaux de  $\text{CaCO}_3$ .

TLILI et al. [80] ont effectué une étude comparative des résultats des eaux techniques : chronoélectrogravimétrie et CGE et la méthode de dégazage LCGE afin d'optimiser la concentration des inhibiteurs (tripolyphosphate de sodium et deux polyacrylates commercialisés sous les noms RPI2000 et POA). Ils ont constaté que la valeur de la concentration limite diffère d'une technique à l'autre. En effet, chaque technique provoque la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  d'une manière différente. Les valeurs trouvées avec la technique LCGE, utilisant l'air atmosphérique sont plus faibles et semblent les plus proches de la réalité.

L'efficacité de l'acide éthylènediamineTetra méthylèneposphonique (EDTMP) et du phosphono-N-méthylène phosphonique dérivé du polycaproamide (PMPP), en tant qu'inhibiteurs d'entartrage, a été montrée par DRELA et al. [81] à l'aide d'une nouvelle méthode basée sur la mesure de la conductivité de la solution à étudier pour déterminer son niveau de sursaturation. Les concentrations seuils d'inhibiteurs EDTMP et PMPP sont respectivement de l'ordre de 2,2 mg/L et de 1,4 mg/L dans les conditions expérimentales considérées.

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelles, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [82].

ABDEL-GABER et al. [83,84] ont étudié l'effet des extraits aqueux de *Olea europaea* et *Ficus carica*. L sur l'entartrage. Leur efficacité inhibitrice est de 83 et 85 % respectivement. L'extrait aqueux de Gambier (*Uncaria gambier* Roxb) a été utilisé pour empêcher la précipitation homogène de carbonate de calcium [84]. Il a été montré que son efficacité inhibitrice est de 70 à 80%.

Z. BELARBI et al. [85] ont testé l'effet de l'extrait aqueux de *paronychia argentea* sur l'inhibition de l'entartrage. Ils ont remarqué que l'extrait aqueux de *paronychia argentea* a un effet notable sur le blocage cinétique de la germination et de la croissance des cristaux de  $\text{CaCO}_3$ . Ils ont confirmé que cet extrait empêche complètement la déposition de  $\text{CaCO}_3$  et mettent en évidence que 45°C constitue une température critique d'utilisation de cet inhibiteur.

B. Ziani et L. Haddadi [49] ont testé une substance végétale cultivée dans la région de Bejaia en tant qu'inhibiteur du phénomène d'entartrage. Les résultats chronoampérométriques et de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont permis de constater l'excellente efficacité inhibitrice de l'extrait végétal, à température ambiante, à des teneurs très faibles, ce qui nous permet de recommander son utilisation dans les réseaux de distribution des eaux destinées à la consommation ou les eaux d'irrigation. La concentration optimale de l'inhibiteur vert varie selon le type du substrat (or et cuivre) et le milieu d'étude (Eau CCP à 30°F et eau du réseau de Bejaia). Ce travail a été de comparer l'efficacité déterminée de l'extrait de plante avec une substance à base de polyphosphate, considérée comme inhibiteur commercial et qui a prouvé son efficacité dans le milieu industriel.

Dans notre travail, l'effet de l'extrait aqueux du grenadier (racine « R », écorce du fruit « EF » et feuillage « F ») a été testé sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium. Pour se faire, une électrode du platine a été utilisée dans deux milieux d'études : Eau CCP à

30°F et l'eau du réseau de distribution de la wilaya de Béjaia à 53°F. Des méthodes électrochimiques (Chronoampérométrie(CA) et Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)) et de caractérisation de surface (Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire EDX, Diffraction des Rayons X (DRX) et Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)) ont été utilisées.

## **V. Grenadier (*PunicaGranatum*) :**

### **V.1. Nomenclature [87,88] :**

- **Nom scientifique :** Punicagranatum
- **Nom français :** grenadier
- **Nom anglais :** Pomegranate
- **Nom espagnol :** Granada
- **Nom arabe :** Romane



**Figure I.10: Arbres du grenadier « Sefri » collectionné au domaine expérimental de L'INRA à Ain Taoudjate (500m d'altitude) [87,88].**

### **V.2. Description du grenadier :**

Les fruits du grenadier (*Punica granatum* L) ainsi que ses grains, son écore et ses fleurs sont utilisés depuis très longtemps par différentes civilisations anciennes qui lui ont attribués plusieurs vertus [89]. C'est un arbre fruitier cultivé depuis l'Antiquité. Les fleurs rouges, pourpres ou grenats sont solitaires à l'aisselle des feuilles ou réunie par groupe de 2 à 3. Les feuilles sont persistantes sous les climats subtropicaux ou caduques, elles sont opposées ou

verticilles, glacées, oblongues, de 3 à 7cm de long et de 2cm de large. Elles sont d'un vert intense et brillant [90].

La production du grenadier est en nette augmentation ces dernières années, montrant un regain d'intérêt pour ce fruit oublié depuis plusieurs années [91]. Déjà au XIX<sup>ème</sup> siècle, le grenadier suscite un intérêt chez les chercheurs qui, avec des moyens très rudimentaires, ont ainsi mis en évidence certains principes actifs de cet arbre, tels que la pelletierine. Grâce aux relativement récents procédés d'analyse chimique, comme les techniques de chromatographie, de résonance magnétique ou encore de spectrométrie de masse, il a été possible d'identifier avec précision la composition des différents organes du grenadier [92].

Le grenadier, *Punicagranatum*, a été décrit par Linné et introduit dans sa classification en 1753. Telle est cette classification [93]:

- Embranchement : Spermaphytes
- Sous-embranchement : Angiospermes
- Classe : Magnoliopsida
- Ordre : Myrtales
- Famille : Punicaceae
- Genre : Punica
- Espèce : *Punicagranatum* L

## **VI. Méthodes d'extractions des plantes :**

### **VI.1. Hydrodistillation :**

Elle est de loin le procédé le plus répandu, car il convient la majorité des plantes. C'est la méthode normée pour l'extraction d'une huile essentielle, ainsi que pour le contrôle de qualité [94].

Le principe de l'hydrodistillation est celui de la distillation des mélanges binaires non miscibles. Elle consiste à immerger la biomasse végétale dans un alambic rempli d'eau, que l'on porte ensuite à l'ébullition. La vapeur d'eau et l'essence libérée par le matériel végétal forment un mélange non miscible. Les composants d'un tel mélange se comportent comme si chacun était tout seul à la température du mélange, c'est à dire que la pression partielle de la vapeur d'un composant est égale à la pression de vapeur du corps pur [95].



La durée d'une hydrodistillation peut considérablement varier, pouvant atteindre plusieurs heures selon le matériel utilisé et la matière végétale à traiter. La durée de la distillation influe non seulement sur le rendement mais également sur la composition de l'extrait [96].

### **VI.2. Entraînement à la vapeur d'eau :**

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles. A la différence de l'hydrodistillation, cette technique ne met pas en contact direct de l'eau et la matière végétale à traiter. De la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle ». Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique : l'huile essentielle. L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile [97].

### **VI.3. La distillation [98]:**

La distillation peut être définie comme étant la séparation des constituants d'un mélange de deux ou plusieurs composants en fonction de leur température de passage à l'état gazeux (ébullition ou sublimation). La distillation peut s'effectuer avec recyclage de l'eau de distillation (cohobation), ou sans recyclage. La production des huiles essentielles se ferait donc en deux étapes : la diffusion de l'huile essentielle de l'intérieur des tissus vers la surface du matériel végétal, et l'évaporation et entraînement à la vapeur d'eau. Le principe de la distillation repose sur la propriété qu'ont les huiles essentielles d'être volatiles sous l'effet de la chaleur, l'huile est alors entraînée par la vapeur d'eau. Après condensation, l'huile essentielle se sépare du distillat par décantation.

### **VI.4. Extraction au moyen de solvant [99] :**

L'extraction des huiles essentielles au moyen de solvant organique est une méthode connue depuis longtemps. Cette méthode est utilisée pour récupérer les arômes et les huiles essentielles à partir d'organes fragiles sans causer une dégradation thermique de ceux-ci. Dans ce mode d'extraction on peut utiliser soit des solvants volatils soit fixes.

**VI.5. Extraction par ultrason [100] :**

Le matériel végétal mis en contact avec le solvant (eau ou solvant organique) est immergé dans un bain à sonication maintenu à une agitation constante.

**VI.6. Extraction par micro-ondes [101] :**

Dans ce procédé, la matrice végétale est chauffée par micro-ondes dans une enceinte close dans laquelle la pression est réduite de manière séquentielle. Les composés volatils sont entraînés par la vapeur d'eau formée à partir de l'eau propre à la plante. Ils sont ensuite récupérés à l'aide des procédés classiques de condensation, refroidissement et décantation. Ce procédé permet un gain de temps (temps d'extraction divisé par 5 à 10) et d'énergie (température plus basse) considérable.

## ***Références Bibliographiques***

---

### **Références bibliographiques**

[1] : **S. Dekkouche, B. Bechar** ; « Étude du phénomène d'entartrage et de son inhibition par un tartrefuge vert par la méthode de dégazage contrôlé du CO<sub>2</sub> » ; Mémoire de Master, Université A-Mirade Bejaïa, (2014).

[2] : **T. Djebbari, S. Khier** ; « Effet des ions sulfates et de certains inhibiteurs sur la précipitation de carbonate de calcium par voie électrochimique » ; Mémoire d'ingénieur d'état, Université A-Mira deBejaia, (2004).

[3] : **N. Cherchari, W. Chikbouni** ; « Etude comparative de cinq inhibiteurs d'entartrage par la technique chronoampérométrie » ; Mémoire de Master, Université A-Mira deBejaïa, (2005).

[4] : **L.Chelli, N. Djouhri** ; « Analyses des eaux de réseau de la ville de Bejaïa et évaluation de leur pouvoir entartrant » ; Mémoire de Master, Université A-Mira deBejaïa, (2013).

[5] : **N.Amghar** ; « Étude du pouvoir anti dépôt de l'extrait des feuilles d'olivier sur un substrat métallique en milieu marin » ; Mémoire de Master, Université M'hamedBougara de Boumerdès, (2017).

[6] : **L. Kotbia** ; « Etude du caractère incrustant des eaux et son inhibition par des essais chimiques et d'électrodéposition » ; Mémoire de Magister, Université des frères Mentouri de Constantine, (2010).

[7] : **N. Elkouadi** ; « Inhibition de l'entartrage par l'extrait de feuilles d'olivier » ; Mémoire de Master, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès, (2016).

[8] : **A.Boudra, L.Haddahoum** ; « Etude et analyse des eaux utilisées dans une unité de fabrication laitière. Cas de l'usine CANDIA TCHIN-LAIT de Bejaia » ; Mémoire de Master, Université A-Mira deBejaïa, (2018).

[9] : **C.Melkia** ; « Etude de phénomène d'entartrage et de corrosion des installations de refroidissement dans la wilaya de Tebessa (Cimentrie d'Elmalabiod) » ; Mémoire de Magister, Université de Tébessa, (2010).

[10] : **A. Mohamed Messaoud** ; « Evaluation de la qualité de l'eau de barrage Tichyhaf » ; Mémoire de Master, Université A-Mira deBejaïa, (2012).

## ***Références Bibliographiques***

---

[11] : **K.Bakhti** ; « Prévention et lutte contre le phénomène d'entartrage dans les conduites d'eau dans la région de Ouargla – Touggourt : Etude sur site » ; Mémoire de Magister, Université KasdiMerbahde Ouargla, (2007).

[12] : **R. Ketrane** ; « Analyse du phénomène d'entartrage et son inhibition : Effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien » ; Thèse de Doctorat, Université A-Mira deBejaïa,(2010).

[13] : **R. Aidoud** ; « Etude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira» ;Thèse de doctorat, Université FerhatAbbas de Setif-1,(2017).

[14] : **F. Herbinot** ; « Alimentation en eau potable» ; Agence de l'eau seine- Normandie, Nanterre, France.

[15] : **Y. Boulahlib née Bendaoud** ; « Contribution à l'étude des procédés électrochimiques d'adoucissement des eaux dures » ;Thèse de doctorat, Université des frères Mentouri de Constantine, (2015).

[16] :**H. Teghidet** ; « Contribution à l'étude de l'entartrage par voie électrochimique : Influence de différents paramètres sur la cinétique de déposition du tartre » ; Mémoire de Magistère, Université A-Mira de Bejaia,(2004).

[17] : **K. Walha** ; « Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud tunisien » ; Thèse de Doctorat, Université de SFAX de Tunisie, (1999).

[18] :**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, France (1998).

[19] : **M. M. Tlili** ; « Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium.Application à l'entartrage » ;Thèsede Doctorat, Université de SFAX de Tunisie, (2002).

[20] :**L. Legrand, P. Leroy** ; « Prévention de la corrosion et de l'entartrage dans les réseaux de distribution d'eau » ;(1995).

## ***Références Bibliographiques***

---

[21] : **F. Ismail, D. Mohammad, B. Talbi, M. Djaha** ;« Lutte contre l'entartrage de l'installation multi-étage de dessalement d'eau de mer de l'ENIP-SKIKDA»;Synthèse N°02 juin (1997).

[22] : **H. Elfil, H. Roques** ; « Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales. Partie I : Etude de l'influence des compagnons de cristallisation »;Journal de la société chimique de Tunisie, vol. 4, N°9 Juin (2001).

[23] : **A. S. Manzola, M.Ben Amor** ; « Etude des équilibres des phases du carbonate de calcium : Influence des compagnons cristallisation »; J. Phys. IV, France 11,(2001).

[24]: **N. Andritsos. A. J. Karablas**; « The influence of particulates on CaCO<sub>3</sub> scale formation »; Journal of heat transfer;Vol. 121. 225-227 ;Février, (1999).

[25] : **C. Garcia**; « Etude de l'action d'un additif phosphoné sur l'entartrage et sur la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamique d'une cellule à canal »; Thèse de doctorat, Université Paris VI, France, (2002).

[26] : **H. Roques** ; « Fondements théoriques du traitement chimique des eaux »; Vol 1 et 2, (1990).

[27] : **P. Pascal** ; « Nouveau traité de chimie minérale » ; Ed.Masson, T IV, Paris,(1958).

[28] : **H. Teghidet** ; « Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calco-carbonique sur la nucléation croissance de la calcite »;Thèse de Doctorat, Université A.Mira de Bejaia, (2012).

[29]: **L.N.Plummer, E.Busenber**; « The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub> –H<sub>2</sub>O solution between 0 to 90°C, and evaluation of the aqueous model for the systems CaCO<sub>3</sub> –systems »; Materi. Perform.24 (10), 10-15, (1985).

[30] : **L. Albingre, Y. Lepeticorps** ;« Institut chimie et matière condensée de bordeaux » ; Les cahiers de l'ADF –N°12 -13 -1<sup>er</sup> trimestre (2002).

[31] : **O. Johensen** ; « L'encyclopédie des minéraux » ; Adaptions française : declachaux et Nistle ; Paris,(2002).

## ***Références Bibliographiques***

---

[32]: **C. Gabrielli, M. Keddam, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset, M. Zidoune** ; « Estimation of the deposition rate of thermal calcareous scaling by the electrochemical impedance technique »; *J. Electroanal. Chem.*; Vol. 412, 189-193,(1996).

[33] : **H. Elfil**; « Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud tunisien: Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage » ; Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse,(1999).

[34] : **L. Legrand, G. Poirier, P. Leroy** ;« Equilibre carbonique et calco-carbonique dans les eaux naturelles » ; Ed. Eyrolles : Paris,(1981).

[35] : **A. AitAissa** ; « Conception et réalisation d'une installation du traitement antitartre et étude cinétique de l'inhibition de l'entartrage » ; Mémoire de Magister, Université A-Mira de Bejaia, (2005).

[36]: **F. Krauss, W. Schriever**, « Die hydrate des calciums carbonates »; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 188, 259-273,(1930).

[37]: **D. Kralj, L. Brevecic**; « Dissolution kinetics and solubility of carbonate monohydrate »; *Colloids and surfaces A: physicochemical engineering aspects*; 96, 287-293,(1995).

[38]: **J. Y. Gal, Y. Fovet, N. Gache**; « Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Elaboration of an experimental method and a scaling model»; *Water research*; 36, 755-763,(2002).

[39]: **S. Ghizellaoui, M. Euvrard, J. Lédion, A. Chibani** ;«Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes»;*Desalination* 206, 185–197, (2007).

[40] : **L. Behaddad, N. Mimi** ; « Etude de l'entartrage par voie électrochimique » ; Mémoire d'ingénieur d'état, Université A-Mira de Bejaia,(2003).

[41]: **S. Patel, M.A. Finan**; «New antifoulants for deposit control in MED plants »; *Desalination*, 124, 63-74, (1999).

[42]: **T. Chen, A. Neville, T. M. Yuan**; « Calcium carbonate scale formation, assessing in the presence of copper and zinc by various chemical processes »; *Desalination* 206, 185-197, (2007).

## ***Références Bibliographiques***

---

[43] : **R. Rosset, F. Nguyen, K.Walha, M.Ben Amour, A. Daoud** ; « L'entartrage par les eaux géothermales du sud tunisien. Mise en évidence de l'effet anti-incrustant des phosphates disodique et trisodique par chronoélectrogravimétrie sur l'eau du forage de El Hamma » ; TSM, N°11. pp.67-73, (1996).

[44]: **A.Quddus**; « Effect of hydrodynamics on the deposition of CaCO<sub>3</sub> on stainless steel»; J. Desalination; 142, 57-63,(2002).

[45] : **M. Zidoune**; « Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques » ; Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat,(2002).

[46] : **R.Jaouhari** ;« Etude de l'entartrage électrochimique et du traitement magnétique des eaux » ; Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris,(1996).

[47] : **N. Frédéric** ; « Etude du pouvoir antitartre d'acides phosphoniques et de leurs sels par chronoélectrogravimétrie » ;Diplôme d'études approfondies d'électrochimie, Université Pierre et Marie Curie, (1993).

[48] : **B.Ziani, L.Haddadi** ; «Etude comparative de l'effet de deux inhibiteurs (vert et commercial) sur la précipitation du carbonate de calcium » ;Mémoire de Master, Université A-Mira de Bejaïa, (2014).

[49] : **H. Elfil** ; « Etude des mécanismes, de la prévision et de la prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium » ; Thèse de doctorat, Université de Gabes, (2005).

[50] : **D. Keddache, H. Bouaskeur** ; « Effet du substrat et de la nature de l'eau sur la précipitation et l'inhibition du tartre. Application de la spectroscopie d'impédances électrochimiques » ; Mémoire d'Ingénieur d'état, Université A-Mira de Bejaïa, (2011).

[51] : **S. Benslimane** ; « Etude chimique des eaux naturelles en Algérie (région de Batna) : Développement de méthodes expérimentales et de calculs pour l'étude des propriétés (équilibre calco – carbonique, corrosion, dépôts...) et du traitement (déméralisation, conditionnement...) de ces eaux » ; Thèse de doctorat, Université El-Hadj Lakhdar de Batna 1, (2017).

[52] : **Z. Belarbi** ; « Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé : Utilisation d'inhibiteurs verts » ; Mémoire de Magister, Université A-Mira de Bejaïa,(2009).

## ***Références Bibliographiques***

---

[53] : **N. Zaidi, S. Sklab** ;« Etude de l'efficacité de l'inhibiteur d'entartrage MEDHYBITNE par la technique de dégazage contrôlé. Effet de la dureté, de la température et substrat » ; Diplôme DEUA, Université A-Mira de Bejaïa,(2009).

[54] : **F. Hui, J. Ledion** ;« Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau » ; Journal Européen d'Hydrologie ; T.33 Fasc. 1 (2002).

[55] : **F.Nguyen** ; « Contribution à l'étude de procédés inhibiteurs de l'entartrage : procédés chimique, procédés par microélectrolyse » ; Thèse doctorat, Université de Paris IV, (1996).

[56] : **M. Kechadi, N.Brinis** ; « Etude de l'influence des ions sulfates sur l'entartrage en milieu calcique et rôle phosphates dans le processus d'inhibition » ; Mémoire d'Ingénieur d'état, Université A-Mira de Bejaia,(2006).

[57]: **E.Chibowski, L.Holysz, A.Szczes**;« Adhesion of in situ precipitated calcium carbonate in the presence and absence of magnetic field in quiescent conditions on different solid surfaces »; Water Research, 37, 4685-4692, (2003).

[58]: **M.M. Reddy**; « Crystallization of Calcium in the presence of trace concentrations of phosphorous-containing anions »; J.of crystal growth, 41 (1997).

[59] : **R. Rosset, M. Zidoune, C.Gabrielli, M. Keddam, G.Maurin, H. Perrot** ;« Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique au moyen d'une sonde thermique » ; C.R. Aca. Sci., Paris, 335-341, (1996).

[60]: **N.Andritsos, A.J. Karabelas, P.G. Koutsoukos**; « Morphology and structure of CaCO<sub>3</sub> scale layers formed under isothermal flow conditions»; Langmuir, 13, 2873-2879, (1997).

[61]:**C.Hort, A.Martin-Dominguez, M.Rola, H.Roques** ; « Contribution à l'étude des mécanismes de l'entartrage. 4<sup>ème</sup> partie : Etude de l'étape de germination. Tribune de l'eau » ; 6/95, 3-27, (1995).

[62] : **A. Hadfi** ; « Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés » ; Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, (2012).



## ***Références Bibliographiques***

---

[63] : **S. Douville** ; « Adoucissement électrochimique des eaux de distribution » ; Thèse de doctorat, Université de Paris VI, (1998).

[64] : **RaynowdDes Jardins** ; « Les traitements des eaux » ; 2<sup>ème</sup> édition revue et améliorée d'édition de l'école polytechnique de Montriel , (1997).

[65] : **M.M.Tlili, H.Elfil, M. Ben Amor** ; « L'inhibition chimique de l'entartrage : Détermination de la concentration efficace d'inhibiteurs par des techniques LCGE et CEG » ; Cahier de l'association scientifique Européenne pour l'eau et la santé. Vol 6. N°1 (2001).

[66] : **K. Walha, M. Ben Amour, S. Douville, R. Rosset** ; « L'adoucissement électronique : Procédés de lutte contre l'entartrage » ; Journal de la société chimique de Tunisie, vol4, N°8, (2000).

[67]: **E. Chibowski, L. Holysz, A.Szczes, M. Chibowski**; « Some magnetic field effects on in situ precipitated calcium carbonate. Water Science and Technology»; Vol. 49 (N°2), pp.169-176,(2004).

[68]:**Shiliang He, Amy T.Kan, Massoun B. Tomson**; « Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brine from 25 to 90°C »; Applied Geochemistry, 14, 17-25, (1999).

[69]:**E.Mavredaki, A. Stathoulopoulou, E.Neofotistou, K. D.Demadis**: «Environmentally benign chemical additives in the treatment and chemical cleaning of processwater systems: Implications for green chemical technology», Desalination 210, 257-265, (2007).

[70]:**L.Zhenfa, W.Yanji, G. Yuhua, Z.Lihui**; «Synergistic scale inhibition of polyaspartic acid composite with magnetic field», Frontiers ofChemical Engineering in China 1(3), 261-265, (2007).

[71]:**H.Tong, M.Wentao, L.Wang, P.Wan, J.Hu,L. Cao**; «Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate via a L-aspartic acid Inducing Process; Biomaterials; 25(17), 3923-3929, (2004).

[72]:**G. R.Compton, C. A.Brown**; «The inhibition of calcite dissolution/precipitation: 1, 2-Dicarboxylic acids», Journal of Colloidand interface science, 170, 586-590, (1995).

[73]:**M.Ukrainczyk, J.Stelling, M.Vučak, T. Neumann**; «Influence of etidronic acid and tartaric acid on the growth of different calcite morphologies»,Journal of Crystal Growth, 369 21-31, (2013).

## ***Références Bibliographiques***

---

[74]:**C. E.Inches, K. S.Sorbie, C. Christophe, L. Papier;** «Thermal stability of selected green scale inhibitors», The 18th International Oil Field Chemical Symposium, Norway,(2007).

[75]:**S.M. Kessler;** «Analysis the performance of a next generation phosphate inhibitor for industrial water application»;Hydrocarbon Eng.; 8, 66-68, (2003).

[76]:**S.M. Kessler;** «Phosphate inhibition efficacy for the twenty first century»;AnnualConference of National Association of Corrosion Engineering;4076,(2004).

[77]:**A.Martinod, M.Euvrard, A.Foissy, A. Neville;**«Progressing the understanding of chemicalinhibition of mineral scale by green inhibitors», Desalination 220, 345-352,(2008).

[78]:**A.Martinod, A.Neville, M.Euvrard, K.Sorbie;**«Electrodeposition of calcareous layer :Effects of green inhibitors», Chemical Engineering Science 64, 2413-2421,(2009).

[79]:**M.M. Tlili, A.S.Manzola, M.Ben Amor;** «Optimization of the preliminary treatment in adesalination plant by reverse osmosis», Desalination 156, 69-78,(2003).

[80]:**I.Drela, P.Falewicz, S. Kuczkowska;**«New rapid test for evaluation of scale inhibitors», Water Research 32 (10), 3188-3191(1998).

[81] : **Z. Guerrache ;**«Etude des performances protectrices d'un inhibiteur vert « l'ail » sur lacorrosion des aciers 316L et XC60 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mémoire de Master, l'Université M'HamedBouguara Boumerdes, (2014).

[82]:**A. M.Abdel-Gaber, B. A.Abd-El-Nabey, E.Khamis, D. E.Abd-El-Khalek;**«A natureextract as scale and corrosion inhibition for steel surface in brine solution»,Desalination 278, 337-342, (2011).

[83]:**A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D. E. Abd-El-Khalek;** «Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO<sub>3</sub>calcareous deposits», Desalination 230; 314-328, (2008).

[84]:**Suharso, Buhani, Bahri. S, Endaryanto. T;**«Gambier as an inhibitor of carbonate (CaCO<sub>3</sub>) scale formation», Desalination; 265, 102-106, (2011).

## ***Références Bibliographiques***

---

[85]:**Z.Belarbi, J.Gamby, L.Makhloufi, B.Sotta, B. Tribollet**;« Inhibition of calcium carbonateprecipitation by aqueous extract of Paronychiaargentea». J Cryst Growth.386. 208 214, (2014).

[86] : **H. Moualkia, M. Gourmati** ; « Détermination de substances naturelles a potentialities antioxydante et anti-inflammatoire de plantes Punicagranatum L et Lawsoniainermis» ; Diplôme de master, Université des frères Mentouriconstantine ,(2015).

[87] : **I. Hmid** ; « contribution à la valorisation alimentaire de la grenade marocaine ( PunicaGranatum L.) : Caractérisation physicochimique, biochimique et stabilité de leur jus frais » ; Thèse de Doctorat, Université nantesangers le mans, (2014).

[88] : **S.A. AlhijnaOdai , E.H. Bourich** ; « Grenade de Beni Snous : étude et caractérisation chimique des extraits de pépins, évaluation de l'activité microbiologique » ; Thèse de Doctorat, Université Abou BekrBelkaid, (2017).

[89] : **D. Benmeziane , B. Bedja** ; « Effet de l'extrait acétonique de l'école de deux variétés de grande (Quares et Lahlou) sur Candida albicans» ; Mémoire d'ingénieur d'état, Université A-Mira de Béjaia, (2017).

[90] ; **W. Elodie** ; « Le grenadier ( PunicaGranatum) : Plante historique et évolutions thérapeutiques récentes.» ; Thèse de Doctorat, Université Henri poincare-Nancy 1, (2009).

[91]; **C. Sanaa**; « Effet de l'irradiation sur les propriétés antioxydantes, antimicrobennes&cytoprotectrices de l'écorce de Punicagranatum» ; Mémoire de Master, Université de carthage, (2013).

[92] : **S. Bendjabeur** ; « Evaluation du pouvoir antioxydant et antimicrobien des extraits végétaux (cas de la grenade Punicagranatum L.) en vue de leur utilisation alimentaire » ; Mémoire de Magister, Ecole nationale supérieure agronomique El-Harrach-Alger, (2012).

[93] : **R. Labiod** ; « Valorisation des huiles essentielles et des extraits de saturejacalamintha nepeta : activité antibactérienne, activité antioxydant et activité fongicide » ;Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2016).

[94] : **A.Abbes** ; « Evaluation de l'activité antioxydante des huiles essentielles d'ammoidesverticillata « NOUKHA»de la région de Tlemcen» ; Mémoire de Master, Université Abou BekrBekaid, (2014).

## ***Références Bibliographiques***

---

[95] : **A.Kalla** ; « Etude et valorisation des principes actifs de quelques plantes du sud algérien : Pituranthosscoparius, Rantheriumadpressum et traganumnudatum » ; Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2012).

[96] : **A. El Haib** ; « Valorisation de terpens naturels issus de plantes marocaines par transformations catalytiques » ; Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2011).

[97] : **M. Lamamra** ; « Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de Tingurasicula (L.) Parl. Et de FilipendulaHexapetala Gibb » ;Mémoire demagister, Université Ferhat Abbas-Setif, (2016).

[98] : **F. Menaceur** ; « Contribution à l'étude phytochimique et biologique de l'érigeron, du fenouil commun, de la lavande et du genévier » ;Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure agronomique El-Harrach-Alger, (2015).

[99] : **N. Ouis** ; « Etude chimique et biologique des huiles essentielles de coriandre, de fenouil et de persil. » ;Thèse de doctorat, Université d'Oran 1, (2015).

[100] : **M. Piochon** ; « Etude des huiles essentielles d'espèces végétales de la flore laurentienne : composition chimique, Activités pharmacologiques et hémi-synthèse » ; Maitrise en ressources renouvelables, Université du Québec, (2008).

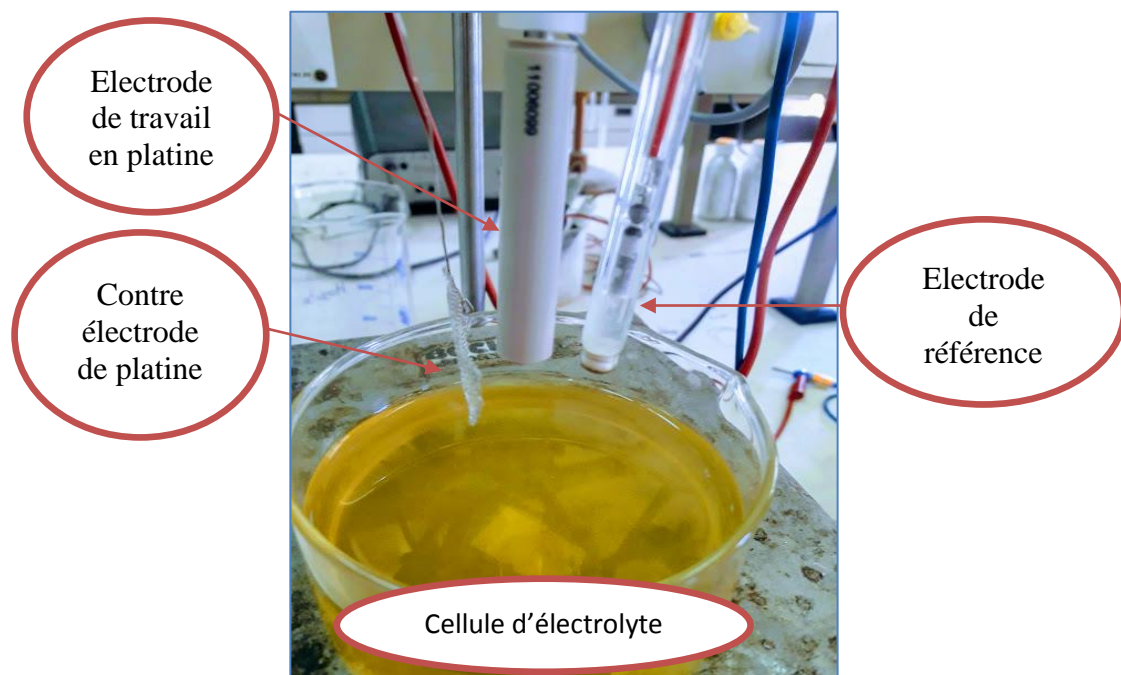
## Chapitre II :

### Mise en œuvre expérimentale

#### II.1. Cellule, électrolytes et montage électrochimique :

##### II.1.1. Cellule électrochimique :

Pour effectuer nos mesures, nous avons utilisé un montage classique constitué d'une cellule électrochimique en verre de capacité 100 ml, dans laquelle sont introduites les trois électrodes, maintenues à température ambiante et en milieu aéré (Figure II.1).



**Figure II.1:** Image de la cellule électrochimique.

##### II.1.2. Electrodes :

###### II.1.2.1. Electrode auxiliaire (contre électrode):

L'électrode auxiliaire utilisée est une grille 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. Elle est également le siège d'une réaction chimique.

### II.1.2.2. Electrode de travail à disque tournant (ET) :

La surface mise en contact avec la solution de travail est un disque en platine de surface 0,071 cm<sup>2</sup>. L'électrode elle-même est sous forme d'un cylindre enrobée par une résine, dont l'embout est relié à une tige en fer pour permettre la conduction d'électricité. Cette électrode est reliée à un système qui assure une agitation constante et homogène au voisinage de l'électrode. Le montage d'électrode tournante est de type POTONTIOSTAT CALVANOSTA AUTOLAB dont la vitesse de rotation est comprise entre 0 et 500 tr.min<sup>-1</sup>. L'utilisation d'un tel système offre la possibilité d'étudier le comportement d'une électrode dans les conditions d'agitation variables et bien définies.

### II.1.2.3. Electrode de référence (ER):

C'est une électrode impolarisable dont le potentiel est rigoureusement constant et reproductible. Le potentiel de référence est au calomel saturé en KCl (ECS) et la correspondance du potentiel de cette électrode à celui de l'électrode normale à hydrogène (ENH) est donnée par la relation suivante :

$$E/ECS = E/ENH + 0.241 \text{ (V)} \quad (\text{Eq.II-1})$$

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 l'électrolyte.

### II.1.3. Traitement de la surface de l'électrode de travail :

- **Polissage mécanique :**

Le polissage de la surface de l'électrode de travail est une phase très importante de la préparation de l'expérience. En effet, il peut être responsable de l'irreproductibilité entre plusieurs mesures. Le choix de la méthode de polissage est dicté par la dureté du métal à polir et par ses propriétés chimiques. Nous avons effectué un polissage mécanique pour l'électrode en platine sous courant d'eau en utilisant du papier émeri à grosseur 2400. Le traitement de surface est effectué à l'aide d'une polisseuse de type Metaserv 2000. Cette opération est faite très rarement, compte tenu du type et de la dureté du platine. Le recours à ce traitement mécanique n'est appliqué qu'en cas de recouvrement important de la surface de l'électrode par le dépôt et lorsque le polissage chimique n'est pas suffisant pour un nettoyage efficace.

- **Polissage chimique :**

Pour bien nettoyer la surface de l'électrode de platine, un polissage chimique a été effectué dans une solution d'acide acétique 0.1M, plongée dans un bain ultrason pendant 15min, puis dans l'eau distillée pendant la même période et enfin sécher avec du papier absorbant. Le polissage des substrats doit être effectué juste avant l'introduction des électrodes dans la solution électrolytique afin de garder les surfaces propres pour les mesures électrochimiques.

- **Prétraitement cathodique :**

Un prétraitement cathodique a été effectué à l'ET dans une solution électrolytique de carbonate de calcium, pendant 10 minute à potentiel  $E = -2.5$  V/ECS (dégagement abondant d'hydrogène) [1]. Il est utilisé dans le but de débarrasser la surface de l'électrode de travail de toutes les impuretés (oxydes), et d'augmenter considérablement le nombre de sites actifs accessible à la nucléation, ce qui induit à l'accélération de l'entartrage [1-3].

#### II.1.4. Solutions électrolytiques :

- **Eau calcocarbonique pure (CCP) [1,4] :**

Une eau calcocarboniquement pure est une solution qui ne contient que des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et des ions  $\text{HCO}_3^-$ . Notre solution, de dureté 30°F est obtenue par la dissolution, dans l'eau distillée, de carbonate de calcium par la technique de barbotage au dioxyde de carbone avec une légère agitation selon la réaction suivante :



Le temps de barbotage de la solution est de 6 à 10 heures jusqu'à ce que la solution devienne limpide. L'eau est forcément acide à cause des ions  $\text{H}^+$  (qui proviennent de l'acide carbonique et  $\text{HCO}_3^-$ ), alors on procède à l'agitation pour permettre au dioxyde de carbone de se dégager pour inverser la réaction de barbotage et l'eau se met peu à peu en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Le pH de la solution électrolytique doit être entre 6,5 et 6,9 afin de se mettre dans des conditions de sous-saturation pour éviter toute précipitation de  $\text{CaCO}_3$  en solution.

- **Eau de Bejaia (Tichi-Haf) :**

Pour la réalisation de nos expériences, nous avons utilisé l'eau de Bejaia comme électrolyte pour les essais électrochimiques. Nous présenterons les résultats des analyses physico-

chimiques effectuées au niveau du laboratoire de l'ADE, durant la période de stage allant du mois d'avril 2019. Sa composition est illustrée sur le tableau (II.1).

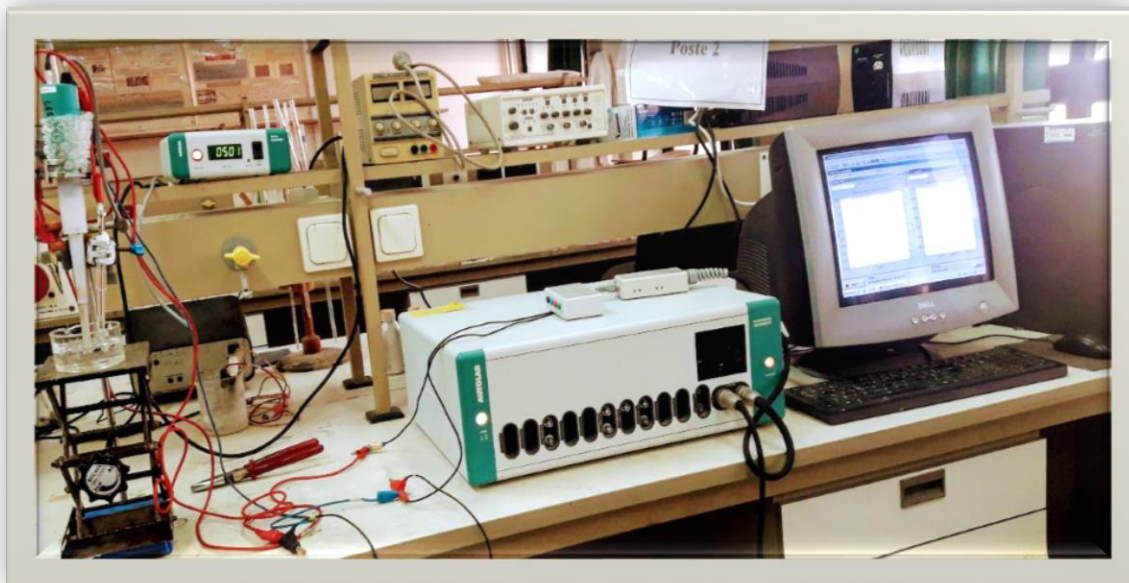
**Tableau II.1 : Les caractéristiques physico-chimique de l'eau de Bejaia (Tichi-Haf):\***

PH	8.6
Température	22°C
Conductivité	1370 $\mu\text{s}/\text{cm}$
TDS	680mg/l
Salinité	0.7%
TH	536 mg/l $\text{CaCO}_3$
$\text{Mg}^{2+}$	52.3 mg/l
$\text{Ca}^{2+}$	128 mg/l
$\text{Cl}^-$	120 mg/l
$\text{Fe}^{2+}$	< 0.3 mg/l
TA	14 mg/l
TAC	224 mg/l
$\text{NO}_2^-$	< 0.1 mg/l
$\text{NH}_4^+$	<0.05 mg/l
Turbidité	0.467 NTU
$\text{HCO}_3^-$	239 mg/l

#### II.1.5. Montage électrochimique :

Les mesures électrochimiques (chronoampérométrie, voltamétrie et spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat AUTOULB piloté par un ordinateur qui enregistre les données à l'aide des logiciels GPES et FRA, qui permettent l'exploitation des résultats de cette étude. Les électrodes sont reliées directement à l'appareil. Le montage utilisé est présenté sur la (figure II.2).





**Figure II.2 :** Dispositif expérimental pour les essais électrochimiques.

#### II.1.6. Inhibiteurs d'entartrage :

L'inhibiteur vert étudié est composé d'un extrait brut de la plante du grenadier dissous dans l'eau. Trois parties de la plante sont testées quant à leurs efficacité vis-à-vis de l'inhibition du phénomène d'entartrage : Feuille (F), écorce du fruit (EF) et racine (R). Les extraits sont obtenus en mélangeant 10 g de la poudre avec 100 ml d'eau distillée, chauffer à reflux pendant une heure (figure II.3), reposer pendant 24 heures, dans le but de cueillir le maximum d'extrait de l'inhibiteur puis filtrer le reflux pour éliminer toutes contaminations (figure II.4).



**Figure II.3:** Montage à reflux.



**Figure II.4:** Filtration sous vide du mélange d'extrait du grenadier.

## II.2. Méthodes d'études :

### II.2.1. Chronoampérométrie (CA) :

La chronoampérométrie (CA) a été la première technique utilisée dans l'analyse des processus de l'entartrage accéléré électrochimiquement. Elle a été employée, pour la première fois, en 1985 par Lédion[5]. Elle consiste à mesurer en fonction du temps, le courant qui passe au travers de l'électrode pendant l'entartrage provoqué par la polarisation cathodique. Le blocage progressif des sites actifs de la surface de l'électrode par des cristaux isolants de  $\text{CaCO}_3$  est détecté par la diminution du courant dans le temps [6].

La méthode d'entartrage électrochimique, dit entartrage accéléré, consiste essentiellement à réaliser l'électrodéposition du carbonate de calcium à la surface d'une électrode métallique portée à un potentiel suffisamment réducteur pour observer les réactions électrochimiques suivantes [4]:

- Réduction de l'oxygène dissous.



- Réduction de l'eau



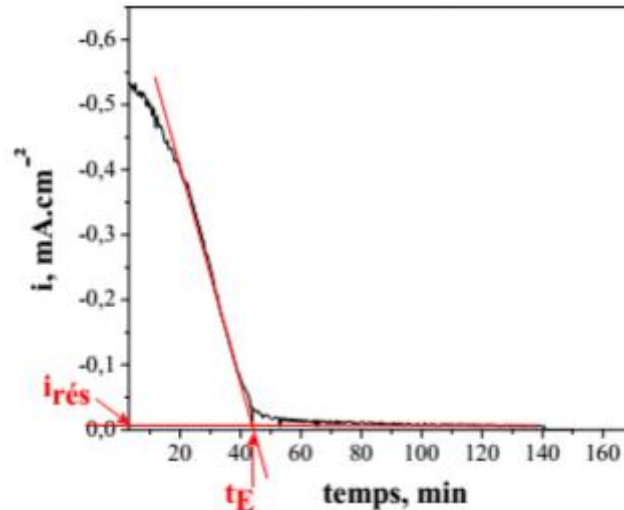
Lédion a montré que la présence d'oxygène est nécessaire si on opère à  $-1 \text{ V/ECS}$ , ce qui privilège la réaction (R.II-2). Au voisinage de cette électrode, la présence des ions hydroxyles entraîne une augmentation du pH localement et les ions hydrogénocarbonates peuvent être alors transformés en ions carbonate selon la réaction suivante [7] :



L'augmentation de la teneur en  $\text{CO}_3^{2-}$  entraîne alors la précipitation du carbonate de carbone à la surface de l'électrode.



La (figure II.5) donne l'allure de la courbe qui représente l'enregistrement de l'intensité du courant en fonction du temps dans le cas d'une eau entartrante.



**Figure II.5:** La courbe type d'entartrage accéléré [8].

La pente de la variation du courant en fonction du temps donne une bonne indication de formation de la couche bloquante. Les courbes chronoampéométriques sont normalisées par la valeur de courant à l'instant initial, noté  $I_0$ . Le courant résiduel  $I_{\text{RÉS}}$  dans la partie finale de la courbe  $I=f(t)$  nous renseigne sur le degré de recouvrement et/ou la compacité du dépôt. Plus le tartre est compact, moins il est poreux et plus le courant résiduel est faible. Une valeur de courant résiduel très élevée indique que le recouvrement de la surface de l'échantillon est très incomplet. L'intersection de la tangente au point d'inflexion et de l'axe des abscisses mesure le temps  $t_E$  qui est défini comme le temps de formation du dépôt, qui nous permet de comparer approximativement les différentes vitesses de déposition [9].

### II.2.2. Voltampérométrie :

La voltampérométrie est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel  $E$  à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant  $I$  [10]. Les courbes intensité-potentiel ( $i-E$ ) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode (ou électrode auxiliaire) [11]. Cette

courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée.

Dans le cas d'une électrode à disque tournant, l'intensité du courant limite varie linéairement avec la racine carrée de vitesse de rotation de l'électrode selon l'équation de LEVICH [12]:

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

Avec:

**n**: nombre d'électrons échangés

**F**: constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>)

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

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

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

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

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

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

### II.2.3. 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 [13].

La mesure de l'impédance électrochimique repose sur l'analyse de la réponse d'une interface métal/électrolyte à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un point de polarisation d'une courbe stationnaire courant-tension (I,E) du système électrochimique [14]. Le concept d'impédance permet une bonne caractérisation des processus électrochimique : la capacité de double couche caractérise les phénomènes capacitifs et différentes impédances représentent les réactions électrochimiques. Ainsi, l'impédance de transfert de charge et l'impédance de Warburg (ou de diffusion) traduisent, respectivement, le transfert de charge à l'interface et le transfert de masse [15].

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel. Dans ce qui suit, nous considérons le cas d'une régulation en potentiel [4].

A l'instant t, la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E<sub>0</sub> et d'un terme sinusoïdal :

$$E_t = E_0 + \Delta E(t) \quad \text{avec} \quad \Delta E(t) = \Delta E \sin |\omega t| \quad (\text{Eq.II-3})$$

Avec  $\omega$  : pulsation en rad/s.

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire dont le principe consiste en l'analyse fréquentielle de la réponse de l'interface à l'application d'une perturbation sinusoïdale ( $\Delta E \sin(\omega t)$ ) superposée à la composante continue  $E_c$  du potentiel. La réponse en courant du système à la perturbation sera de la forme [9] :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{Eq.II-4})$$

Avec  $\varphi$  le déphasage entre la tension et l'intensité du courant ;  $\omega$  La pulsation ( $\omega = 2\pi f$ ) et  $f$  la fréquence en Hz.

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

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

$$z(\omega) = \frac{\Delta E / \Delta I}{\cos \varphi + j \sin \varphi} = Z \exp j\varphi \quad (\text{Eq.II-5})$$

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

$$Z(\omega) = R_c Z + j \text{Im } Z \quad (\text{Eq.II-6})$$

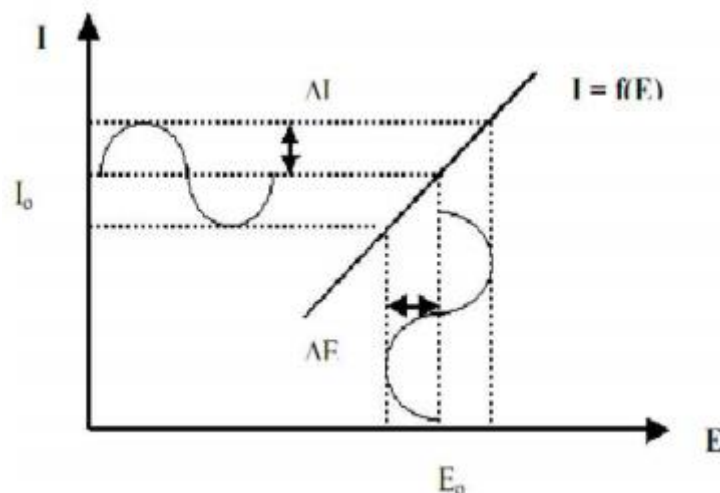
Avec :

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

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

$|Z|$  : le module de l'impédance.

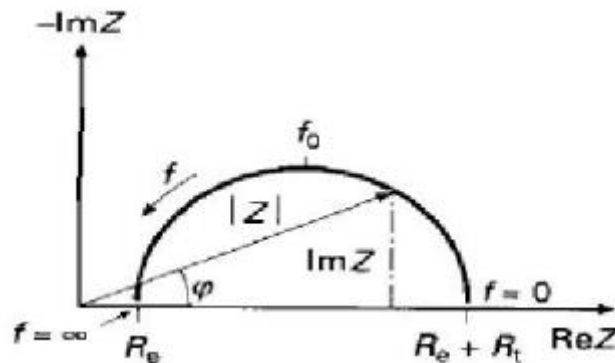
$\varphi$  : L'angle de déphasage.



**Figure II.6:** Schéma du principe d'impédance électrochimique.

Pour une perturbation  $\Delta E \sin(\omega t)$  avec une réponse  $\Delta I \sin(\omega t - \varphi)$  on pourra donc définir l'impédance électrochimique  $Z$  donnée par  $Z = (\Delta E / \Delta I) e^{j\varphi}$ . Cette impédance  $Z$  est représentée

conventionnellement dans le plan complexe de NYQUIST où l'opposé de la partie imaginaire,  $-\text{Im}(Z)$ , est porté en fonction de la partie réelle  $\text{Re}(Z)$ [11].



**Figure II.7: Diagramme de NYQUIST [10].**

L'exploitation du diagramme obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système [11] :

- La résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) est la limite à hautes fréquences ;
- La résistance de transfert de charges ( $R_t$ ) est obtenue par l'intersection du cercle haute-fréquence avec l'axe des réels ( $\text{Re}(Z)$ ).

L'impédance d'électrode est une fonction à la fois de la fréquence et du point de polarisation  $P(I_0, E_0)$ . La limite haute fréquence du diagramme (quelques dizaines de KHz) fournit la valeur de la résistance d'électrolyte  $R_e$ . Quant à la limite basse fréquence, elle équivaut à  $(R_e + R_p)$ ,  $R_p$  porte le nom de résistance de polarisation, définit comme l'inverse de la pente en P de la courbe courant-potentiel stationnaire corrigée de la chute ohmique. Ainsi :

$$R_p = \left( \frac{dE}{dI} \right) \Big|_{(I_0, E_0)} \quad (\text{Eq.II-7})$$

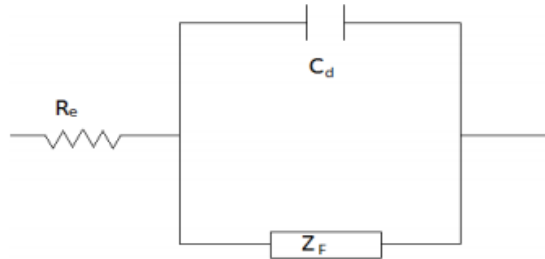
Entre ces deux limites, la dépendance en fréquence de  $Z$ , c'est-à-dire son comportement non résistif, provient de :

1. La contribution capacitive de la double couche électrochimique, illustrant une modification de la répartition des charges électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du côté de l'électrode et excès ou défaut de charges ioniques du côté de l'électrolyte)
2. La contribution faradique liée au courant électronique de la réaction électrochimique (transfert d'électrons à travers l'interface).

En termes d'impédance, la charge de la double couche est représentée par une capacité  $C_d$  (quelques dizaines de  $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ ). Quant au processus faradique, il est décrit par une impédance



$Z_F$ , dite impédance faradique. Si les effets capacitifs et faradiques sont supposés s'additionner, alors l'interface métal/électrolyte est représentée par le circuit électronique général de la figure II.8 (circuit de Randles).



**Figure II.8: Circuit de Randles.**

Dans ce cas, l'impédance d'électrode se calcule à l'aide de la relation :

$$Z(\omega) = R_e + (Z_F(\omega))/(1+j\omega C_d Z_F(\omega)) \quad (\text{Eq. II.8})$$

L'impédance faradique  $Z_F$  est une combinaison de plusieurs impédances. Elle comprend toujours un terme résistif appelé résistance de transfert de charge  $R_t$  et selon les mécanismes, des impédances de concentration d'espèces électro actives en solution (impédance de diffusion convection) et/ou en phase adsorbée [12].

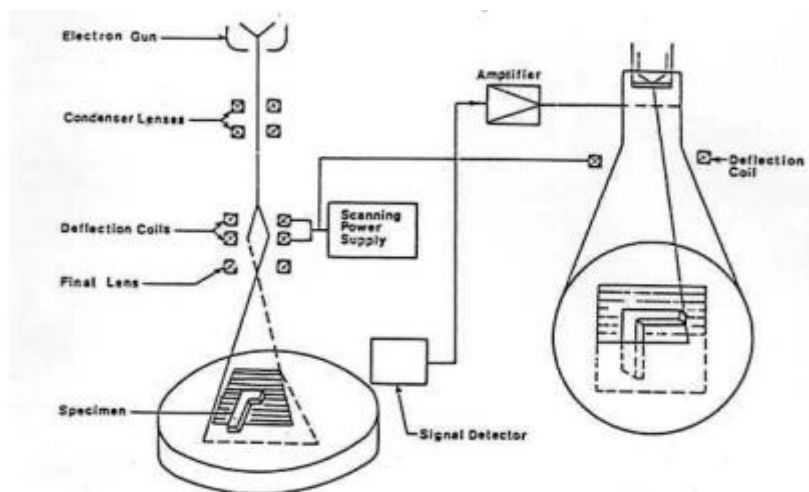
### II.3. Techniques d'analyse de surface :

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

- La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire EDX,
- La spectrométrie infrarouge (IR),
- La diffraction des rayons X (DRX),

#### II.3.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

Cette technique est très utile pour l'observation de la surface de nos dépôts [7]. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface de l'échantillon. La figure (II.9) représente un schéma général d'un microscope électronique à balayage qui comporte deux parties distinctes : la colonne à gauche du schéma, l'écran cathodique à droite [13]. L'appareil utilisé est de type JEOL SCHEDULER (JSM-7001F) Field Emission Scanning Electron Microscope.



**Figure II.9:** Schéma de base d'un microscope électronique à balayage [13].

### II.3.2. La spectrométrie infrarouge (IR):

Cette technique est basée sur l'absorption, à une longueur d'onde ou pour un domaine d'onde donné de rayonnement IR par les groupements fonctionnel tels que OH ou CO<sub>3</sub>. Elle permet d'identifier les groupements présents par comparaison avec les spectres d'échantillon de référence et de déterminer la nature d'un composé.

Pour cela 2g de la poudre de plante est mélangé avec 80g de KBr (utilisé comme un support qui n'absorbe pas dans le domaine infrarouge), le tout est broyé à l'aide d'un mortier puis comprimé sous pression réduit de 80bar afin de former de fines pastilles. Cette dernière est positionnée dans un porte échantillon qui est introduit dans la cellule infrarouge pour détecter et identifier les groupements d'atomes.

Les spectres infrarouges ont été réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformé de Fourier de marque Shimadzu, model IR Iffinity-1 dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4500 cm<sup>-1</sup>, correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.



### Références bibliographiques

[1] : **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, France (1998).

[2]: **H.F. Chasson, G.Basson, J.Baron , C.J.Meignen**. The gentle, (2003).

[3]: **M.Zidoune** ; « Contribution à la croissance des mécanismes d'entartrage par divers méthodes électrochimiques » ; Thèse de doctorat, Université de Paris VI. France,(1996).

[4] : **R. Jaouhari** ; « Etude de l'entartrage électrochimique et du traitement magnétique des eaux » ; Thèse de doctorat, Université de Mohamed V.Maroc, (2000).

[5] : **J.Ledion, P.Leroy, J.P.Labre** ; « Caractérisation de pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide » ; Journal Européen d'hydrolyse, 28,15-35,(1997).

[6] : **C. Garcia** ; « Etude de l'action d'un additif phosphaté sur l'entartrage et sur la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamiques d'une cellule à canal » ; Thèse de doctorat, Université Paris 6, (2000).

[7] :**Z. Belarbi** ; « Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé : Utilisation d'inhibiteurs verts » ; Mémoire de magister, Université A-Mira de Bejaïa, (2009).

[8] : **H. Teghidet** ; « Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calco-carbonique sur la nucléation croissance de la calcite » ; Thèse de doctorat, Université A-Mira de Bejaïa, (2012).

[9] :**C.E. Barchiche** ; «Caractérisation et cinétique de formation des dépôts calcomagnésiens sur acier en eau de mer artificielle » ; Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, (2004).

[10] : **Z. Khiati** ; « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfates neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1, 2, 3-triazole » ; Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, (2000).

[11] : **H. Messaoudi** ; «Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale » ; Mémoire de Magister, Université de Skikda, (2014).

## ***Références bibliographiques***

---

[12] :**H. Teghidet** ; « Contribution à l'étude de l'entartrage par voie électrochimique : influence de différents paramètres sur la cinétique de déposition du tartre »; Mémoire de Magister, Université A-Mira de Bejaia, (2004).

[13] : **R. Aidoud** ; « Etude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira»; Thèse de doctorat, université FERHAT ABBAS, SETIF-1, (2017).

[14] : **A. AitAissa** ; « Conception et réalisation d'une installation du traitement antitartre et étude cinétique de l'inhibition de l'entartrage » ; Mémoire de Magister, Université A-Mira de Bejaia, (2005).

[15] : **M.M. Boudmene** ; « Contribution de la chimie des solutions et de l'électrochimie à l'étude l'entartrage et de la corrosion des aciers » ; Thèse de doctorat, Université deParis 6, (2001).

[16]: **J.M.Kim, H.T.Chung** ; J.Power sources 115 (1), 125, (2013).

**Chapitre III****Résultats et discussion****III.1. Introduction :**

L'effet inhibiteur de trois extraits du grenadier sera étudié, dans ce chapitre, en utilisant la méthode d'entartrage accéléré au potentiel de réduction de l'oxygène dissous suivi par chronoampérométrie (CA) et caractérisé par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), microscopie électronique à balayage et par l'analyse élémentaire EDX.

Pour commencer, une caractérisation des trois poudres d'extraits du grenadier (feuilles F, écorce de fruit EF et racines R) sera abordée en utilisant la spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) afin de déterminer les groupements fonctionnels. Ensuite, un balayage voltampérométrique linéaire sera fait pour déterminer l'intervalle d'obtention du palier de diffusion de l'oxygène dissous et plus exactement, le potentiel à imposer pour la formation des dépôts de carbonate de calcium.

Deux différentes solutions électrolytiques seront utilisées : une eau synthétique calco-carboniquement pure (CCP) à 30°F et l'eau potable du réseau de distribution de la wilaya de Bejaia. Vu que ces deux eaux possèdent des propriétés physico-chimiques différentes, une étude de l'effet de la variation du titre hydrotimétrique sera faite au préalable.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'effet inhibiteur des trois extraits du grenadier sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium, ainsi qu'à l'effet de la température sur leur stabilité.

**III.2. Caractérisation des poudres d'extraits du grenadier par spectroscopie infrarouge :**

Les résultats d'analyse des poudres de feuilles (F), d'écorce du fruit (EF) et de racine (R) du grenadier par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR) sont présentés sur les figures III.1, III.2 et III.3.

Vu la multiplicité des nombres de pics enregistrés reflétant la complexité de la nature des poudres extraites du grenadier, seules les bandes les plus apparentes seront citées et le reste sera porté sur les différents spectres et leurs correspondances sera regroupé sur le tableau III.1.

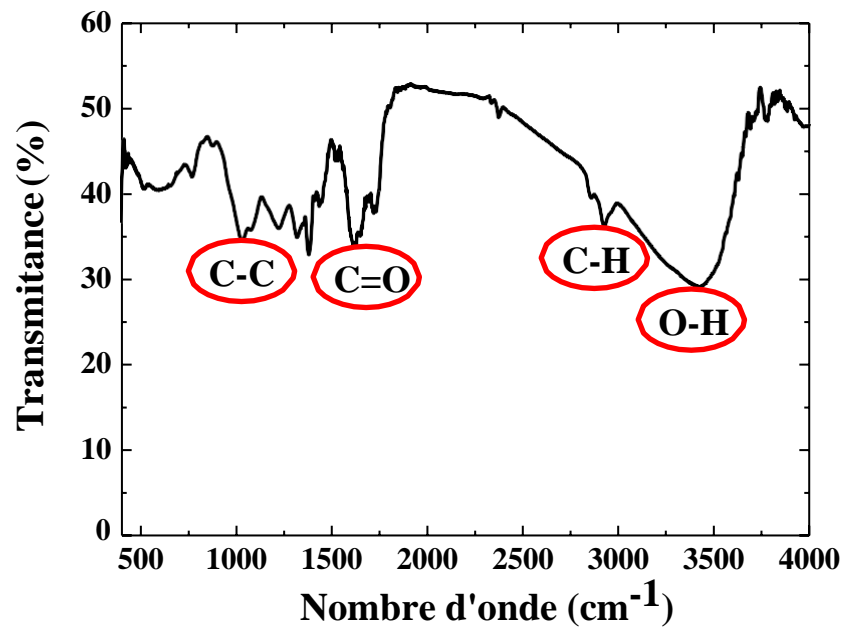


Figure III.1 : Spectre FTIR de la poudre de feuilles du grenadier.

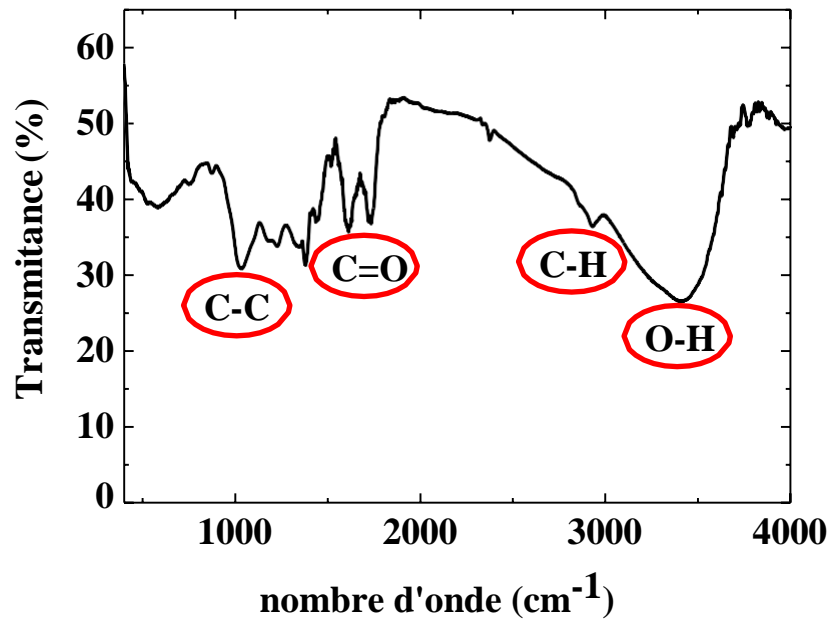
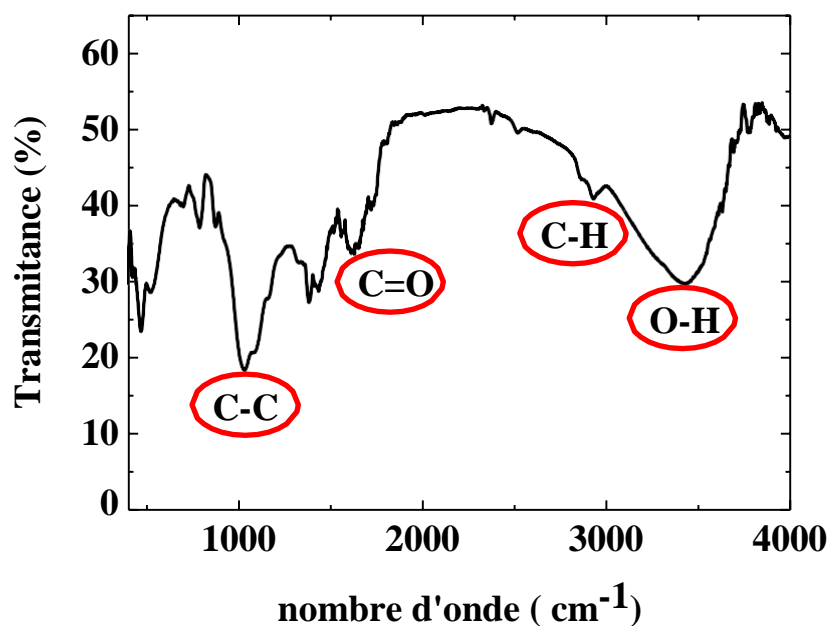


Figure III.2 : Spectre FTIR de la poudre d'écorce du fruit du grenadier.



*Figure III.3 : Spectre FTIR de la poudre de racine de l'arbre du grenadier.*

La bande la plus large apparaît à 3420 cm<sup>-1</sup> attribué aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle (OH). Deux bandes de moyennes intensités sont observées à 2850 et 2920 cm<sup>-1</sup> dues aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des C-H aliphatique. La bande située à 1620 cm<sup>-1</sup> pourrait être attribuée aux vibrations d'élongation C=O du groupement carboxylique. Quant à celle à 1024 cm<sup>-1</sup>, elle pourrait provenir des vibrations d'élongation C-C.

*Tableau III.1 : Bandes caractéristiques des différents groupements fonctionnels des poudres des extraits du grenadier par FTIR.*

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Liaison	Mode de vibration
3200-3400	O-H <sub>lié</sub>	Elongation
2900-3030	C-H <sub>sp3</sub>	Elongation
1680-1710	C=O	Elongation
1000-1200	C-C	Elongation

Pour mieux comprendre la composition des poudres et la correspondance aux différents groupements trouvés par l'analyse FTIR, une petite synthèse bibliographique des travaux effectués sur le grenadier permet d'avoir une idée grossière sur la constitution des trois extraits.

Les feuilles du grenadier contiennent des flavones (lutéoline et l'apigénine) et des tanins (punicaline et punicalagine) [1]. Tandis que, la peau du fruit (ou malicorium) contient de l'acide gallique et l'acide ellagique. De nombreux ellagitanins sont aussi présents, tels que la punicaline, la punicalagine, la corilagine, la granatine A et la granatine B [1]. La pelletierine pourrait aussi se trouver dans la peau de la grenade. La racine contient des tanins, de l'acide gallique, de la mannite et des alcaloïdes (pelletierine, isopelletierine, pseudopelletierine,...) [2].

Les formules chimiques des différents composés des feuilles, de la peau du fruit et de la racine sont développées dans l'annexe.

Toute cette synthèse confirme la richesse des différentes parties de l'arbre du grenadier en groupements fonctionnels, ce qui peut jouer, soit en faveur ou bien à l'encontre de l'inhibition de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium, ce qui va être le sujet de la suivante partie de ce travail.

### **III.3. Détermination du potentiel imposé :**

#### **III.3.1. Courbes de polarisation intensité-potentiel :**

Il est très important de déterminer avec précision le potentiel de polarisation qui permettra de produire les ions  $\text{OH}^-$  au voisinage de l'électrode par la réduction de l'oxygène dissous. Ceci constitue le principe des essais « d'entartrage accéléré ». Ce potentiel est déterminé à travers le tracé des courbes intensité-potentiel  $i=f(E)$  appliqué à l'électrode de platine de surface  $0,071 \text{ cm}^2$  plongée dans une eau calco-carboniquement pure à  $30^\circ\text{F}$  pour différentes vitesses de rotation l'électrode tournante (0, 250, 500 et  $750 \text{ tr.min}^{-1}$ ). Le balayage du potentiel est effectué entre le potentiel d'abandon et  $-1,7 \text{ V/ECS}$  avec une vitesse de  $500 \text{ mV.min}^{-1}$  pour assurer des conditions quasi-stationnaires. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure III.4.

La forme des courbes obtenues est similaire à celles trouvées par plusieurs auteurs qui ont ciblé l'étude du potentiel imposé [3-6]. Une augmentation progressive du courant est observée en fonction de la polarisation appliquée dû au phénomène de transfert de charge (zone ohmique), suivie de l'apparition d'un plateau de réduction de l'oxygène dissous, ensuite une croissance rapide du courant expliqué par la réduction de l'eau et le dégagement de l'hydrogène [7]. La hauteur du palier augmente avec l'intensification du transport de matière due à l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. La sensibilité de ce palier aux conditions hydrodynamiques et en accord avec un contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène

dissous qui constitue le moteur essentiel de l'entartrage électrochimique [8,9]. Cette réduction s'effectue selon un processus de transfert à quatre électrons suivant la réaction :

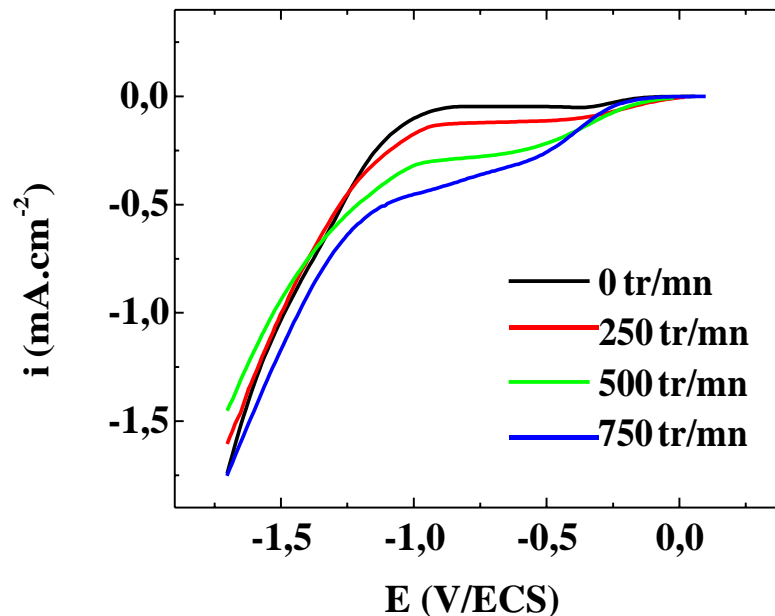


Figure III.4 : Courbes de polarisation enregistrées sur une électrode en platine plongée dans une eau CCP à 30°F à différentes vitesses de rotation.

A vrai dire, cette réaction est divisée en deux étapes qui mettent en jeu le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et qui peuvent être décelées par l'apparition de deux vagues de réduction successives observées sous forme de deux paliers bien distincts. Dans notre cas, ces paliers apparaissent pour des vitesses de rotation élevées de l'électrode de travail (750 tr.min<sup>-1</sup>). Le premier palier est relatif à la réaction de réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène (R-III.2) et le second est relatif à la réduction du peroxyde d'hydrogène en ions hydroxydes (R-III.3).



La réaction de formation de l'hydrogène issu de la décomposition de l'eau à forte polarisation cathodique est la suivante :



Et est accompagné par une évolution d'hydrogène pour des potentiels plus cathodique.

Les réactions de réduction de l'oxygène dissous modifient l'équilibre carbonique ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) à l'interface métallique et par le biais de la production des ions  $\text{OH}^-$ , les hydrogénocarbonates se transforment en carbonates, ce qui conduit à la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  selon :



Après analyse des courbes de la figure III.4, le potentiel de réduction retenu pour la formation du tartre situé sur le palier de diffusion est de -1 V/ECS. Il est vrai que le carbonate de calcium peut se former à un potentiel plus cathodique en dehors du palier de diffusion mais le dégagement de l'hydrogène fragilisera le tartre formé, en plus des problèmes de transfert de matière [10]. C'est pour ces raisons que -1 V/ECS sera le potentiel retenu pour le reste de cette étude.

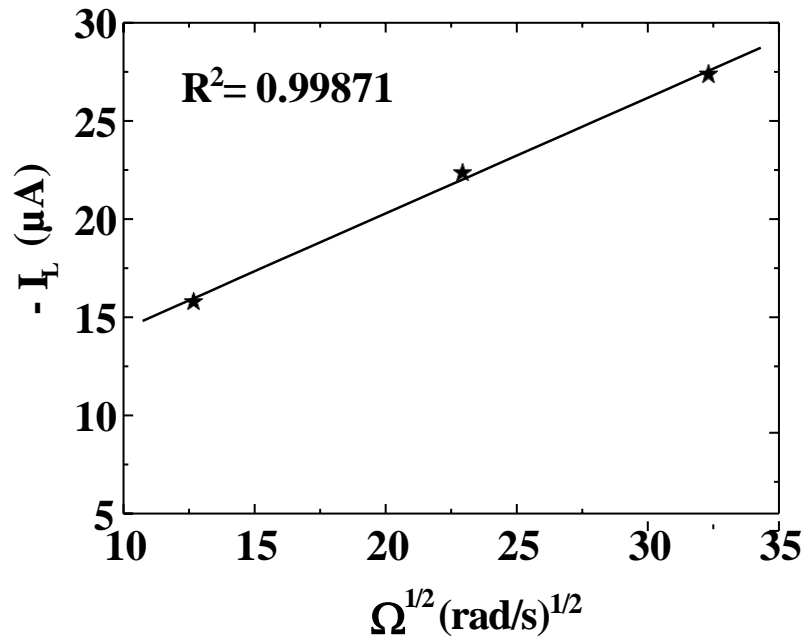
### **III.3.2. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode :**

L'hydrodynamie joue un rôle essentiel dans l'acheminement des espèces réagissantes jusqu'à la surface de l'électrode [10] et conditionne la nature, la vitesse et l'adhérence du dépôt formé. Vu que le pH interfacial est le moteur principal de l'entartrage électrochimique, une vitesse de rotation de l'électrode élevée conduit à une faible épaisseur de la couche de diffusion. Dans ces conditions, il y a un apport important d'oxygène, ramenant à une intense production d'ions  $\text{OH}^-$  (élévation du pH interfacial) impliquant un enrichissement des ions carbonates, ce qui va favoriser la précipitation de  $\text{CaCO}_3$ .

Pour mieux mettre en évidence l'effet de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de  $\Omega^{1/2}$  a été tracé pour le platine plongé dans l'eau CCP à 30°F (figure III.5).

La courbe est une droite qui ne passe pas par l'origine dont l'équation peut s'écrire de la forme :  $I_L = A + K \cdot \Omega^{1/2}$  ou A est une constante indépendante de la vitesse de rotation et  $K \cdot \Omega^{1/2}$  représente la partie du courant qui varie linéairement avec  $\Omega^{1/2}$  selon la loi de LEVICH. Nous pouvons attribuer la valeur de A au courant de réduction de l'eau et le terme  $K \cdot \Omega^{1/2}$  à la réaction de réduction de l'oxygène. La valeur de A est couramment appelée courant d'hydrogène.





*Figure III.5 : Tracé de l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de  $\Omega^{1/2}$  sur l'électrode du platine plongée dans une eau CCP à  $TH=30^\circ\text{F}$ .*

Une vitesse de rotation de l'électrode tournante de  $500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  sera choisie et appliquée pour les essais d'entartrage accéléré sur le platine. Ce choix est dicté par le fait que cette vitesse permet d'assurer un flux suffisant d'oxygène vers l'électrode.

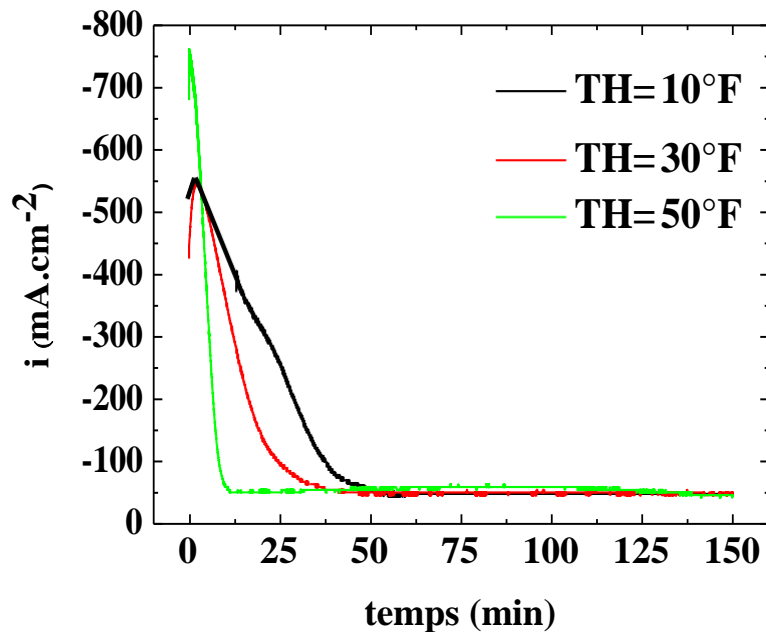
#### **III.4. Effet de la dureté de l'eau :**

##### **III.4.1. Analyse chronoampérométrique :**

Pour étudier l'influence de la dureté de l'eau sur la vitesse de l'entartrage électrochimique, trois solutions électrolytiques ont été préparées à différentes concentrations en carbonate de calcium :  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  et  $500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  qui correspondent respectivement à  $10$ ,  $30$  et  $50^\circ\text{F}$ . Le choix de ces teneurs n'est pas aléatoire car les titres hydrotimétriques retenus correspondent à trois différentes qualités d'eau. La solution à  $10^\circ\text{F}$  appartient au type d'eaux dites « douces ». Celle à  $30^\circ\text{C}$  rentre dans la gamme des eaux « moyennement ou modérément dure », tandis que celle à  $50^\circ\text{F}$  constitue une eau « très dure ».

Les trois solutions électrolytiques ont été soumises à une polarisation cathodique au potentiel de réduction de l'oxygène dissous ( $-1 \text{ V/ECS}$ ) optimisé dans la partie III.3. La vitesse de rotation de l'électrode de travail en platine est fixée à  $500 \text{ tr}/\text{min}$  et les expériences ont été

réalisées à la température 20°C. Les résultats de l'évolution de la densité de courant en fonction du temps sont regroupés sur la figure III.6.



**Figure III.6 :** Courbes CA enregistrées sur l'électrode de platine plongée dans une eau CCP à différents  $TH$ .  $\omega = 500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $E = -1 \text{ V/ECS}$ .

La première observation faite à la vue des trois courbes enregistrées est une légère augmentation des densités de courant pendant les premiers instants de polarisation suivie d'une diminution progressive du courant puis une stabilité jusqu'au temps long d'électrodéposition. La petite augmentation du courant est peut-être dû à la réduction d'une espèce qui peuvent être formées sur l'électrode à l'issue du prétraitement cathodique appliqué.

Pour mieux comprendre l'effet de la dureté de l'eau sur la vitesse d'électrodéposition du carbonate de calcium, une comparaison des temps d'entartrage obtenus pour les différentes eaux (10, 30 et 50°F) a été réalisée. Rappelons que le temps d'entartrage s'obtient par l'intersection du point d'inflexion de la partie linéaire de la courbe chronoampérométrique avec l'axe du temps. Les valeurs de  $t_E$  et de  $i_{RES}$  sont présentées sur le tableau III.2.

Le passage d'une solution de faible dureté (10°F) à une solution de moyenne dureté (30°F) divise le temps d'entartrage par un facteur de deux. En augmentant cette dureté à 50°F, ce facteur est divisé par cinq. Ceci explique que l'élévation de la concentration en ions calcium et hydrogénocarbonate provoque une accélération de la nucléation et une augmentation de la

croissance, conduisant à une formation plus rapide de dépôts de tartre isolants. En effet, lorsque la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  est complète, les valeurs des densités de courant résiduelles ( $i_{\text{res}}$ ) sont pratiquement très faibles reflétant la résistance et la compacité des dépôts formés.

**Tableau III.2 : Valeurs des temps d'entartrage et des densités de courant résiduelles en fonction du TH enregistrés sur le platine.**

<i>TH</i> (°F)	10	30	50
<i>t<sub>E</sub></i> (min)	44	25	9
<i>i<sub>res</sub></i> (μA.c-m <sup>2</sup> )	-49	-51	-47

Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux de la littérature [10,11] et confirment certainement les principes et lois des équilibres chimiques. En effet, si on compare deux solutions de duretés différentes, le produit de solubilité de la solution riche en  $\text{CaCO}_3$  est atteint et dépassé plus facilement, ce qui provoque une précipitation plus rapide de dépôts qui sont plus bloquants à dureté élevée. Avec le temps, il semblerait que la porosité à la surface de l'électrode diminue, ce qui gênerait le transfert des électrons, donc la réduction de l'oxygène dissous qui est l'élément moteur de l'entartrage électrochimique.

#### III.4.2. Caractérisation des dépôts formés :

En complément à la mesure stationnaire de chronoampérométrie, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées pour des échantillons ayant été préparés dans les mêmes conditions que celles décrites plus haut, c'est-à-dire une électrode de platine plongée dans trois différentes solutions de TH=10, 30 et 50°F. Ces mesures ont été réalisées au potentiel d'abondant avec une amplitude du signal de 30 mV dans un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz à raison de 10 points par décade. Seules les mesures obtenues dans la gamme de fréquence située entre 100 KHz et 100 Hz ont été exploitées par la détermination des valeurs de la capacité haute fréquence de l'impédance d'un circuit RC en parallèle. Cette capacité est proportionnelle à la surface active du substrat, et est égale à la capacité de double couche dans le cas d'une électrode entièrement active. Dans le cas d'une électrode recouverte de dépôt, elle correspond à la somme de la capacité de double couche et la capacité de dépôt. Dans le cas de dépôt de calcaire, la capacité de dépôt peut être négligée devant celle de la double couche jusqu'à un degré avancé du recouvrement.

Dans le but de déterminer l'effet de la dureté de l'eau sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium, la variation de la capacité haute fréquence en fonction de  $1/\omega$  enregistrées

sur l'électrode de platine plongée dans des solutions à différents TH a été mesurée et présentée sur la figure III.7. La valeur de  $C_{HF}$  est déterminée par extrapolation de la tangente de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses à la fréquence infinie ( $1/\omega \rightarrow 0$ ). Cette méthode donne une estimation de la valeur de  $C_{HF}$ .

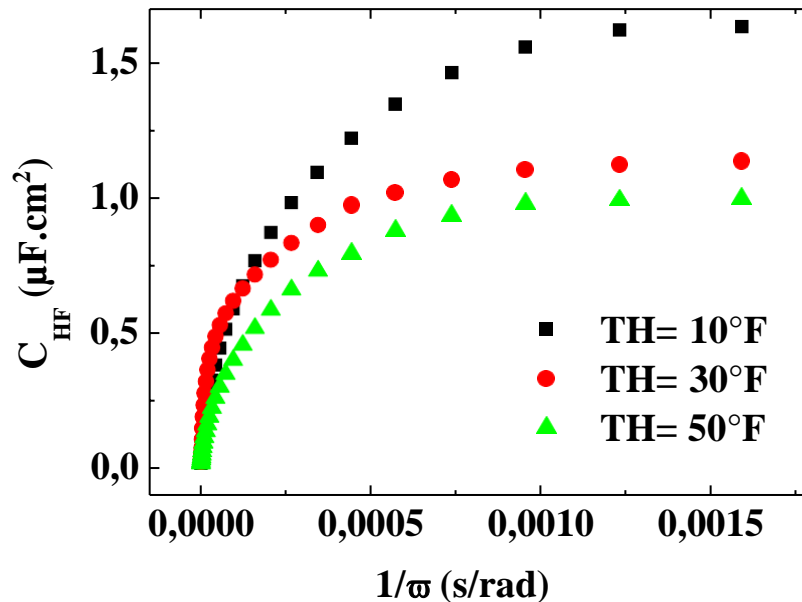


Figure III.7 : Tracé de la capacité haute fréquence de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP à différents TH.  $\omega = 500 \text{ tr.min}^{-1}$ .

La valeur de  $C_{HF}$  diminue avec l'augmentation de la dureté de l'eau, ce que signifie un recouvrement plus important de la surface de l'électrode à TH élevé. La plus faible valeur de capacité correspond au TH=50°F traduisant l'aspect quasi bloquant de la couche de tartre formée. Globalement, les valeurs de  $C_{HF}$  sont très faibles et ne peuvent pas être assimilées à celle de la double couche (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Valeurs de  $C_{HF}$  en fonction du TH enregistrée sur le platine.

TH (°F)	10	30	50
$C_{HF}$ (μF.cm <sup>2</sup> )	1.63	1.14	0.99

Pour la suite de notre travail, deux solutions d'études seront traitées : une eau calco-carboniquement pure à 30°F constituant le TH moyen d'une eau de consommation et un cas pratique d'une eau issue du réseau de distribution d'eau potable de la Wilaya de Bejaia (Barrage Tichi-haf).

L'entartrage est un processus devenu inévitable et dont les conséquences sont indéniablement très marquantes du point de vue économique. Des procédés chimiques sont utilisés pour prévenir l'entartrage et leur principe consiste à ajouter, dans l'eau à traiter, des inhibiteurs chimiques à de petites quantités. Dans ce qui suit, nous avons testés trois extraits du grenadier (feuille, écorces fruits, racines) sur la cinétique de précipitation du tartre dans les deux milieux choisis. Avant de se faire, une étude d'entartrage accéléré en absence d'inhibiteurs a été effectué pour pouvoir comparer.

### **III.5. Entartrage accéléré en absence d'inhibiteurs :**

#### **III.5.1. Analyse chronoampérométrique :**

Avant d'entamer l'étude sur l'inhibition de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium, des essais d'entartrage accéléré ont été effectués sur l'électrode de platine par le tracé des courbes d'évolution du courant cathodique en fonction du temps à un potentiel imposé de -1 V/ECS est une vitesse de rotation de l'électrode de travail de 500 tr.min<sup>-1</sup>. Ces essais ont été réalisés dans les deux solutions électrolytiques choisies, en absence d'inhibiteur, afin d'avoir des courbes de référence pour la comparaison de l'efficacité des inhibiteurs.

Les courbes des figures III.8 et III.9 présentent une allure décroissante reflétant le blocage progressif de la surface active de l'électrode par le dépôt de tartre et ceci dès les premiers instants d'immersion, suivie d'un palier bien distinct dont les valeurs de densité de courant sont très faibles. C'est au court de la première étape (décroissance) que se produit la germination et à ce stade les premiers cristaux de carbonate de calcium apparaissent progressivement. Ces cristaux recouvrent une partie de l'électrode ce qui explique la diminution en densité de courant alors que l'autre partie de l'électrode reste nue, ce qui assure le passage du courant. Tant que le voisinage de l'électrode reste basique, la précipitation du carbonate de calcium se poursuit jusqu'au blocage totale de l'électrode ce qui induit des valeurs de densité de courant quasiment nulles. Le temps d'entartrage  $t_E$  est défini comme étant l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe avec l'axe du temps. Au-delà de ce temps, la surface devient plus au moins isolante selon la texture, la compacité et l'adhérence du dépôt. Le carbonate de calcium ne se dépose alors que très lentement ce qui justifie les faibles valeurs des densités résiduelles.

Les valeurs du temps d'entartrage, ainsi des densités de courant résiduelles déterminées après exploitation des courbes CA sont regroupés dans le tableau III.4.

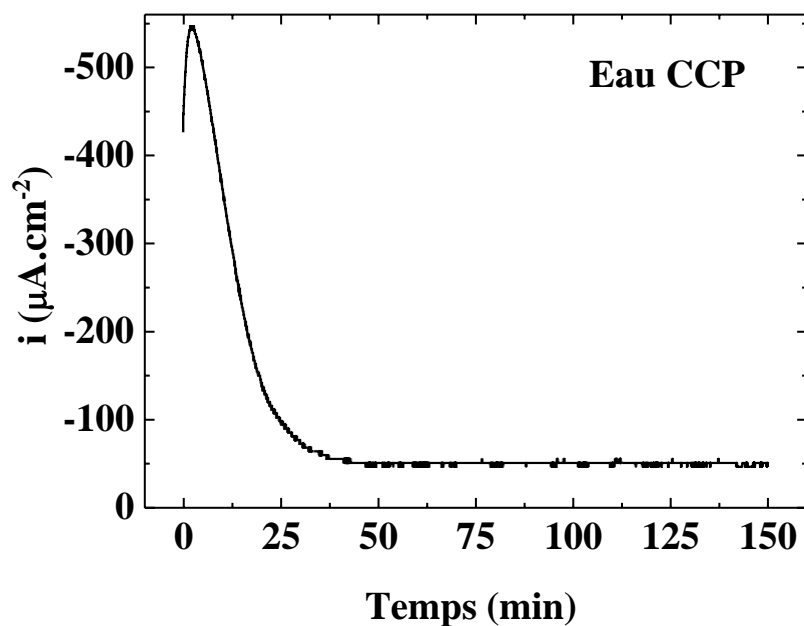


Figure III.8 : Courbe CA enregistrée sur l'électrode de platine plongée dans une eau CCP.

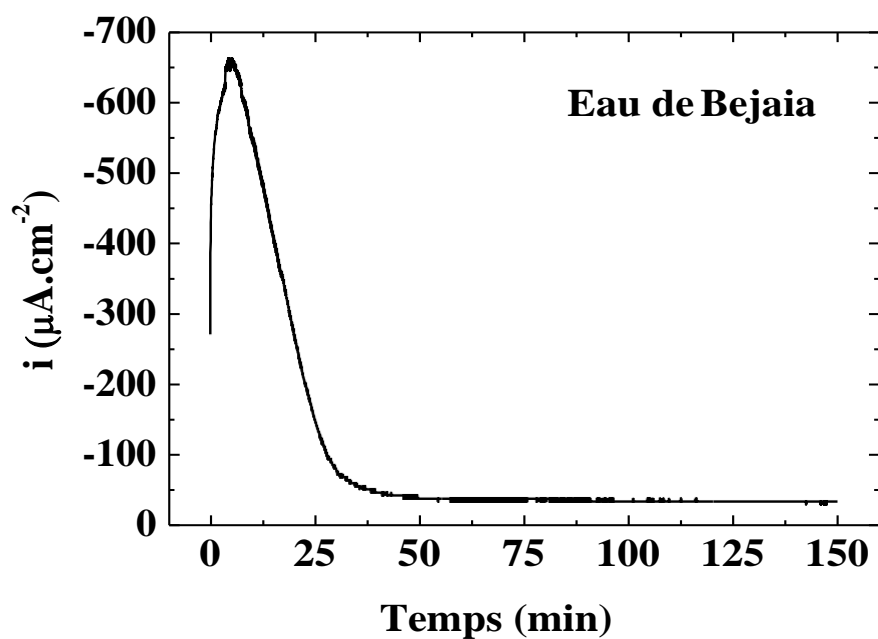


Figure III.9 : Courbe CA enregistrée sur l'électrode de platine plongée dans l'eau de Bejaia.

Tableau III.4 : Valeurs des temps d'entartrage et des densités de courant résiduelles en fonction du type d'eau traitée.

Type d'eau	Eau CCP	Eau de Bejaia
$t_E$ (min)	25	30
$i_{res}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	-51	-37

### III.5.2. Caractérisation du dépôt formé :

Des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées pour suivre la variation de la capacité haute fréquence au cours de la déposition du tartre dans les différentes eaux. Suivant la même procédure que celle développée dans la partie III.4.2., nous représentons sur la figure III.10 et III.11 les résultats enregistrés.

Les valeurs des capacités hautes fréquences déterminées sont présentées dans le tableau III.5. Vu que  $C_{HF}$  est proportionnelle à la surface active de l'électrode et au regard des valeurs très faibles enregistrées pour les deux types d'eaux, nous pouvons conclure que les dépôts formés en absence d'inhibiteurs sont très bloquants et compacts.

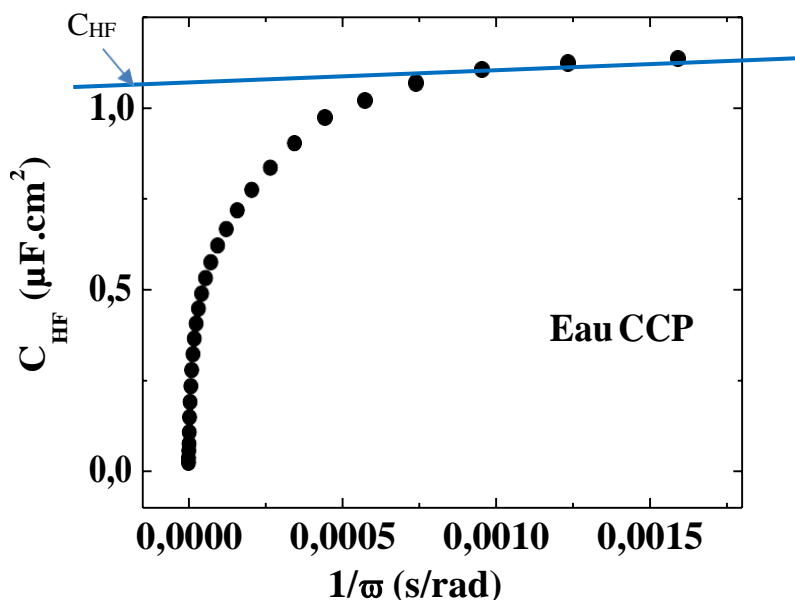


Figure III.10: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP.

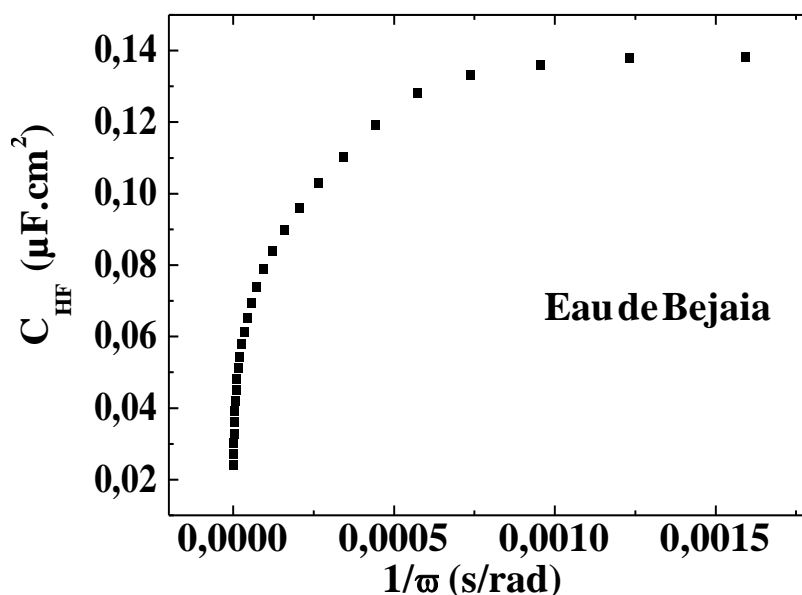


Figure III.11 : Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans l'eau de Bejaia.

Tableau III.5 : Valeurs de C<sub>HF</sub> en fonction du type d'eau traitée.

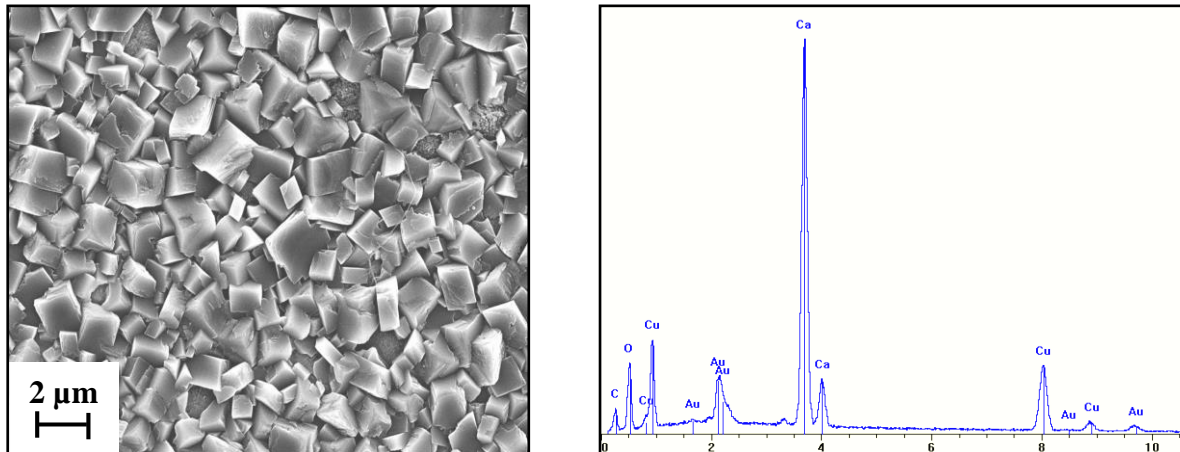
Type d'eau	Eau CCP	Eau de Bejaia
C <sub>HF</sub> (μF.cm <sup>2</sup> )	1.14	0.13

Si une comparaison est faite entre les résultats du tableau 3 et ceux du tableau 5, une parfaite cohérence est observée. La valeur de C<sub>HF</sub> pour l'eau CCP à TH=30°F est de 1.14 μF.cm<sup>-2</sup> et celle de l'eau à TH=50°F est de 0.99 μF.cm<sup>-2</sup>. Tandis que celle de l'eau de Bejaia atteint 0.13 μF.cm<sup>-2</sup> qui est à TH=53°F (Voir composition de l'eau de Bejaia dans le chapitre II). De ce fait, la conclusion qui peut être tirée par rapport aux deux eaux traitées est que celles-ci sont très entartrantes.

Concernant l'analyse de la surface des dépôts formés, il y a lieu de signaler que tous nos échantillons n'ont pas été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire EDX pour des raisons de non disponibilité de ces appareillages pour les mesures.



Pour les dépôts de carbonate de calcium formés en absence d'inhibiteurs, la forme cristallographique la plus observée en prépondérance est la calcite, qui est de forme cubique à température ambiante. Nous donnons à titre d'exemple, des analyses de surface d'un dépôt de tartre formé sur une électrode de cuivre plongée dans une eau CCP à 30°F dans les mêmes conditions opératoires que celles que nous avons effectué sur le platine (Figure III.12) [12].



*Figure III.12 : Image MEB et spectre EDX du dépôt de carbonate de calcium formé après polarisation sur une électrode de cuivre au potentiel de -1 V/ECS.*

### III.6. Inhibition de l'entartrage électrochimique par les trois extraits du grenadier :

La formation des dépôts de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  est un problème majeur dans les installations industrielles ou domestiques, alimentés en eaux, naturelles ou de distribution, engendrant des pertes économiques considérables. Pour lutter contre l'entartrage, plusieurs procédés peuvent être préconisés, notamment l'ajout de très faibles quantités d'agents inhibiteurs [13]. Dans le cadre de ce travail, nous avons mené plusieurs expériences pour étudier l'effet inhibiteur de trois extraits du grenadier (feuillages, Ecorce du fruit et racines) sur la cinétique de déposition du carbonate de calcium.

#### III.6.1. Effet inhibiteur de l'extrait de feuilles du grenadier :

##### III.6.1.1. Analyses chronoampérométriques :

L'extrait de feuilles du grenadier a été testé dans l'eau CCP et dans l'eau de Bejaia en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous (-1 V/ECS) à une électrode de platine pendant 150 minutes d'électrodéposition. Une large gamme de concentrations a été balayée et seules celles qui présentent un effet notable sont présentées sur les figure III.13 et III.14.

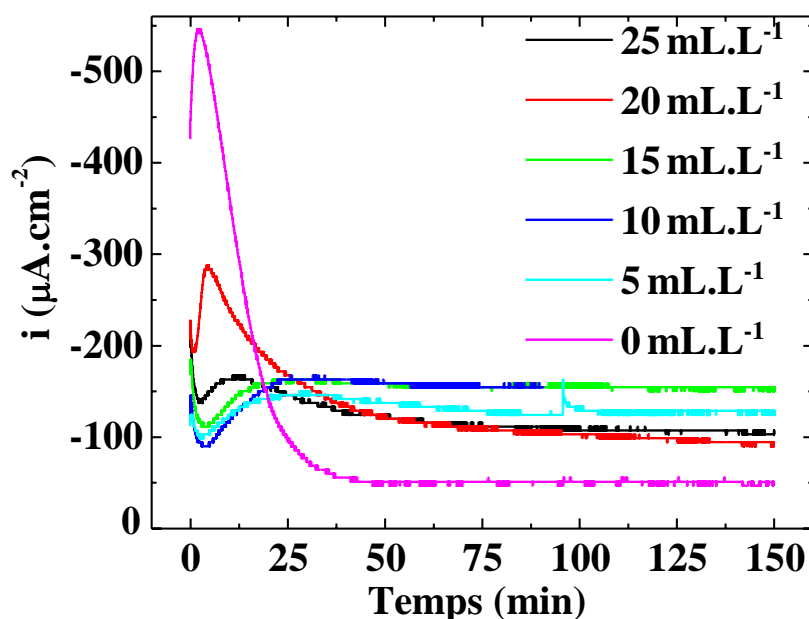


Figure III.13 : Courbes chronoampérométriques relatives à l'effet de l'extrait de feuilles du grenadier (F) sur la cinétique de précipitation du  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau CCP.

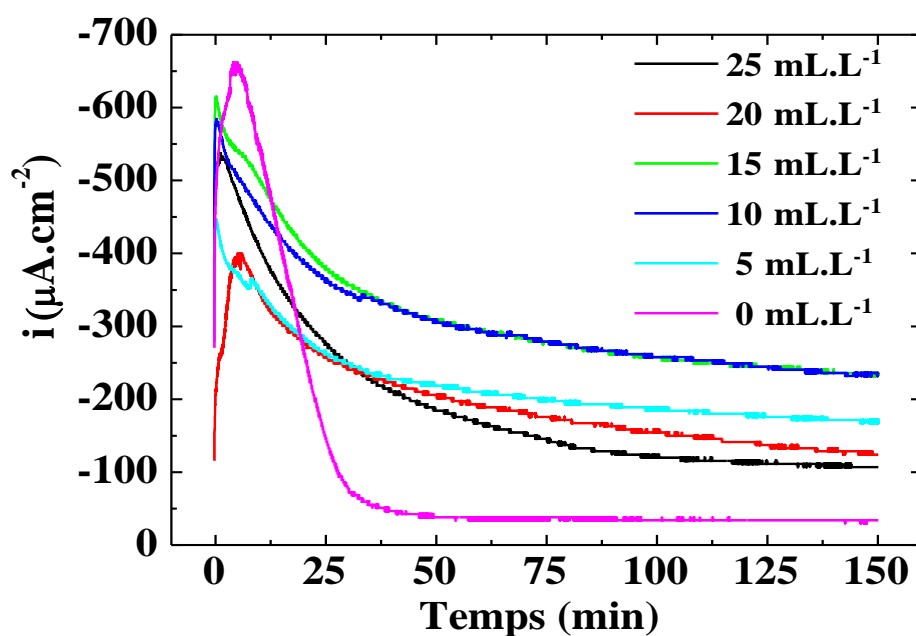


Figure III.14 : Courbes chronoampérométriques relatives à l'effet de l'extrait de feuilles du grenadier (F) sur la cinétique de précipitation du  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau de Bejaia.

L'analyse de ces courbes montre que le courant circulant à travers l'électrode varie très brusquement au départ puis tend par la suite à se stabiliser. Le mode d'action de l'extrait de feuilles du grenadier varie de l'eau CCP à l'eau de Bejaia. Dans l'eau synthétique, la densité de courant diminue dès les premiers instants puis augmente et se stabiliser tandis que pour l'eau de Bejaia, c'est l'inverse qui se produit.

L'explication qu'on peut donner est que pour le cas de l'eau contenant que les ions calcium et hydrogénocarbonates, la germination du carbonate de calcium est tout de même amorcée pendant les tout premiers instants mais est stoppé juste après par l'inhibiteur de nature complexe, ce qui démontré par l'augmentation du courant signifiant la libération de sites actifs pour enfin empêcher la déposition intense du tartre.

Pour l'eau de Bejaia qui renferme une multitude d'ions parmi lesquels sont réputés pour inhiber la formation du tartre tel que le magnésium, ce dépôt n'est pas amorcé et les sites actifs sont directement libérés pour enfin avoir des courants résiduels importants.

L'extrait F agit par effet de seuil. La hauteur des paliers enregistrés augmente avec la diminution de la concentration en inhibiteur accompagnée par des valeurs de densités de courant plus élevées jusqu'à la concentration de 10 mL.L<sup>-1</sup> puis diminue. Cette concentration efficace est la même dans les différentes eaux (Tableau III.6).

**Tableau III.6 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration de l'extrait des feuilles du grenadier dans les différentes eaux.**

$C_{inhib} (mL.L^{-1})$		0	25	20	15	10	5
$i_{res} (\mu A.cm^{-2})$	<i>Eau CCP</i>	-51	-105	-94	-152	<b>-152</b>	-127
	<i>Eau de Bejaia</i>	-37	-107	-128	-235	<b>-235</b>	-169

En comparant l'efficacité inhibitrice de l'extrait des feuilles du grenadier, F est bien meilleur dans l'eau de Bejaia au regard des valeurs de  $i_{res}$  qui sont nettement plus importante.

**III.6.1.2. Caractérisation du dépôt formé :**

Afin de confirmer l'action inhibitrice de l'extrait de feuilles du grenadier, nous avons suivi par impédancemétrie les dépôts formés sur une électrode de platine après 150 min de polarisation dans les deux eaux en présence de différentes concentrations en F (Figures III.15 et III.16).

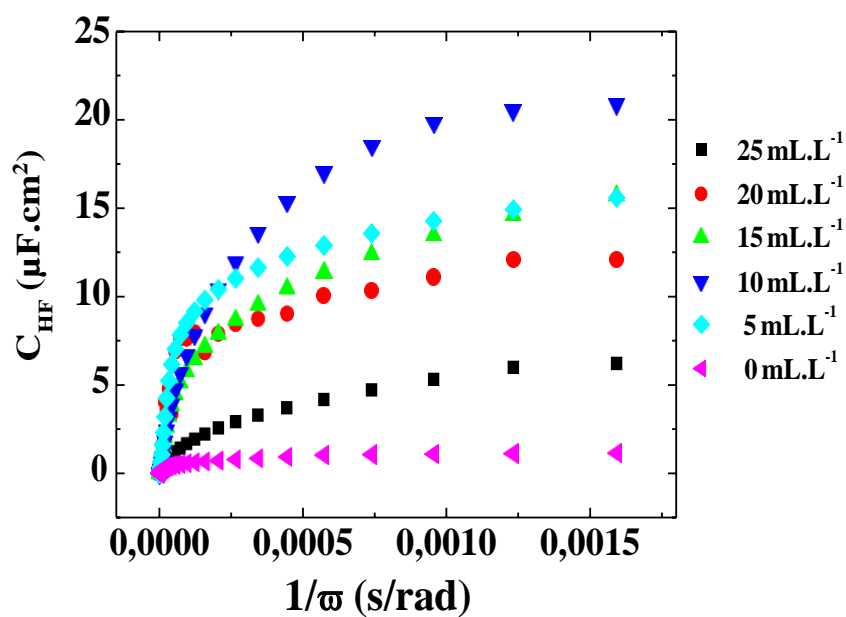


Figure III.15: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP avec différentes concentrations en extrait de feuilles du grenadier.

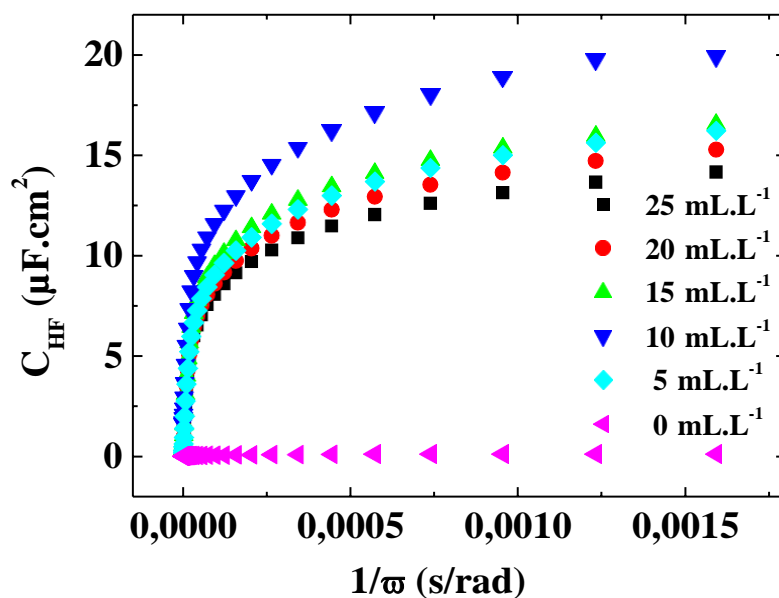


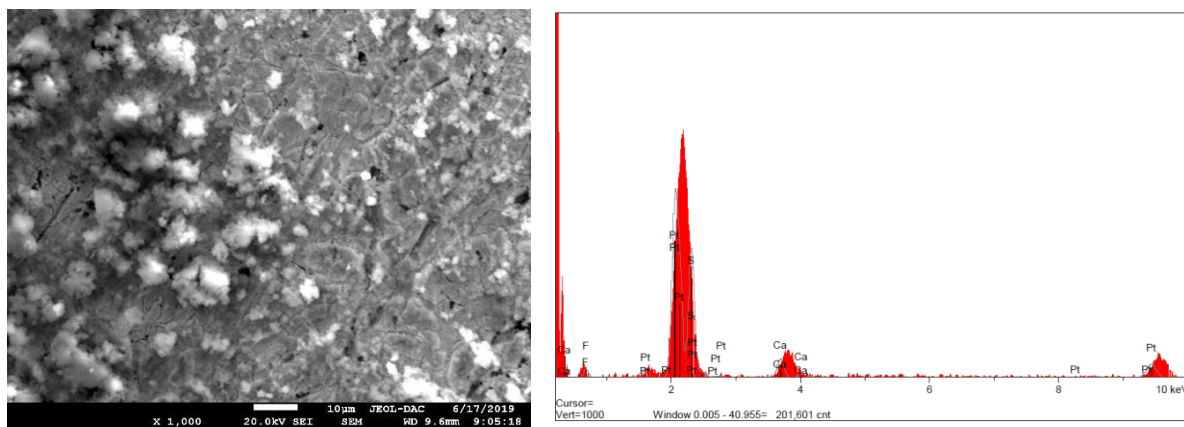
Figure III.16: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans l'eau de Bejaia avec différentes concentrations en extrait de feuilles du grenadier.

$C_{HF}$  augmente avec la diminution de la concentration en inhibiteur jusqu'à la valeur  $10 \text{ mL.L}^{-1}$  puis diminue, cela signifie que le taux de recouvrement de l'électrode diminue avec la décroissance de la teneur en inhibiteur vert jusqu'à la concentration optimale puis augmente légèrement. La valeur de capacité haute fréquence enregistrée en présence de la concentration efficace dans l'eau de Bejaia est légèrement supérieure à celle dans l'eau CCP (Tableau III.7), ce qui est en accord avec les résultats chronoampérométriques.

**Tableau III.7 : Valeurs de capacités hautes fréquences en fonction de la concentration de l'extrait des feuilles du grenadier dans les différentes eaux.**

$C_{inhib} (\text{mL.L}^{-1})$		0	25	20	15	10	5
$C_{HF}$ ( $\mu\text{F.cm}^2$ )	Eau CCP	1.14	3.80	9.09	10.18	18.83	11.53
	Eau de Bejaia	0.13	11.41	12.43	13.58	19.25	13.39

Les deux dépôts formés en utilisant la concentration efficace de l'extrait F incorporé dans l'eau CCP et l'eau de Bejaia sont analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire EDX (figure III.17).

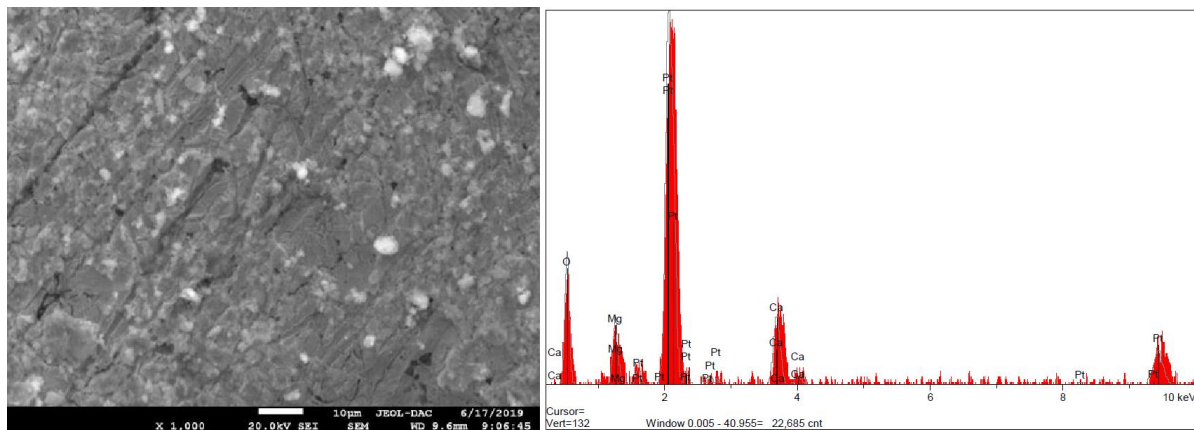


**Figure III.17 : Image MEB et spectre EDX du dépôt de carbonate de calcium formé en présence de  $10 \text{ mL.L}^{-1}$  d'extrait de feuilles du grenadier mélangé à l'eau CCP.**

L'image MEB laisse apparaître une surface non recouverte totalement par le dépôt de tartre. En absence d'inhibiteur, une formation prononcée de cristaux de calcite doit être observée sur tout le substrat (tel qu'il est apparu que la figure III.12). En présence de la concentration efficace de l'extrait de feuilles du grenadier, la surface de l'électrode est nettement moins bloquée au point qu'une partie du substrat apparaît, en plus de la présence d'une fine couche mince, dû probablement à l'inhibiteur. Néanmoins, quelques cristaux de calcite déformés apparaissent et cette déformation fait diminuer l'adhérence du dépôt sur le substrat.

L'analyse élémentaire EDX présente quelques pics relatifs au calcium et oxygène, principaux constituants du carbonate de calcium, en plus de pics très intenses de platine, ce qui signifie que la surface de l'électrode n'est pas quasiment bloquée et donc l'extrait de feuilles du grenadier est efficace vis-à-vis de l'inhibition du phénomène d'entartrage dans l'eau CCP.

Les mêmes constatations sont émises pour l'échantillon d'extrait de feuilles du grenadier mélangé à l'eau de Bejaia et analysé par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire EDX (Figure III.18). La différence avec le comportement de l'extrait F dans l'eau de Bejaia est l'observation nette du film avec la surface du substrat et l'absence totale de cristaux de calcite dans la partie analysée. Certaines formes sphériques blanches sont présentes et dont la correspondance reste à confirmer. L'EDX fait apparaître des pics de magnésium qui proviennent de la composition de l'eau de Bejaia et qui ont contribué à l'inhibition de la cristallisation du carbonate de calcium.



**Figure III.18 :** Image MEB et spectre EDX du dépôt de carbonate de calcium formé en présence de  $10 \text{ mL.L}^{-1}$  d'extrait de feuilles du grenadier mélangé à l'eau de Bejaia.

### III.6.2.Effet inhibiteur de l'extrait d'écorce du fruit du grenadier :

#### III.6.2.1.Analyses chronoampérométriques :

Les courbes des figures III.19 et III.20 présentent l'évolution du courant cathodique en fonction du temps sur l'électrode de platine plongée dans les deux types d'eaux, en présence des différentes concentrations d'extrait d'écorce du fruit du grenadier.

Cet inhibiteur se comporte de la même manière quel que soit l'eau traitée. Effectivement, les courbes CA présente la même allure : augmentation brusque du courant, puis stabilisation de celui-ci traduisant le stoppage de la croissance des cristaux formés. Les valeurs de  $i_{\text{res}}$

augmentent lorsque la concentration en extrait EF diminue jusqu'à une concentration optimale puis diminue. La concentration efficace est de 5 mL.L<sup>-1</sup> pour l'eau CCP et l'eau de Bejaia.

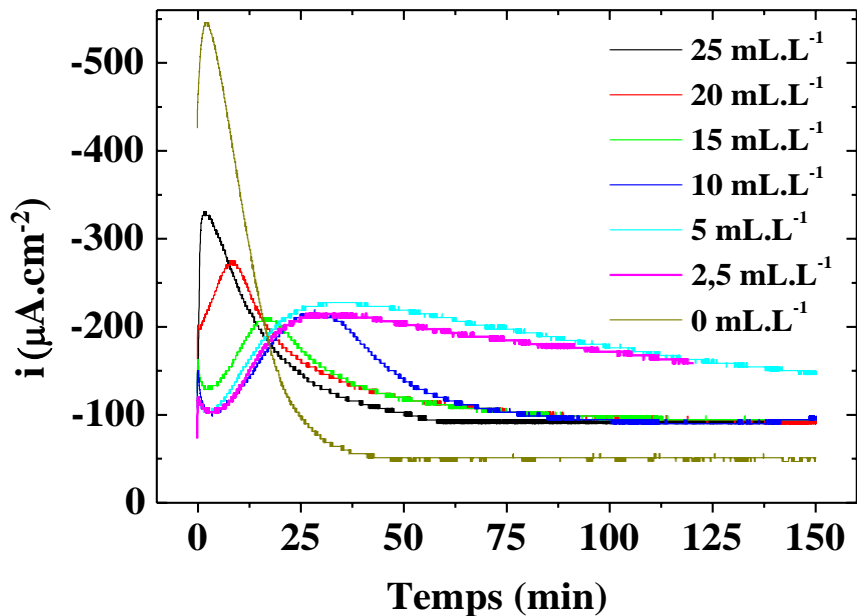


Figure III.19 : Courbes chronoampérométriques relative à l'effet de l'extrait d'écorce de la grenade (EF) sur la cinétique de précipitation du CaCO<sub>3</sub> dans l'eau CCP.

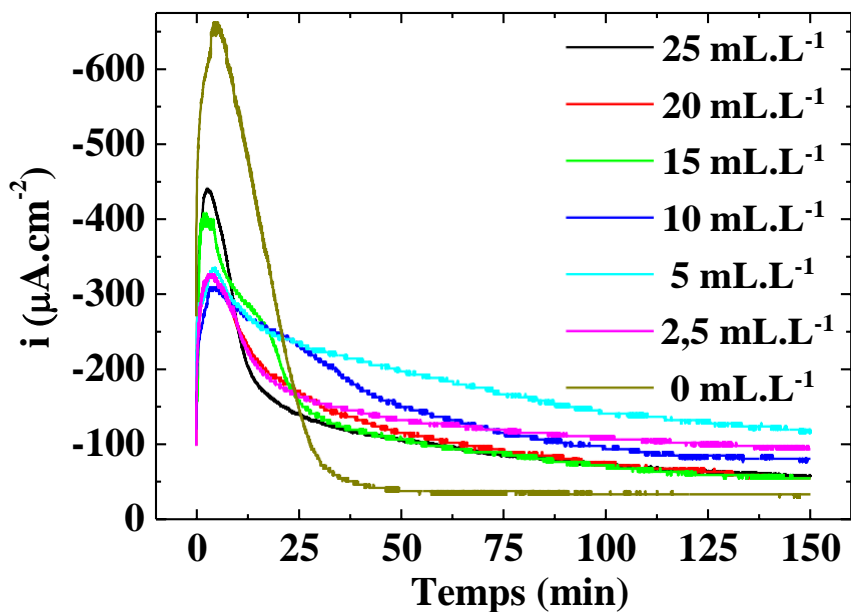


Figure III.20 : Courbes chronoampérométriques relative à l'effet de l'extrait d'écorce de la grenade (EF) sur la cinétique de précipitation du CaCO<sub>3</sub> dans l'eau de Bejaia.

Pour comparer l'efficacité de l'extrait de la peau du fruit du grenadier dans les deux types d'eaux, les valeurs  $i_{res}$  sont déterminées et regroupées dans le tableau III.8. L'inhibiteur a pratiquement le même effet quel que soit l'eau traitée, compte tenu des valeurs très proches des densités de courant résiduelles obtenues. Toutefois, une très légère augmentation est enregistrée pour l'eau CCP.

Tableau III.8 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration de l'extrait d'écorce du fruit du grenadier dans les différentes eaux.

$C_{inhib} (mL.L^{-1})$		0	25	20	15	10	5	2.5
$i_{res} (\mu A.cm^{-2})$	Eau CCP	-51	-93	-93	-93	-93	-147	-147
	Eau de Bejaia	-37	-63	-63	-63	-83	-120	-100

III.6.2.2.Caractérisation du dépôt formé :

Le taux de recouvrement de la surface de l'électrode en présence des différentes concentrations d'extrait d'écorce du grenadier est déterminé par le tracé de la capacité haute fréquence en fonction de  $1/\omega$  pour l'eau CCP et l'eau de Bejaia (figure III.21 et III.22).

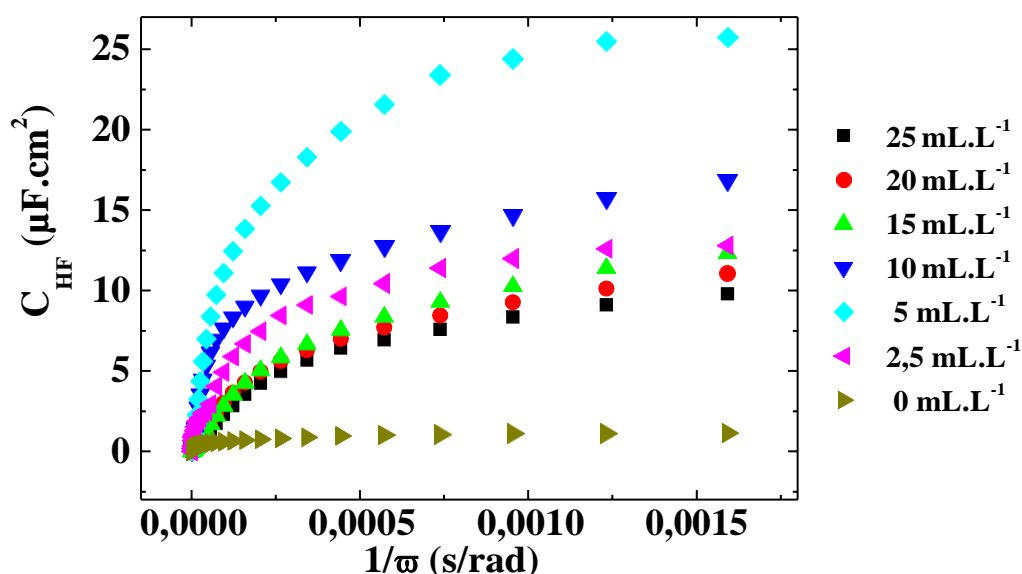


Figure III.21: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP avec différentes concentrations en extrait d'écorce du fruit du grenadier.



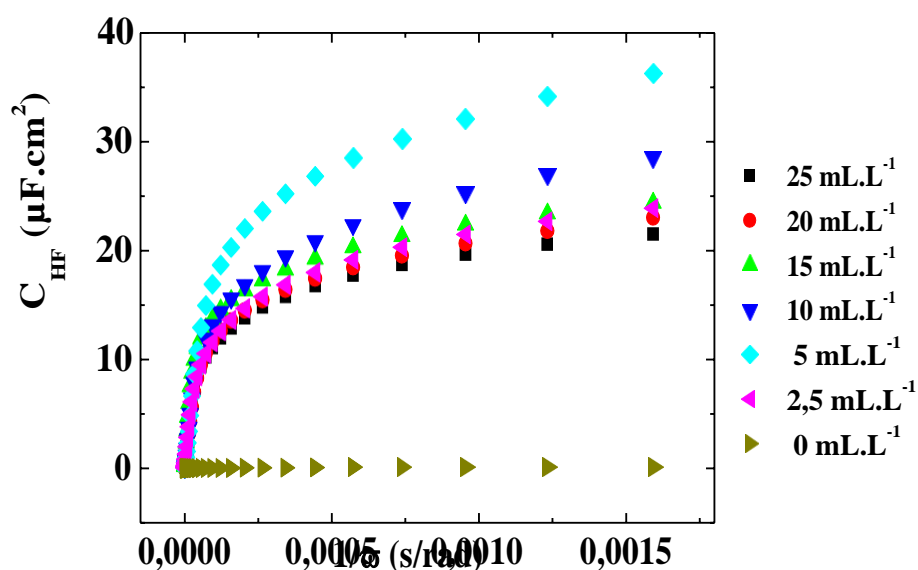


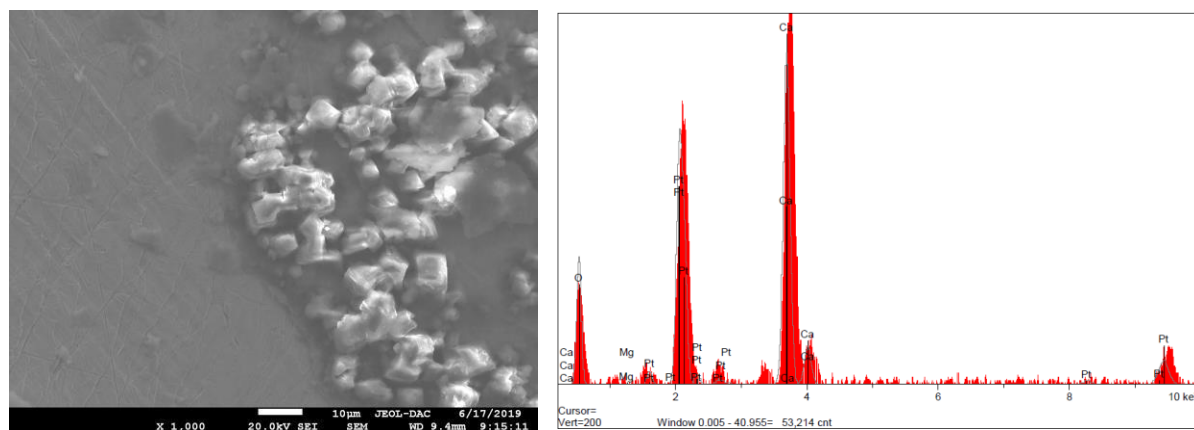
Figure III.22: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans l'eau de Bejaia avec différentes concentrations en extrait d'écorce du fruit du grenadier.

Il est observé, sur ces figures, que la valeur de  $C_{HF}$  augmente avec la diminution de la teneur en inhibiteur traduisant un recouvrement moins important de la surface de l'électrode jusqu'à la valeur  $5 \text{ mL.L}^{-1}$  en EF puis diminue. Les résultats d'impédancemétrie sont en parfaite conformité avec les analyses chronoampérométriques concernant la concentration efficace de l'inhibiteur et la comparaison de cette efficacité entre les deux eaux testées (Tableau III.9).

Tableau III.9 : Valeurs de capacités hautes fréquences en fonction de la concentration de l'extrait d'écorce du fruit du grenadier dans les différentes eaux.

$C_{inhib} (\text{mL.L}^{-1})$		0	25	20	15	10	5	2.5
$C_{HF}$ ( $\mu\text{F.cm}^2$ )	Eau CCP	1.14	5.27	5.49	6.48	10.76	24.13	17.28
	Eau de Bejaia	0.13	15.70	15.77	18.8	20	23.19	24

Pour une meilleure constatation de l'effet inhibiteur de l'extrait d'écorce du fruit du grenadier sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium, une caractérisation de la surface de l'électrode de platine plongée dans l'eau CCP en présence de  $5 \text{ mL.L}^{-1}$  de EF est effectuée par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire EDX (Figures III.23).



**Figure III.23:** Image MEB et spectre EDX du dépôt de carbonate de calcium formé en présence de  $5 \text{ mL.L}^{-1}$  d'extrait d'écorce du fruit du grenadier mélangé à l'eau CCP.

La figure III.23 montre une surface de platine non recouverte totalement par le dépôt de tartre. La partie contenant le dépôt non homogène est constituée de cristaux de calcite dont les arrêtes des cubes sont bien visibles. Cependant, ces cristaux sont nettement déformés ce qui les rend non adhérents à la surface du substrat. De plus, un film apparaît dans certains endroits donnant l'impression qu'il enveloppe le dépôt de tartre, ce qui est peut-être à l'origine de cette inhibition de la formation de dépôts compacts et isolants de carbonate de calcium.

### III.6.3. Effet inhibiteur de l'extrait de la racine du grenadier :

#### III.6.3.1. Analyses chronoampérométriques :

Le dernier extrait testé est la racine du grenadier. La même gamme de concentrations en inhibiteur est balayée vu que celle-ci donne une meilleure réponse en courant résiduel.

Les figures III.24 et III.25 présentent l'évolution du courant cathodique en fonction du temps pour une polarisation de  $-1 \text{ V/ECS}$  appliquée à une électrode en platine plongée dans l'eau CCP et l'eau de Bejaia en présence de différents teneurs en extrait de la racine du grenadier.

L'inhibiteur R possède le même effet sur les deux eaux. Une brusque diminution du courant cathodique est enregistrée pendant les premières secondes de polarisation, ce qui signifie que l'étape de la germination a commencé. Cependant, la croissance des germes est bien ralentie, ce qui est défini par l'augmentation du courant et celui-ci se stabilise au temps long d'électrodéposition empêchant la formation de nouveaux cristaux.

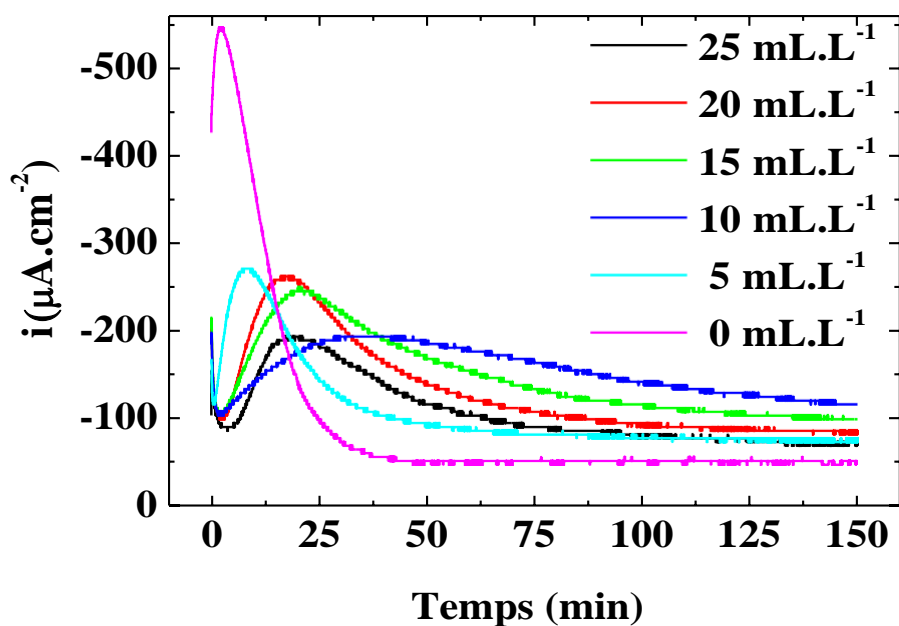


Figure III.24: Courbes chronoampérométriques relatives à l'effet de l'extrait de la racine du grenadier (R) sur la cinétique de précipitation du  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau CCP.

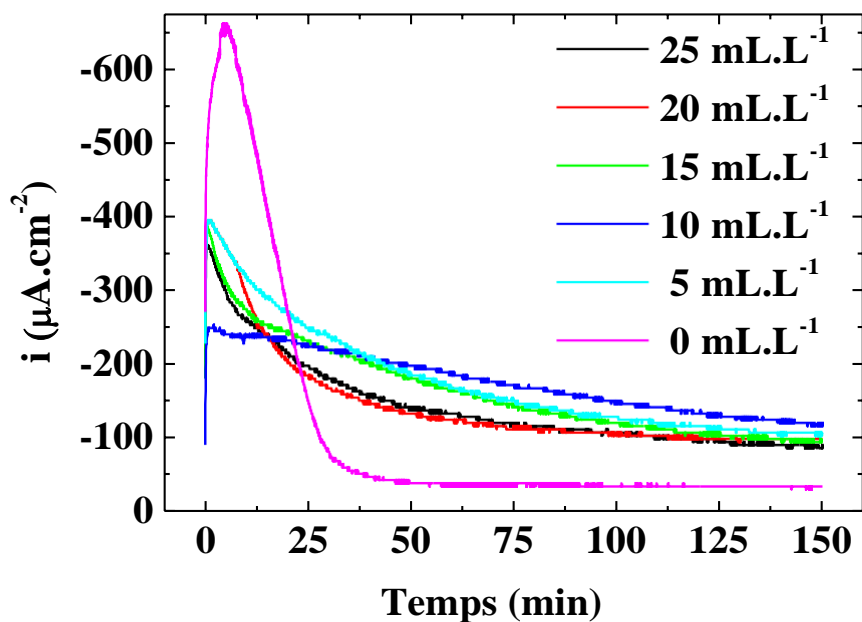


Figure III.25: Courbes chronoampérométriques relatives à l'effet de l'extrait de la racine du grenadier (R) sur la cinétique de précipitation du  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau de Bejaia.

L'extrait de la racine du grenadier agit, à son tour, par effet de seuil et la concentration efficace est de 10 mL.L<sup>-1</sup> quel que soit la nature de l'eau traitée. Les valeurs de  $i_{res}$  enregistrées sont du même ordre de grandeur, ce qui signifie que R possède le même effet inhibiteur pour les deux milieux électrolytiques avec une légère amélioration pour l'eau de Bejaia (Tableau III.10).

Tableau III.10 : Valeurs des densités de courant résiduelles en fonction de la concentration de l'extrait de la racine du grenadier dans les différentes eaux.

$C_{inhib} (mL.L^{-1})$		0	25	20	15	10	5
$i_{res} (\mu A.cm^{-2})$	Eau CCP	-51	-67	-86	-100	-116	-75
	Eau de Bejaia	-37	-84	-97	-95	-120	-105

III.6.3.2.Caractérisation du dépôt formé :

De la même manière que celle effectuée pour les deux premiers extraits, le suivi des valeurs de  $C_{HF}$  a été déterminé en fonction de  $1/\omega$  pour l'électrode de platine plongée dans l'eau calco-carboniquement pure et dans l'eau de Bejaia en présence de différentes teneurs en extrait de la racine du grenadier. Les résultats sont représentés sur les figure III.26 et III.27.

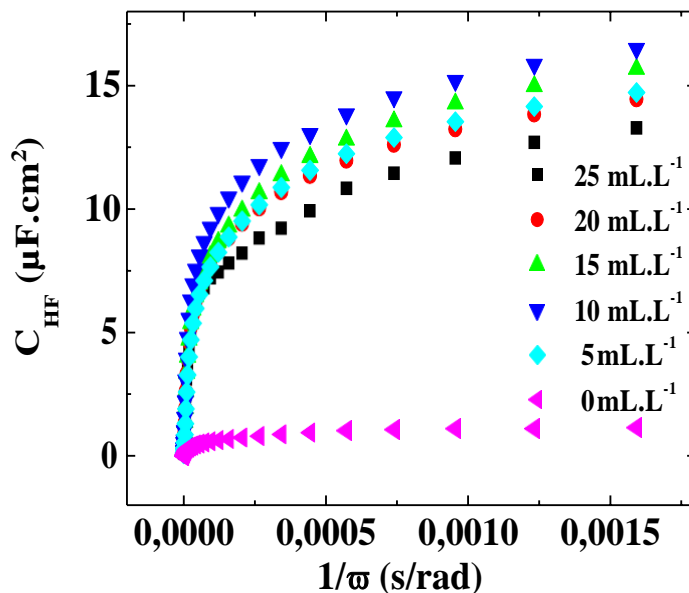


Figure III.26: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP avec différentes concentrations en extrait de la racine du grenadier.

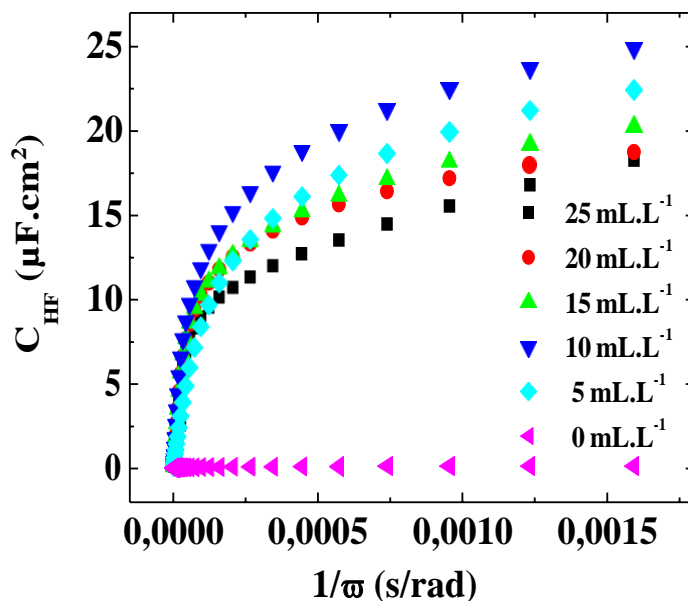


Figure III.27: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans l'eau de Bejaia avec différentes concentrations en extrait de la racine du grenadier.

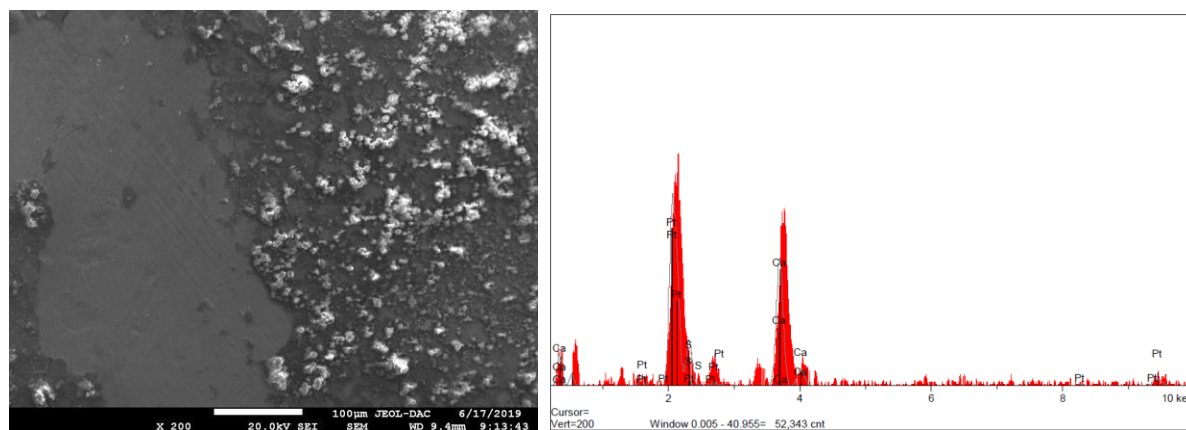
Cette étude montre que la concentration optimale obtenue est égale à 10 mL.L<sup>-1</sup> pour les deux eaux. L'ajout d'une concentration plus faible présente un moindre effet inhibiteur. En faisant la comparaison de l'efficacité de l'extrait pour les deux milieux, nous remarquons que les valeurs de C<sub>HF</sub> sont très proches, donc efficacité similaire avec une légère amélioration pour l'eau de Bejaia, ce qui est en parfaite concordance avec les résultats CA (Tableau III.11).

Tableau III.11 : Valeurs de capacités hautes fréquences en fonction de la concentration de l'extrait de la racine du grenadier dans les différentes eaux.

$C_{inhib} (mL.L^{-1})$		0	25	20	15	10	5
$C_{HF}$ ( $\mu F.cm^2$ )	Eau CCP	1.14	9.55	11.01	11.63	12.97	11.32
	Eau de Bejaia	0.13	11.11	14.29	14.47	18.02	15.71

Pour mieux confirmer l'effet inhibiteur de l'extrait de la racine du grenadier sur la vitesse de formation du tartre, l'échantillon traité en présence de la concentration efficace incorporé dans l'eau calco-carboniquement pure a été analysé par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire EDX. Les résultats sont présentés sur la figure III.28.

La vue globale de l'échantillon laisse apparaître une surface à moitié recouverte par un dépôt qui est à priori un film recouvrant une partie cristalline. Le spectre EDX montre la présence de pics de calcium et d'oxygène, principaux constituants du carbonate de calcium. Néanmoins, cette analyse n'est pas suffisante pour déceler la nature du film car la majorité des éléments constituant la racine du grenadier sont un empilement de carbone et d'oxygène qui forment les groupements hydroxyles et carboxyliques et ces éléments légers n'apparaissent pas généralement dans les spectres EDX.



**Figure III.28 :** Image MEB et spectre EDX du dépôt de carbonate de calcium formé en présence de  $10 \text{ mL.L}^{-1}$  d'extrait de la racine du grenadier mélangé à l'eau CCP.

### III.7. Etude de la stabilité des inhibiteurs à hautes températures :

Afin de prévoir la stabilité des trois extraits à hautes températures, des mesures de chronoampérométrie et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées sur l'électrode de platine plongée dans l'eau CCP en absence et en présence de la concentration efficace de chaque extrait. Une gamme de température comprise entre 20 et 60°C est balayée.

#### III.7.1. En absence d'inhibiteurs :

##### III.7.1.1. Analyses chronoampérométriques :

L'analyse de courbes chronoampérométriques de la figure III.29 montre que le courant cathodique diminue brusquement dès les premiers instants de polarisation de l'électrode de platine, ce qui signifie que le tartre se forme plus rapidement et la surface est moins accessible à l'oxygène. L'élévation de la température engendre donc une accélération de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium. Dans la littérature [14], il est mentionné que la valeur du produit de solubilité du  $\text{CaCO}_3$  diminue pour les températures élevées. Par exemple, le  $K_S$  de

la calcite est de  $10^{-8.48}$  à 25°C et passe à  $10^{-8.66}$  à 50°C. Contrairement à la plupart des composés peu solubles, la croissance cristalline de  $\text{CaCO}_3$  serait accélérée à température élevée, ce qui permettrait une formation plus rapide des dépôts. D’ailleurs, les très faibles valeurs des densités de courant résiduelles enregistrées à différentes températures confirment le blocage rapide de l’électrode dès 30°C (Tableau III.12).

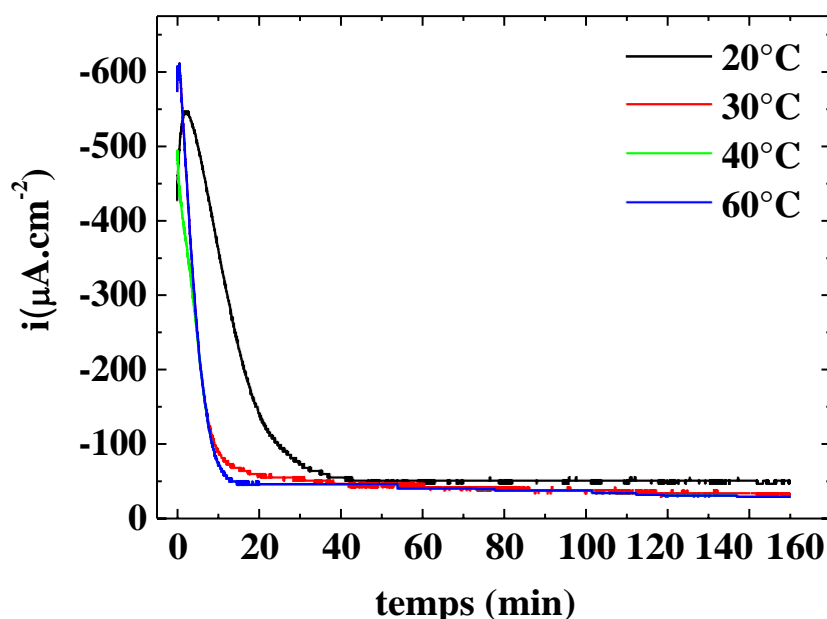


Figure III.29: Courbes chronoampérométriques relatives à l’électrode de platine plongée dans une eau CCP traitée à différentes températures.

Tableau III.12 : Valeurs des densités de courant résiduelles enregistrées sur le platine plongé dans une eau CCP traitée à différentes températures.

Températures (°C)		20	30	40	60
$i_{res}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Eau CCP	-51	-30	-30	-30

III.7.1.2.Caractérisation du dépôt formé :

L’exploitation des tracés de la figure III.30 (Tableau III.13) révèle des valeurs infiniment petites de capacités hautes fréquences avec l’augmentation de la température, ce qui signifie que ce facteur accélère clairement la précipitation du carbonate de calcium.

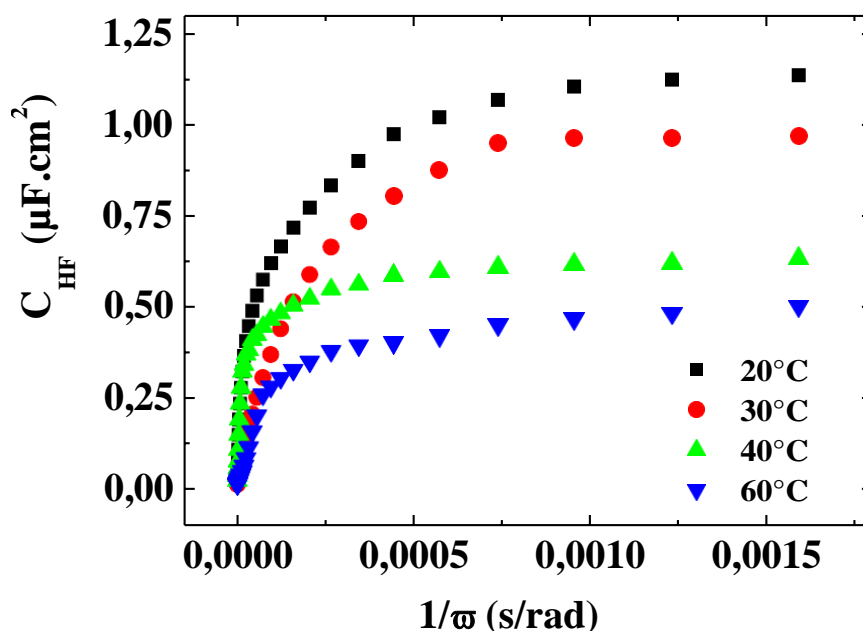


Figure III.30 : Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP à différentes températures.

Tableau III.13 : Valeurs des capacités hautes fréquences enregistrées sur le platine plongé dans une eau CCP traitée à différentes températures.

Températures (°C)		20	30	40	60
$C_{HF}$ ( $\mu F.cm^2$ )	Eau CCP	1.14	0.94	0.59	0.36

III.7.2. En présence d'inhibiteurs :

III.7.2.1. Analyses chronoampérométriques :

La stabilité des trois extraits du grenadier (Feuilles, écorce du fruit, racines) a été testé vis-à-vis de la température en prenant la concentration optimale de chaque inhibiteur (10 mL.L<sup>-1</sup> de F, 5 mL.L<sup>-1</sup> de EF et 10 mL.L<sup>-1</sup> de R). Le tartifuge est incorporé dans l'eau CCP à 30°C et l'électrode de platine est polarisé à un potentiel de -1 V/ECS (Figures III.31, III.32 et III.33).



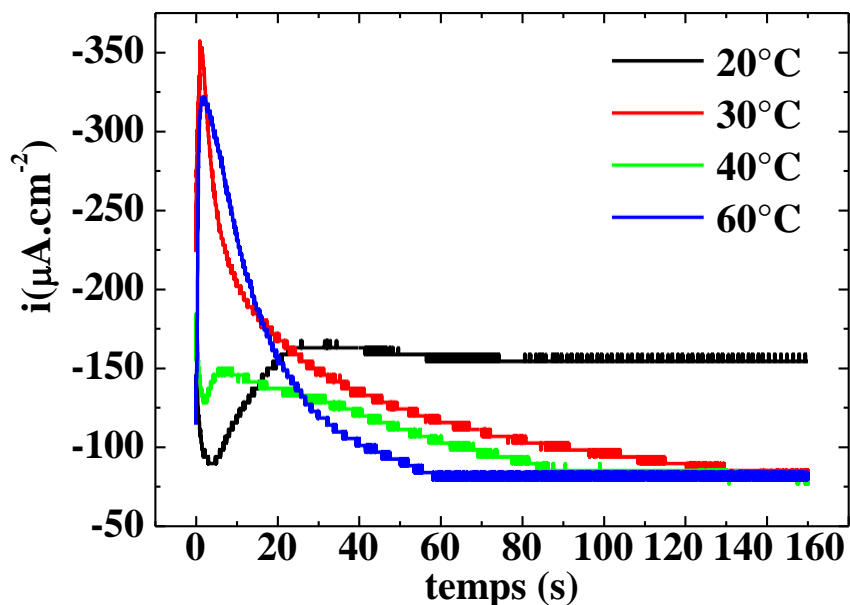


Figure III.31: Courbes chronoampérométriques relatives à l'électrode de platine plongée dans une eau CCP contenant la concentration efficace en extrait de feuilles du grenadier traitée à différentes températures.

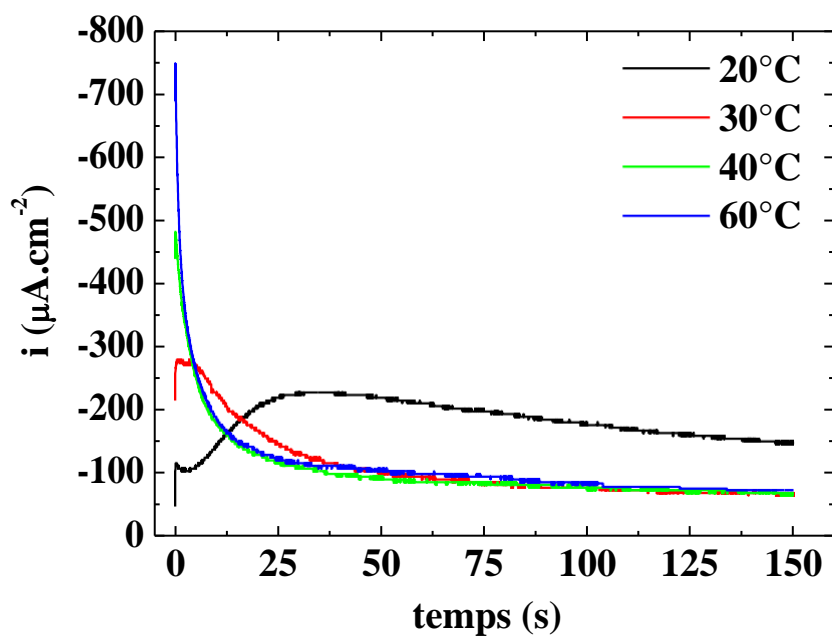


Figure III.32: Courbes chronoampérométriques relatives à l'électrode de platine plongée dans une eau CCP contenant la concentration efficace en extrait d'écorce du fruit du grenadier traitée à différentes températures.

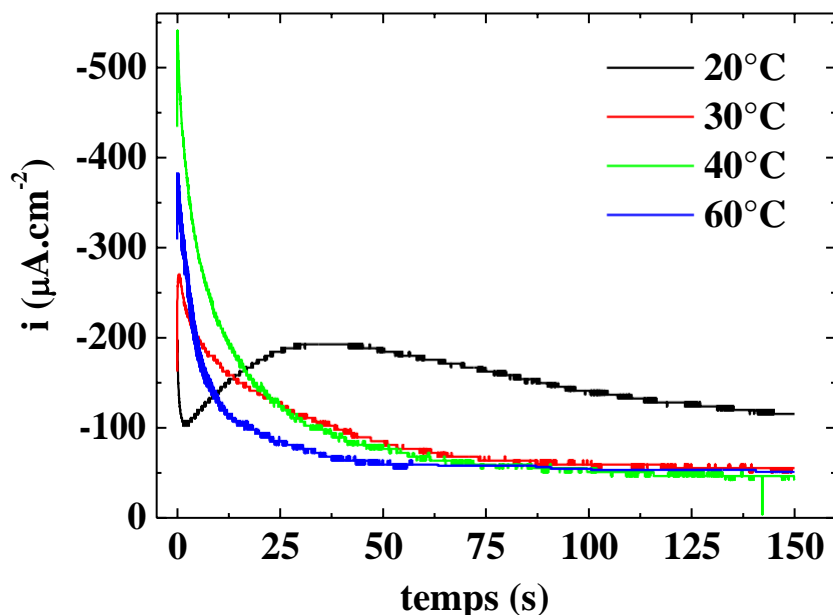


Figure III.33: Courbes chronoampérométriques relatives à l'électrode de platine plongée dans une eau CCP contenant la concentration efficace en extrait de racines du grenadier traitée à différentes températures.

Les densités de courant diminuent de plus en plus vite en passant de 30, 40 à 60°C pour atteindre des valeurs de densités de courant résiduelles presque similaires et du même ordre de grandeur. Même si  $i_{res}$  enregistré pour des températures supérieures à 30°C est plus faible que celle à 20°C, néanmoins ces valeurs sont plus élevées que celles observées en absence d'inhibiteurs dans le cas de l'extrait de feuilles et d'écorce du fruit du grenadier (Tableau III.14). Quant à l'extrait aqueux de la racine du grenadier, il perd son efficacité dès 30°C.

Tableau III.14 : Valeurs des densités de courant résiduelles enregistrées sur le platine plongé dans une eau CCP contenant la concentration efficace de chaque inhibiteur traité à différentes températures.

Températures (°C)		20	30	40	30
$i_{res}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	Sans inhibiteur	-51	-30	-30	-30
	Extrait de feuilles	-152	-86	-83	-80
	Extrait d'écorce du fruit	-147	-73	-73	-73
	Extrait de racines	-116	-56	-45	-40

## III.7.2.2. Caractérisation du dépôt formé :

Pour une meilleure évaluation de l'effet de la température sur la stabilité des inhibiteurs, nous avons estimé le taux de recouvrement de l'électrode par mesure de la capacité haute fréquence et l'exploitation des figures III.34, III.35 et III.36 donnant les valeurs de  $C_{HF}$  à différentes températures est regroupée dans le tableau III.15.

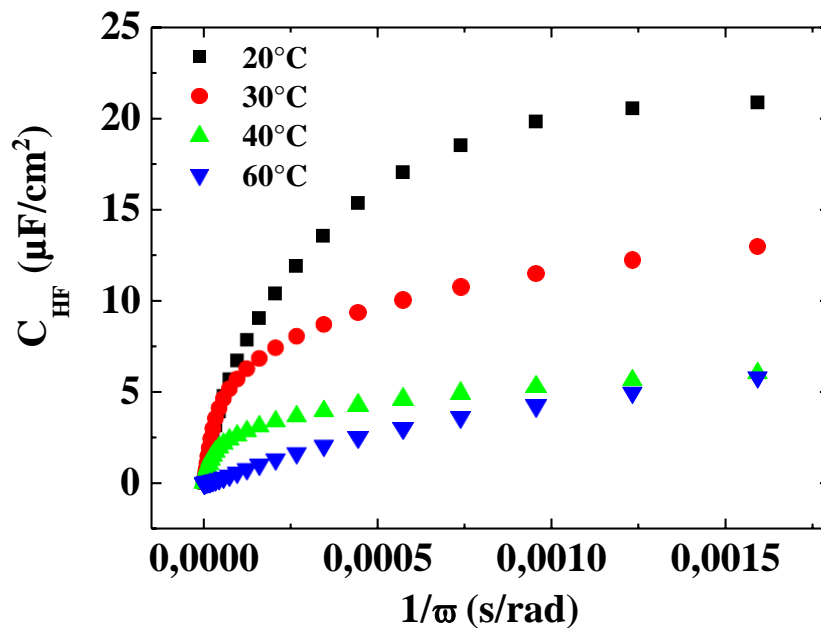


Figure III.34: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP contenant la concentration efficace en extrait de feuilles du grenadier traitée à différentes températures.

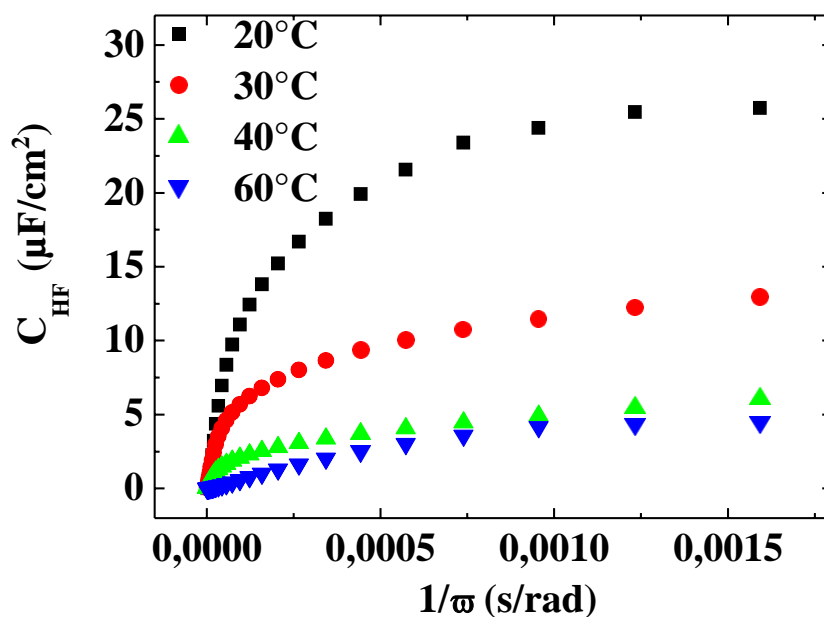


Figure III.35: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP contenant la concentration efficace en extrait d'écorce du fruit du grenadier traitée à différentes températures.

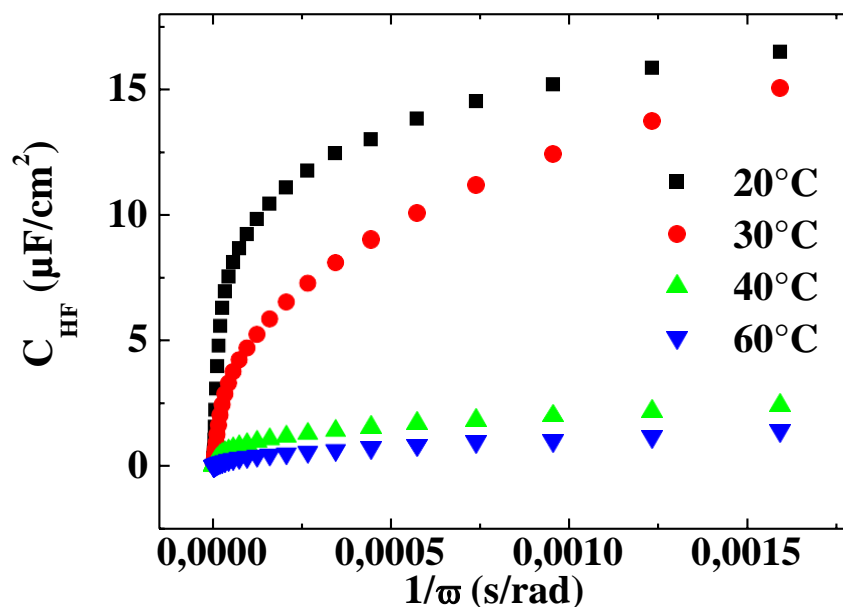


Figure III.36: Suivi des capacités hautes fréquences de l'électrode de platine plongée dans une eau CCP contenant la concentration efficace en extrait de racines du grenadier traitée à différentes températures.

Les valeurs de  $C_{HF}$  déterminées aux fréquences infinies diminuent en fonction de l'augmentation de la température pour tous les extraits du grenadier, ce qui signifie un taux de recouvrement plus important par le tartre et donc une efficacité moindre de l'inhibiteur.

*Tableau III.15 : Valeurs des capacités hautes fréquences enregistrées sur le platine plongé dans une eau CCP contenant la concentration efficace de chaque inhibiteur traité à différentes températures.*

<b>Températures (°C)</b>		<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>30</b>
<b><math>i_{res}</math> (<math>\mu A.cm^{-2}</math>)</b>	<b>Sans inhibiteur</b>	<b>1.14</b>	<b>0.94</b>	<b>0.59</b>	<b>0.36</b>
	<b>Extrait de feuilles</b>	<b>18.83</b>	<b>7.76</b>	<b>3.54</b>	<b>1.61</b>
	<b>Extrait d'écorce du fruit</b>	<b>24.13</b>	<b>8.19</b>	<b>2.5</b>	<b>2.48</b>
	<b>Extrait de racines</b>	<b>12.97</b>	<b>8.01</b>	<b>1.07</b>	<b>0.4</b>

## Références bibliographiques

### Références bibliographiques

[1] **S. Touzain**; « Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens formés en présence d'écoulements: application à la protection cathodique en milieu marin »; Thèse de doctorat; Université de la Rochelle ; France (1996).

[2]: **Deslouis C., Festy D., Gil O., Touzain S. et Tribollet B**;«Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques:1-Deposits of CaCO<sub>3</sub> without Mg(OH)<sub>2</sub>». Electrochimica Acta 43:1891-1901,(1998).

[3]: **Deslouis C., Festy D., Gil O., Maillot V., Touzain S.et Tribollet B**; « Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-Deposit of Mg(OH)<sub>2</sub> without CaCO<sub>3</sub>». Electrochimica Acta 45:1837-1845, (2000).

[4]: **C.Barchiche, C.Deslouis, O.Gil, P.Refait, B.Tribollet**; « Characterization of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature; Electrochimica Acta»; 49 2833-2839, (2004).

[5]: **A. Khalil** ; « Méthodologie d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de d'efficacité des produits antitartre», Thèse de doctorat, université de Paris VI, (1994).

[6]: **R. Jaouhari**; « Etude de l'entartrage électrochimique et du traitement magnétique des eaux »; Thèse de doctorat, Université de Mohamed V.Maroc, (2000).

[7]: **C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune**; «Study of calcium carbonate scale by electrochemical impedance spectroscopie», Electrochimica Acta.vol 42 1207-1218, (1997).

[8]: **E. P. Lansky, R. A. Newman**; « Punicagranatum (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer». Journal of ethnopharmacology. N°109. Pages 177-206, (2007).

[9]: **F. J. Cazin**; « Traité pratique et raisonné des plantes médicinales indigènes et acclimatées», Editions de l'envol. 1868. 1189 pages. Pages 497-501.

[10]: **B. Ziani, L. Haddadi**; « Etude comparative de l'effet de deux inhibiteurs (vert et commercial) sur la précipitation du carbonate de calcium »; Mémoire de Master, Université A-Mira de Bejaïa, (2014).

### *Conclusion générale*

L'entartrage est un phénomène qui se produit sur n'importe quelle surface. Pour pouvoir étudier sa cinétique et son fonctionnement, il est nécessaire de le provoquer d'une manière artificielle. Parmi les méthodes existantes, la voie électrochimique permet d'obtenir un entartrage rapide et accéléré et permet aussi d'estimer l'efficacité des inhibiteurs.

Le travail de ce mémoire s'est essentiellement penché, en premier lieu, sur l'évaluation du pouvoir entartrant d'une eau dite calco-carboniquement pure de dureté 30°F contenant que les ions calcium et hydrogénocarbonates et celle de l'eau du réseau de distribution de la Wilaya de Bejaia qui possède un titre hydrotimétrique de 53°F et qui est chargée en ions. Pour se faire, des conditions opératoires ont été optimisées au préalable pour réunir les paramètres adéquats à la formation de dépôts d'une manière accélérée. Ces paramètres sont le potentiel imposé qui sera utilisé pour la polarisation cathodique, la vitesse de rotation de l'électrode et la dureté de l'eau.

L'inhibition chimique des dépôts de tartre par l'utilisation d'inhibiteurs verts a constitué un grand volet de ce travail. Trois extraits aqueux du grenadier (Feuillages, Ecorce du fruit et Racines) ont été testés vis-à-vis de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium et leur stabilité a été évaluée à hautes températures.

Les dépôts formés par chronoampérométrie sur une électrode de platine ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire EDX. Les poudres d'extraits du grenadier ont été analysées par spectrométrie Infrarouge (IR).

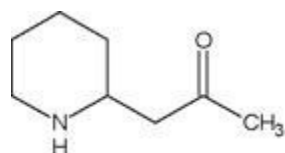
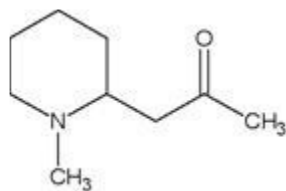
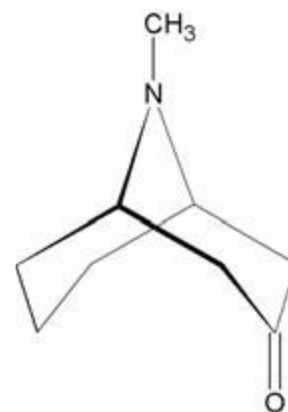
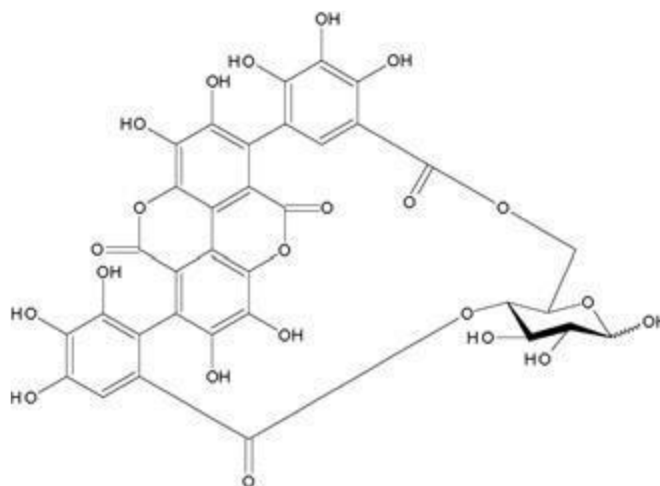
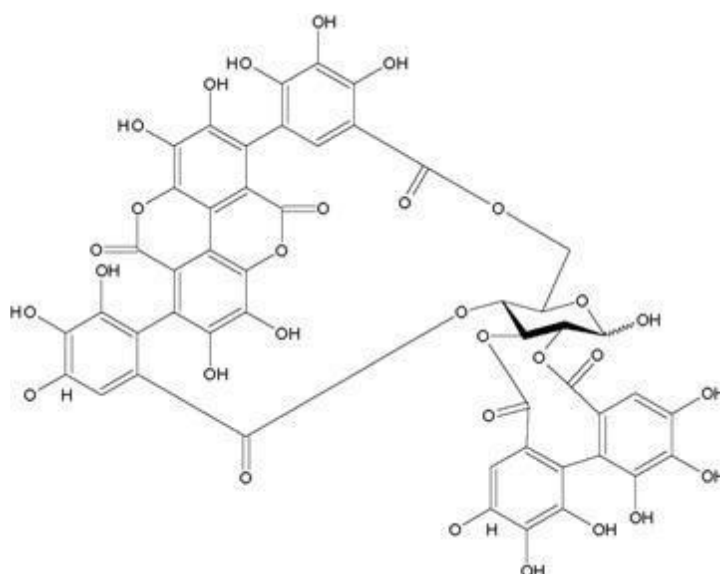
Les principaux résultats obtenus dans ce travail sont les suivants :

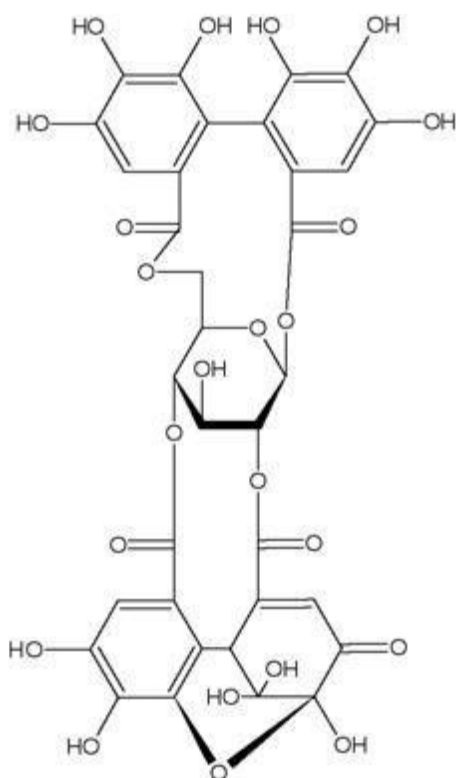
- ✓ L'analyse des poudres de feuilles, d'écorce de fruit et de racine du grenadier par FTIR a révélé que ces trois extraits sont riches en groupement hydroxyles et carboxyles, qui sont les principaux composants des flavones, des alcaloïdes, des tanins et des acides carboxyliques.
- ✓ Le suivi de l'évolution des courbes de polarisation par voltamétrie linéaire a permis de situer le palier de réduction de l'oxygène dissous entre -0,7 et -1,2 V/ECS, ce qui a justifié notre choix de prendre -1 V/ECS comme potentiel à imposer pour la formation

de tartre par chronoampérométrie. Le tracé de l'évolution du courant limite de diffusion en fonction de  $\Omega^{1/2}$  a permis de retenir la valeur de la vitesse de rotation de l'électrode de platine de 500 tr/mn car celle-ci permet d'assurer un flux suffisant d'oxygène vers l'électrode.

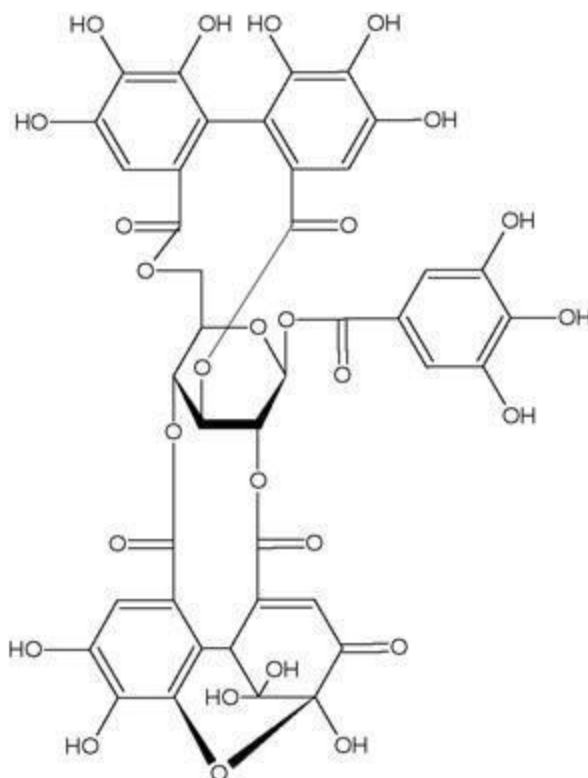
- ✓ Le titre hydrotimétrique (TH) est directement proportionnel à la vitesse de précipitation du tartre. Il conditionne les quantités d'ions carbonates et calcium présents en solution et de ce fait, conduit à des dépôts plus compacts et une cinétique de dépôt plus rapide à dureté élevée.
- ✓ En absence d'inhibiteur, l'eau calco-carboniquement pure et l'eau de Bejaia présente un caractère entartrant très élevé. Les valeurs de densités de courant résiduelles et de capacités hautes fréquences le confirment clairement. La surface de l'électrode de platine est quasiment recouverte de dépôt de tartre compacts et bloquants en fin d'électrodéposition.
- ✓ L'incorporation des trois extraits aqueux du grenadier donne des résultats satisfaisants dans l'inhibition du phénomène de l'entartrage. En effet, les valeurs de  $i_{res}$  et  $C_{HF}$  sont plus élevées que celles enregistrées en absence d'inhibiteurs. Les résultats d'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) laissent apparaître des surfaces d'électrode à moitié recouverte par un dépôt dont la composition reste à confirmer. Les trois extraits testés (Feuillages F, Ecorce de Fruit EF et Racines R) agissent par effet de seuil et leurs concentrations efficaces : 10 mL .L<sup>-1</sup> pour F et R et 5 mL .L<sup>-1</sup> pour EF.
- ✓ La stabilité des extraits du grenadier a été étudiée en faisant varier la température de 20 à 60°C en prenant juste la concentration efficace de chaque inhibiteur. En absence d'inhibiteur, le tartre se dépose plus rapidement et les dépôts formés sont plus bloquants. Parallèlement, l'incorporation de la teneur optimale de l'extrait et l'augmentation de température fait diminuer leur efficacité sans la perdre totalement, excepté pour l'extrait aqueux de la racine du grenadier qui est inefficace dès 30°C.



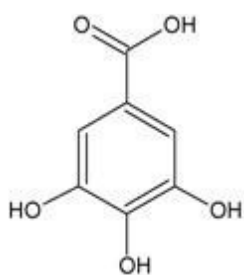
Annexe*Pelletiérine**Méthylpelletiérine**Pseudopelletiérine**Punicaline**Punicalagine*



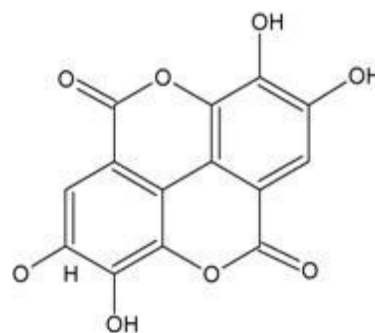
*Granatine A*



*Granatine B*



*Acide gallique*



*Acide ellagique*

***Annexe : Formules développées des composants des différents parties de l'arbre du grenadier.***

## Résumé

Les extraits du grenadier (Feuillages, écorce du fruit et racines) sont une source importante de composés bioactifs. Ces parties du grenadier sont riches en substances antimicrobiennes et antioxydantes qui protègent le fruit des prédateurs et des agressions du rayonnement solaire.

Le but de ce travail est de tester ces extraits noté « F, EF et R respectivement » en tant qu'inhibiteurs verts de la cinétique de précipitation du tartre dans un milieu synthétique contenant que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  et dans l'eau de Bejaia. Le carbonate de calcium a été précipité électrochimiquement d'une manière accélérée en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous (-1 V/ECS) à une électrode de platine de surface  $0,071 \text{ cm}^2$ . Des méthodes électrochimiques (chronoampérométrie CA et spectroscopie d'impédance électrochimique SIE) et d'analyses de surface (microscopie électronique à balayage MEB couplée à l'analyse élémentaire EDX et spectroscopie infrarouge FTIR) ont été utilisés.

Les résultats préliminaires de densités de courant résiduelles et de capacités hautes fréquences rendent compte de l'effet inhibiteur appréciable de ces extraits du grenadier à  $20^\circ\text{C}$ . En augmentant la température, ces inhibiteurs perdent un peu de leurs efficacités mais restent néanmoins meilleurs par rapport au cas d'absence de tartrifuge.

**Mots clés :** Extraits du Grenadier, entartrage, carbonate de calcium, inhibiteur vert, environnement.

## Abstract

Extracts of pomegranate (foliage, fruit bark and roots) are an important source of bioactive compounds. These parts of pomegranate are rich in antimicrobial and antioxidant substances that protect the fruit from predators and aggression from solar radiation. The aim of this work is to test these extracts noted "F, EF and R respectively" as green inhibitors of the scale precipitation kinetics in a synthetic medium containing only  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions and in Bejaia water. Calcium carbonate was precipitated electrochemically in an accelerated manner by imposing the dissolved oxygen reduction potential (-1 V / SCE) on a  $0,071 \text{ cm}^2$  surface platinum electrode. Electrochemical methods (chronoamperometry CA and electrochemical impedance spectroscopy SIE) and surface analysis (SEM scanning electron microscopy coupled with EDX elemental analysis and FTIR infrared spectroscopy) were used.

The preliminary results of residual current densities and high frequency capacitances account for the appreciable inhibitory effect of these pomegranate extracts at  $20^\circ\text{C}$ . By increasing the temperature, these inhibitors lose some of their efficiencies but remain nevertheless better compared to the case of absence of tartrifuge.

**Keys words:** Extracts of pomegranate, scaling, calcium carbonate, green inhibitor, environment.