

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

## ***MÉMOIRE DE FIN DE CYCLE***

En vue de l'obtention du diplôme de Master en

***Génie chimique***

### **Thème**

**Étude cinétique du phénomène de la précipitation du CaCO<sub>3</sub> par dégazage de CO<sub>2</sub> de l'eau. Effet des inhibiteurs verts.**

### **Présenté par:**

M<sup>elle</sup> YAHIAOUI Celia

Soutenu le 4 juillet 2019

Devant le jury composé de :

**Mr S. BEY**

Maître de conférences

Président

**Mme H. MAKHLOUFI**

Professeur

Examinateuse

**Mr R. KETRANE**

Maître de conférences

Encadreur

**2018-2019**



# Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu, notre créateur de m'avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.

**Mr. Ketrane Rachid**

Je suis très honoré de vous avoir comme encadreur de mon mémoire.

Je vous remercie pour la gentillesse et la spontanéité avec lesquelles vous avez bien voulu diriger ce travail. J'ai le grand plaisir de travailler sous votre direction, et j'ai trouvé auprès de vous le conseiller et le guide qui m'a reçu en toute circonstance avec sympathie, sourire et bienveillance.

Votre compétence professionnelle incontestable ainsi que vos qualités humaines vous valent l'admiration et le respect de tous

Vous êtes et vous seraient pour moi l'exemple de rigueur et de droiture dans l'exercice de la profession.

Veuillez, cher encadreur trouvé dans ce modeste travail l'expression de ma haute considération, de ma sincère reconnaissance et de mon profond respect.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mr S. BEY, professeur à l'université A. Mira de Bejaia, d'avoir accepté de présider le jury ainsi qu'à Mme H. MAKHLOUFI d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Que Mr S. OUVHNIA, professeur au département de physique de l'université de BEJAIA, trouve ici l'expression de ma parfaite reconnaissance pour les analyses DRX effectuées au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier Mr Y. MAZOUZ, chef département Energie-Utilités du complexe agro-alimentaire de CÉVITAL d'avoir mis à notre disposition, la pompe à filtration et les micro-filtres.

Je remercie Mme W. RABHI pour son précieux aide

Je tiens à remercier la technicienne du labo Mme L. HIBER, qui a mis à ma disposition tous les moyens possibles.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les gens qui m'ont aidé de loin ou de près.



# Dédicaces

*A mes chers parents :*

*Sources de ma joie, secrets de ma force, vous serez toujours mon modèle à suivre*

*Papa, dans ta détermination, ta force et ton honnêteté.*

*Mama, dans ta bonté, ta patience et ton dévouement pour nous.*

*Merci pour tous vos sacrifices pour que vos enfants grandissent et prospèrent.*

*Merci de trimer sans relâche, malgré les péripéties de vie au bien être de vos enfants.*

*Merci d'être tous simplement mes parents, c'est à vous que je dois cette réussite et je suis fière de vous l'offrir. Aucun ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, votre joie et votre gaieté me comblient de bonheur.*

*Puisse Dieu, le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.*

*A mes sœurs : LISA et IMENE*

*En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Je vous souhaite une vie pleine de bonheur et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, santé et de réussite.*

*A mon frère, le bijou de la famille : KOSSAILA*

*Je te souhaite un avenir plein de joie, bonheur, la réussite dans ta vie. Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.*

*A mes chers ami (e)*

*Je ne peux pas trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des frères, sœurs et des amis sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé, de bonheur et de réussite.*

## *Liste des abréviations*

### **Symboles latins**

$\int Ca^{2+}$	: Activité ionique du calcium.
$\int HCO_3^-$	: Activité ionique des hydrogénocarbonates.
<b>CA</b>	: Chronoampérométrie.
<b>CEG</b>	: Chronoéléctrogravimétrie.
<b>CCP</b>	: CalcoCarbonique Pure.
<b>I<sub>res</sub></b>	: Courant résiduel.
<b>DRX</b>	: Diffraction des Rayons X.
<b>°C</b>	: Degré Celsius.
<b>I<sub>FO</sub></b>	: Extrait des feuilles d'olivier.
<b>I<sub>FF</sub></b>	: Extrait des feuilles de figuier.
<b>EDTA</b>	: éthylène diamine tétra acétique.
<b>°f</b>	: Degré français.
<b>LCGE</b>	: Laboratoire de Chimie et de Génie de l'Environnement
<b>MEB</b>	: Microscopie électronique à balayage
<b>PCR</b>	: Précipitation Contrôlée Rapide
<b>SEM</b>	: Microscopie électronique à balayage.
<b>NUT</b>	: Néphélémétric Turbidity Unit
<b>OMS</b>	: Organisation mondiale de la santé
<b>OL</b>	: Olea europaea L.
<b>ppm</b>	: Partie par million
<b>K<sub>s'</sub></b>	: Produit de solubilité
<b>PVC</b>	: Polychlorure de vinyle
<b>PE</b>	: Polyéthylène
<b>P<sub>CO<sub>2</sub></sub></b>	: Pression du dioxyde de carbone
<b>SIE</b>	: Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>FTIR</b>	: Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier.
<b>IR</b>	: Spectroscopie Infrarouge.
<b>TA</b>	: Titre Alcalimétrique
<b>TAC</b>	: Titre Alcalimétrique Complet
<b>TH</b>	: Titre Hydrométrique
<b>T<sub>Ca</sub></b>	: Titre hydrométrique calcique
<b>T<sub>Mg</sub></b>	: Titre hydrométrique magnésien
<b>T<sub>Ca</sub></b>	: Titre calcique.

### Symboles Grecs

- $\pi$  : Produit de solubilité de la variété de carbonate de calcium.  
 $\beta$  : Coefficient de sursaturation.  
 $\mu$  : Force ionique.

### Indices

- c : critique.  
g : germination.

## Liste des figures

---

**Figure A.II.1.** Diagramme général illustrant le concept de sursaturation.

**Figure A.II.2.** Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH.

$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 10^{-3} \text{ M}$ .

**Figure A.II.3.** Concept de la germination.

**Figure A.II.4.** Illustration schématique des étapes de formation de tartre.

**Figure A.II.5.** Photos des dépôts de tartre de carbonate de calcium dans la canalisation métallique (a) et non métallique (b).

**Figure A.II.6.** Variation des produits de solubilité des différentes formes du carbonate de calcium en fonction de la température.

**Figure A.II.7.** Différents faciès des variétés cristallographiques du carbonate de calcium.

---

**Figure A.III.1.** Représentation schématique de l'appellation traditionnelle des différents groupes contenant un atome de carbone.

**Figure A.III.2.** Echange dans le système calco-carbonique.

**Figure A.III.3.** Domaines thermodynamiques des entartrages.

---

**Figure A.IV.1.** Courbe type de la chronoampérométrie (CA).

**Figure A.IV.2.** Courbe type de la méthode de pH critique.

**Figure A.IV.3.** Exemple de courbe de titrage expérimentale utilisant la méthode de pH critique.

---

**Figure A.V.1.** Les structures de type d'espèces d'inhibiteur de dépôts déployés dans un traitement de compression.

---

**Figure B.1.** Schéma du dispositif expérimental de la technique du pH critique.

**Figure B.2.** Photo du dispositif expérimental de la technique du pH critique.

**Figure B.3.** Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai.

**Figure B.4.** Schéma du dispositif expérimental de la technique (LCGE).

**Figure B.5.** Photo du dispositif expérimental de la technique de Dégazage contrôlé.

**Figure B.6.** Schéma de la cellule de travail.

**Figure B.7.** Olivier.

**Figure B.8.** Structure de l'oleeuropéine.

**Figure B.9.** Structure de la lutéoline.

**Figure B.10.** Structure de deux alcools phénoliques : l'hydroxytyrosol et le tyrosol.

**Figure B.11.** Structure de deux acides phénoliques : l'acide vanillique et l'acide caféïque.

**Figure B.12.** Feuilles et poudre d'extrait de feuilles d'olivier.

**Figure B.13.** Montage expérimental de l'extraction à reflux dans l'eau.

**Figure B.14.** Filtration sous vide du mélange d'extrait de feuilles d'olivier.

**Figure B.15.** Figuier.

**Figure B.16.** Lutéoline.

**Figure B.17.** Feuilles et poudre de l'extrait de feuilles de figuier.

**Figure B.18.** Montage expérimental de l'extraction à reflux dans l'eau.

**Figure B.19.** Filtration sous vide du mélange d'extrait de feuilles de figuier.

**Figure B.20.** Coupe transversale d'une feuille d'Aloés.

**Figure B.21.** Structure chimique de la cellulose.

**Figure B.22.** Structure chimique de l'acide hyaluronique.

**Figure B.23.** Chitosane.

**Figure B.24.** Aloe Vera.

**Figure B.25.** Diffractomètre à rayons X de type Rigaku (MiniFlex).

**Figure B.26.** Spectromètre IR à transformé de fourrier (CARY).

.....

**Figure C.1.** Evolution du pH en fonction du temps d'une eau CCP à 30°F et à 30°C.

**Figure C.2.** Evolution du pH en fonction du temps d'une eau CCP à 35°F et à 30°C.

**Figure C.3.** Evolution du pH en fonction du temps d'une eau CCP à 40°F et à 30°C.

**Figure C.4.** Evolution du pH en fonction du temps d'une eau CCP à 50°F et à 30°C.

**Figure C.5.** Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C.

**Figure C.6.** Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C.

**Figure C.7.** Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C.

**Figure C.8.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures.

**Figure C.9.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 35°F et à différentes températures.

**Figure C.10.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures.

**Figure C.11.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures.

**Figure C.12.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à 30°C.

**Figure C.13.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°F et à 30°C.

**Figure C.14.** Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C.

- Figure C.15.** Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C.
- Figure C.16.** Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C.
- Figure C.17.** Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C.
- Figure C.18.** Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C.
- Figure C.19.** Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C.
- Figure C.20.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à différentes température.
- Figure C.21.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°F et à différentes température.
- Figure C.22.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à différentes température.
- Figure C.23.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à différentes température.
- Figure C.24.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à différentes température.
- Figure C.25.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 50°F et à différentes température.
- Figure C.26.** Diffractomètre de l'échantillon récupéré pour une eau CCP de 30°F à 50°C.
- Figure C.27.** Diffractomètre de l'échantillon récupéré pour une eau CCP de 40°F à 50°C.
- Figure C.28.** Diffractomètre de l'échantillon récupéré pour une eau CCP de 50°F à 30°C.
- Figure C.29.** Analyse DRX des dépôts de carbonate de calcium pour les trois échantillons.
- Figure C.30.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°F à 30°C en présence d'inhibiteur F.O.
- Figure C.31.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°F à 40°C en présence d'inhibiteur F.O.
- Figure C.32.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°F à 50°C en présence d'inhibiteur F.O.
- Figure C.33.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°F à 30°C en présence de d'inhibiteur F.F.
- Figure C.34.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°F à 40°C en présence d'inhibiteur F.F.
- Figure C.35.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°F à 50°C en présence d'inhibiteur F.F.
- Figure C.36.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°F à 30°C en présence d'inhibiteur A.V.
- Figure C.37.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°F à 30°C en présence d'inhibiteur A.V.
- Figure C.38.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 30°F à 30°C en présence d'inhibiteur F.O.

**Figure C.39.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP de 30°f à 30°C en présence d'inhibiteur F.O.

**Figure C.40.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 30°f à 40°C en présence d'inhibiteur F.O.

**Figure C.41.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 30°f à 40°C en présence d'inhibiteur F.O.

**Figure C.42.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 30°f à 50°C en présence d'inhibiteur F.O.

**Figure C.43.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 30°f à 50°C en présence d'inhibiteur F.O.

**Figure C.44.** Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C en présence de 10ml d'inhibiteur.

**Figure C.45.** Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C en présence de 10ml d'inhibiteur.

**Figure C.46.** Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C en présence de 10ml d'inhibiteur.

**Figure C.47.** Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C en présence de 10ml d'inhibiteur.

**Figure C.48.** Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C en présence de 10ml d'inhibiteur.

**Figure C.49.** Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C en présence de 10ml d'inhibiteur.

**Figure C.50.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes température.

**Figure C.51.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°f en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes température.

**Figure C.52.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes température.

**Figure C.53.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 40°f en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes température.

**Figure C.54.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes température.

**Figure C.55.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 50°f en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes température.

**Figure C.56.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°C en présence de 5 ml et à différentes duretés.

**Figure C.57.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°C en présence de 5 ml et à différentes duretés.

**Figure C.58.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°C en présence de 10 ml et à différentes duretés.

**Figure C.59.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 40°C en présence de 10 ml et à différentes duretés.

**Figure C.60.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°C en présence de 20 ml et à différentes duretés.

**Figure C.61.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 50°C en présence de 20 ml et à différentes duretés.

**Figure C.62.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°C en présence de 10 ml d'I<sub>FF</sub>.

**Figure C.63.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 40°C en présence de 10 ml d'I<sub>FF</sub>.

**Figure C.64.** Comparaison des valeurs du pH, en présence d'inhibiteur à différents volumes.

**Figure C.65.** Comparaison des valeurs du pH critique, en présence de 10ml d'inhibiteurs à différents duretés.

**Figure C.66.** Spectre FTIR de la poudre des feuilles d'olivier.

**Figure C.67.** Spectre FTIR de la poudre des feuilles de figuier.

**Figure C.68.** Spectre FTIR du gel d'Aloe Vera.

## Liste des tableaux

.....

**Tableau A.I.1.** Les principaux éléments présents dans l'eau

**Tableau A.I.2.** Classification des éléments rencontrés dans l'eau

**Tableau A.I.3.** Teneur des différents éléments en fonction de l'alcalinité

**Tableau A.I.4.** Classement des eaux selon le TH

**Tableau A.I.5.** Correspondance entre différentes unités

**Tableau A.I.6.** Normes algériennes du ministre des ressources en eau (depuis 22 mars 2011)

.....

**Tableau A.II.1.** Solubilité des différentes variétés anhydres du carbonate de calcium

**Tableau A.II.2.** Variation de la solubilité de CO<sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la température

**Tableau A.II.3.** Principales propriétés du carbonate de calcium

.....

**Tableau A.III.1.** Estimation des coefficients de sursaturation  $\beta$

.....

**Tableau A.V.1.** Les facteurs majeurs influençant le dosage d'inhibiteurs

**Tableau A.V.2.** Formules développées des principaux inhibiteurs de dépôt

.....

**Tableau C.1.** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés, avec la méthode du pH critique

**Tableau C.2.** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés sur PE, avec la méthode LCGE

**Tableau C.3.** Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 30°C

**Tableau C.4.** Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 40°C

**Tableau C.5.** Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 50°C

**Tableau C.6.** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la concentration de l'I<sub>FO</sub> et de la température sur la cinétique de l'entartrage pour une eau CCP à 35°F, par la méthode du pH critique

**Tableau C.7.** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la concentration de l' $I_{FF}$  et de la température sur la cinétique de l'entartrage pour une eau CCP à 35°f, par la méthode du pH critique

**Tableau C.8.** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la concentration de l' $I_{FO}$  et de la température sur la cinétique de l'entartrage pour une eau CCP à 30°f sur PE, avec la méthode LCGE

**Tableau C.9.** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés et pour 10ml d' $I_{FO}$  sur PE.

**Tableau C.10.** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la dureté sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes températures et pour différents volumes d' $I_{FF}$  sur PE.

**Tableau C.11.** Détermination des bandes caractéristiques de différents groupements fonctionnels de la poudre de feuilles d'olivier par FTIR.

**Tableau C.12.** Détermination des bandes caractéristiques de différents groupements fonctionnels de la poudre de feuilles de figuier par FTIR.

**Tableau C.13.** Détermination des bandes caractéristiques de différents groupements fonctionnels du gel d'Aloe Vera par FTIR.

# **Sommaire**

## Sommaire

**Introduction.....1**

### **Partie A : Rappels théoriques et analyse bibliographique**

#### **Chapitre A.I : Généralités sur les eaux naturelles**

<b>A.I.1. Définition de l'eau .....</b>	<b>3</b>
<b>A.I.2. Sources naturelles de l'eau .....</b>	<b>3</b>
<b>A.1.2.1. Eaux souterraines .....</b>	<b>3</b>
<b>A.1.2.2. Eaux de surface .....</b>	<b>4</b>
<b>A.1.2.3 Eaux de mer et eaux saumâtre .....</b>	<b>4</b>
<b>A.I.3. Composition des eaux naturelles .....</b>	<b>4</b>
<b>A.I.3.1. Eléments minéraux .....</b>	<b>4</b>
<b>A.I.3.2. Impuretés .....</b>	<b>4</b>
<b>A.I.3.3. Gaz dissous dans l'eau.....</b>	<b>5</b>
<b>A.I.4. Paramètres caractéristiques de la qualité des eaux .....</b>	<b>6</b>
<b>A.I.4.1. Propriétés organoleptiques .....</b>	<b>6</b>
<b>A.I.4.2. Propriétés physico-chimiques .....</b>	<b>7</b>
<b>A.I.5. Eaux potables .....</b>	<b>9</b>
<b>A.I.5.1. Normes de potabilité.....</b>	<b>9</b>
<b>A.I.5.2. Dureté de l'eau potable .....</b>	<b>10</b>

#### **Chapitre A.II : Phénomène d'entartrage**

<b>A.II. Généralités sur le phénomène d'entartrage .....</b>	<b>12</b>
<b>A.II.1. Définition de l'entartrage .....</b>	<b>12</b>
<b>A.II.2. Causes de l'entartrage .....</b>	<b>12</b>
<b>A.II.2.1. Causes d'ordre thermodynamique .....</b>	<b>12</b>
<b>A.II.2.2. Causes d'ordre cinétique .....</b>	<b>12</b>
<b>A.II.3. Conséquences de l'entartrage .....</b>	<b>13</b>
<b>A.II.4. Généralité sur la cristallisation du carbonate de calcium .....</b>	<b>13</b>
<b>A.II.4.1. Solubilité .....</b>	<b>13</b>
<b>A.II.4.1.1. Solubilité du carbonate de calcium dans l'eau .....</b>	<b>14</b>
<b>A.II.4.2. Phases de formation du carbonate de calcium .....</b>	<b>15</b>

---

<b>A.II.4.2.1. Germination .....</b>	<b>16</b>
<b>A.II.4.2.2. Croissance cristalline .....</b>	<b>19</b>
<b>A.II.5. Carbonate de calcium .....</b>	<b>21</b>
<b>A.II.5.1. Origine de l'ion <math>\text{Ca}^{2+}</math>, élément constitutif de <math>\text{CaCO}_3</math> .....</b>	<b>22</b>
<b>A.II.6. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium .....</b>	<b>22</b>
<b>A.II.6.1. Polymorphisme du carbonate de calcium .....</b>	<b>22</b>
<b>A.II.6.1.1 Formes anhydres .....</b>	<b>23</b>
<b>A.II.6.1.2. Formes hydratées .....</b>	<b>23</b>
<b>A.II.7. Paramètres influençant le phénomène d'entartrage .....</b>	<b>25</b>

### Chapitre A.III : Système calcocarbonique

<b>A.III.1. Distribution de <math>\text{CO}_2</math> dans l'eau .....</b>	<b>29</b>
<b>A.III.2. Principe du système calcocarbonique .....</b>	<b>30</b>
<b>A.III.3. Equilibre calcocarbonique .....</b>	<b>31</b>

### Chapitre A.IV : Méthode d'évaluation du pouvoir entartrant

<b>A.IV.1. Méthodes électrochimiques .....</b>	<b>35</b>
<b>A.IV.1.1. Chronoampérométrie (CA) .....</b>	<b>35</b>
<b>A.IV.1.2. Chronoélectrogravimétrie (CEG) .....</b>	<b>36</b>
<b>A.IV.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....</b>	<b>36</b>
<b>A.IV.1.4. Voltampérométrie .....</b>	<b>36</b>
<b>A.IV.2. Méthode non électrochimique .....</b>	<b>37</b>
<b>A.IV.2.1. Méthode du pH critique .....</b>	<b>37</b>
<b>A.IV.2.2. Méthode LCGE .....</b>	<b>38</b>
<b>A.IV.2.3. Méthode à évaporation .....</b>	<b>39</b>
<b>A.IV.2.4. Méthode de précipitation contrôlée rapide(PCR) .....</b>	<b>39</b>
<b>A.IV.2.5. Méthode de la double décomposition .....</b>	<b>40</b>
<b>A.IV.2.6. Méthode d'entartrage sur polymère .....</b>	<b>40</b>
<b>A.IV.2.7. Méthode de tubes en continu .....</b>	<b>40</b>
<b>A.IV.3. Méthode thermique .....</b>	<b>40</b>

## Chapitre A.V : Inhibition du phénomène d'entartrage

<b>A.V.1. Inhibition de l'entartrage et inhibiteurs .....</b>	<b>41</b>
<b>A.V.1.1. Mécanismes d'inhibition de l'entartrage .....</b>	<b>41</b>
<b>A.V.1.2. Inhibiteur d'entartrage .....</b>	<b>43</b>
<b>A.V.1.2.1. Propriétés des inhibiteurs de dépôts .....</b>	<b>43</b>
<b>A.V.1.2.2. Facteurs influençant les performances des inhibiteurs .....</b>	<b>44</b>
<b>A.V.1.2.2.1. Effet de la température sur les inhibiteurs .....</b>	<b>45</b>
<b>A.V.1.2.3. Classification des inhibiteurs .....</b>	<b>45</b>
<b>A.V.1.2.3.1. Polyphosphates inorganiques .....</b>	<b>46</b>
<b>A.V.1.2.3.2. Polyphosphonates ou phosphonates organiques .....</b>	<b>47</b>
<b>A.V.1.2.3.3. Polycarboxylates .....</b>	<b>47</b>
<b>A.V.1.2.3.4. L'acide éthylène diamine tétra acétique(EDTA) .....</b>	<b>48</b>
<b>A.V.1.2.3.5. Inhibiteurs polymériques .....</b>	<b>49</b>
<b>A.V.1.2.3.6. Amine grasse filmantes .....</b>	<b>50</b>
<b>A.V.1.2.3.7. Inhibiteurs verts .....</b>	<b>50</b>
<b>A.V.2. Synthèse bibliographique des travaux effectués .....</b>	<b>51</b>

## Partie B : Mise en œuvre expérimentale

<b>B.I. Méthode du pH critique .....</b>	<b>60</b>
<b>B.I.1. Description du dispositif expérimental .....</b>	<b>60</b>
<b>B.I.1.1. pH-mètre avec sonde de température .....</b>	<b>61</b>
<b>B.I.1.2. Bain-marie .....</b>	<b>61</b>
<b>B.I.1.3. Seringue .....</b>	<b>61</b>
<b>B.I.2. Préparation de la solution de NaOH à 0,01M .....</b>	<b>61</b>
<b>B.I.3. Procédures expérimentales .....</b>	<b>61</b>
<b>B.II. Méthode LCGE .....</b>	<b>62</b>
<b>B.II.1. Déroulement d'un essai .....</b>	<b>62</b>
<b>B.II.2. Description du dispositif expérimental .....</b>	<b>63</b>
<b>B.II.2.1. Cellule de travail .....</b>	<b>64</b>
<b>B.II.2.2. Bain thermostaté .....</b>	<b>65</b>
<b>B.II.2.3. Thermostat .....</b>	<b>65</b>
<b>B.II.2.4. Compresseur d'air .....</b>	<b>65</b>
<b>B.II.2.5. Débitmètre à gaz .....</b>	<b>65</b>

---

<b>B.II.2.6. Divisculeur .....</b>	<b>65</b>
<b>B.II.2.7. pH-mètre avec sonde de température .....</b>	<b>66</b>
<b>B.II.2.8. Micropipette .....</b>	<b>66</b>
<b>B.II.3. Produit chimique .....</b>	<b>66</b>
<b>B.II.3.1. Solution de l'EDTA à 0,001M .....</b>	<b>66</b>
<b>B.II.3.2. Indicateur coloré (Net) .....</b>	<b>66</b>
<b>B.II.4. Conditions opératoires .....</b>	<b>66</b>
<b>B.II.5. Procédures expérimentales .....</b>	<b>67</b>
<b>B.IV. Préparation des inhibiteurs .....</b>	<b>67</b>
<b>B.IV.1. Olivier .....</b>	<b>68</b>
<b>B.IV.1.1. Classe botanique .....</b>	<b>68</b>
<b>B.IV.1.2. Composition chimique des feuilles d'oliviers .....</b>	<b>69</b>
<b>B.IV.1.3. Préparation de l'extrait de feuilles d'olivier .....</b>	<b>70</b>
<b>B.IV.2. Figuier .....</b>	<b>72</b>
<b>B.IV.2.1. Position systématique .....</b>	<b>72</b>
<b>B.IV.2.2. Feuilles .....</b>	<b>73</b>
<b>B.IV.2.3. Extrait de feuilles de figue .....</b>	<b>73</b>
<b>B.IV.2.4. Préparation de l'extrait de feuilles de figue .....</b>	<b>73</b>
<b>B.IV.3. Aloe Vera .....</b>	<b>75</b>
<b>B.IV.3.1. Classification évolutive .....</b>	<b>75</b>
<b>B.IV.3.2. Feuilles d'Aloe vera .....</b>	<b>76</b>
<b>B.IV.3.3. Composition chimique du gel d'Aloe Vera .....</b>	<b>76</b>
<b>B.IV.3.4. Caractères organoleptique du gel .....</b>	<b>76</b>
<b>B.IV.3.5. Polysaccharides .....</b>	<b>77</b>
<b>B.IV.3.5.1. Classification des polysaccharides .....</b>	<b>77</b>
<b>B.IV.3.6. Préparation du gel d'Aloe vera .....</b>	<b>78</b>
<b>B.V. Méthodes d'analyse .....</b>	<b>78</b>
<b>B.V.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....</b>	<b>78</b>
<b>B.V.1.2. Principe .....</b>	<b>79</b>
<b>B.V.1.3. Appareillage .....</b>	<b>79</b>
<b>B.V.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>79</b>
<b>B.V.2.1. Principe .....</b>	<b>79</b>
<b>B.V.2.2. Appareillage .....</b>	<b>79</b>
<b>B.V.2.3. Les conditions d'analyses .....</b>	<b>80</b>

## Partie C : Résultats et discussion

<b>C.I. Précipitation du tartre dans l'eau CCP en absence d'inhibiteur .....</b>	<b>81</b>
<b>C.I.1. Méthode du pH critique .....</b>	<b>81</b>
<b>C.I.1.1. Effet de la dureté de l'eau.....</b>	<b>84</b>
<b>C.I.1.2. Effet de la température .....</b>	<b>87</b>
<b>C.I.2. Méthode LCGE .....</b>	<b>91</b>
<b>C.I.2.1. Effet de la dureté de l'eau .....</b>	<b>91</b>
<b>C.I.2.2. Effet de la température .....</b>	<b>98</b>
<b>C.I.3. Evaluation des masses déposées de tartre .....</b>	<b>103</b>
<b>C.I.3.1. Caractérisation des dépôts par diffraction aux rayons X(DRX) .....</b>	<b>105</b>
<b>C.II. Optimisation de la concentration en inhibiteurs .....</b>	<b>108</b>
<b>C.II.1. Méthode du pH critique .....</b>	<b>108</b>
<b>C.II.1.1. Effet de l'inhibiteur <math>I_{FO}</math> .....</b>	<b>108</b>
<b>C.II.1.1.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur ajouté à 35°F et 30°C .....</b>	<b>108</b>
<b>C.II.1.2. Effet de l'inhibiteur <math>I_{FF}</math> .....</b>	<b>112</b>
<b>C.II.1.2.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur ajouté à 35°F et 30°C .....</b>	<b>112</b>
<b>C.II.1.3. Effet de l'inhibiteur <math>I_{AV}</math> .....</b>	<b>118</b>
<b>C.II.1.3.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur ajouté à 35°F et 30°C .....</b>	<b>118</b>
<b>C.II.2. Méthode LCGE .....</b>	<b>120</b>
<b>C.II.2.1. Effet de l'inhibiteur <math>I_{FO}</math> .....</b>	<b>120</b>
<b>C.II.2.1.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur ajouté à 30°F et 30°C .....</b>	<b>120</b>
<b>C.II.2.1.2. Effet de la température sur l'efficacité d'<math>I_{FO}</math> ajoutés pour une eau CCP à 30°F et à différentes températures .....</b>	<b>121</b>
<b>C.II.2.1.3. Effet de l'inhibiteur à concentration optimale .....</b>	<b>125</b>
<b>C.II.2.1.3.1. Effet de la dureté .....</b>	<b>125</b>
<b>C.II.2.1.3.2. Effet de la température .....</b>	<b>130</b>
<b>C.II.2.2. Effet de l'inhibiteur <math>I_{FF}</math> .....</b>	<b>136</b>
<b>C.II.2.2.1. Effet de la dureté .....</b>	<b>136</b>
<b>C.II.3. Comparaison entre les deux inhibiteurs (<math>I_{FO}</math> et <math>I_{FF}</math>) .....</b>	<b>145</b>
<b>C.II.3.1. Pour la méthode du pH critique .....</b>	<b>145</b>
<b>C.II.3.2 Pour la méthode LCGE .....</b>	<b>146</b>
<b>C.II.4. Caractérisation de poudre des feuilles d'olivier par FTIR .....</b>	<b>147</b>
<b>C.II.5. Caractérisation des feuilles de figuier par FTIR .....</b>	<b>148</b>
<b>C.II.6. Caractérisation du gel d'Aloe Vera par FTIR .....</b>	<b>149</b>

<b>Conclusion générale .....</b>	<b>151</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>153</b>
<b>Annexe</b>	

# **Introduction**

## Introduction

L'Algérie a investi des milliards de dollars dans la construction de barrages, l'installation de stations de traitement d'eau potable et de dessalement d'eau de mer. L'objectif initial était de couvrir les besoins quantitatifs des populations ; les résultats sont extrêmement positifs et louables. Malheureusement l'investissement sur la maîtrise de la qualité de ces eaux reste insignifiant; en effet la préservation de l'outil de production, du réseau de distribution (entartrage, corrosion, bio fouling,...), des stations de dessalement (colmatage, rendement, coût du m<sup>3</sup>...), de la santé des populations, et les impacts sanitaires, industriels, domestiques...de ces eaux méritent une plus grande attention. Outre l'indispensable outil analytique, un effort particulier doit être axé sur les recherches scientifiques et technologiques dans ce domaine de la maîtrise des ressources en eau et de leurs infrastructures, coûteuses et sophistiquées [1].

La dureté de l'eau au contact des parois des canalisations favorise les conditions de formation de revêtements mécaniquement résistants, très adhérents et quelques fois très durs qu'on appelle **tartre** et cela constitue le principal problème des eaux en Algérie [2]. Ce tartre est composé principalement de carbonate de calcium qui se trouve sous divers variétés allotropiques avec divers impuretés telles que les oxydes, les hydroxydes, les silicates, etc [2].

Ces dépôts de tartre indésirable entraînent souvent de nombreux problèmes techniques et économiques tels qu'une obstruction totale ou partielle des conduites entraînent une diminution du débit ; transfert de chaleur réduit car le précipité de carbonate de calcium est 15 à 30 fois moins conducteur que l'acier, arrêt de vannes et colmatage de filtres, etc [3].

Si les méfaits de l'entartrage sont bien connus depuis longtemps, les mécanismes de sa formation demeurent assez flous. La complexité des conditions de précipitation du tartre est la conséquence d'une propriété du système calcocarbonique CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>, qui présente un intérêt tant pratique que théorique. La formation de tartre est un phénomène qui met un temps long à se manifester. Dans la plupart des cas, il résulte d'un changement dans la composition ionique, le pH, la pression et la température de la saumure [2,3].

Depuis longtemps, des méthodes de prévention ont été recherchées soit en agissant sur les causes, soit sur les conséquences. L'un des moyens chimiques de prévenir l'entartrage consiste à ajouter dans l'eau à traiter, certains inhibiteurs réagissant par « effet de seuil » [4].

Les inhibiteurs classiques les plus utilisés sont à base de phosphonates. Cependant, l'utilisation de tels composés génère une modification du cycle biologique [3,4]. Ils ne sont plus autorisés dans le traitement des eaux de distribution destinées à la consommation humaine [4].

L'objectif du présent travail est l'étude de la cinétique d'entartrage et l'influence de deux paramètres à savoir la dureté, et la température, sur la précipitation du carbonate de calcium. Nous nous sommes intéressés également à l'inhibition du phénomène d'entartrage par la mise en essais de trois inhibiteurs verts à base d'extrait végétaux.

La première partie (Partie A), est consacrée à la synthèse bibliographique et à l'approche théorique du problème d'entartrage, est subdivisée en cinq chapitres :

- Chapitre A.I : Généralité sur les eaux naturelles ;
- Chapitre A.II : Phénomène d'entartrage ;
- Chapitre A.III : Equilibre calcocarbonique ;
- Chapitre A.IV : Méthode d'évaluation du pouvoir entartrant ;
- Chapitre A.V : Inhibition du phénomène d'entartrage.

La second partie (Partie B), traite la technique expérimentale utilisée et la description des deux montages réalisés afin d'étudier le phénomène d'entartrage par la méthode de dégazage contrôlé LCGE, et du pH critique.

Enfin, dans la dernière partie de ce mémoire (Partie C), sont présentés et englobés l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leurs discussion et le mémoire se termine par une conclusion générale avec proposition d'un certain nombre de points à développer en perspective.

# **Partie A :**

## **Rappels théoriques et**

## **analyse bibliographique**

## Chapitre A.I : Généralités sur les eaux naturelles

### A.I.1. Définition de l'eau

L'eau désigné sous le nom de « solvant universel », de formule chimique  $H_2O$ , est une molécule qui résulte de l'union d'un atome d'oxygène chargées négativement avec 2 atomes d'hydrogène chargées positivement. La structure moléculaire de l'eau est donc bipolaire. Ce phénomène provoque un assemblage des molécules : l'hydrogène de l'une attirant l'oxygène de l'autre. Les liens entre les molécules qui résultent de cette force attractive sont appelés « liaisons hydrogène » [1].

L'eau est la substance minérale la plus répandue à la surface du globe. On peut la trouver sous trois formes (vapeur, solide, liquide). Elle constitue l'hydrosphère. Son volume est estimé à  $1385.10^6 \text{ km}^3$ , dont environ 97.4 % dans les océans ,2 % sous forme de glace et 0.6 % seulement constituant les eaux douces continentales [2].

### A.I.2. Sources naturelles de l'eau

Les réserves disponibles d'eaux naturelles sont constituées des eaux souterraines (infiltration, nappes), des eaux de surface stagnantes (lacs, retenus de barrages) ou en écoulement (rivières, fleuves) et des eaux de mer [2].

Pour satisfaire les besoins, en particulier pour la production d'eau potable, l'homme à recours essentiellement aux ressources d'eau douces (eaux souterraine et eau de surface), l'eau de mer s'avérant difficilement conduisant à des coûts de production très onéreux [3].

#### A.1.2.1. Eaux souterraines [2]

Les eaux souterraines sont des eaux soit qui imprègnent la totalité de la couche géologique considérée (terrains poreux tels que sables, alluvions), soit qui s'établissent seulement dans des fissures ou fractures de roches compactes : c'est le cas des roches éruptives ou métamorphiques et des terrains calcaires.

Les eaux souterraines ont une bonne pureté bactériologique, une faible turbidité, une température et une composition chimique constante (l'absence presque générale d'oxygène provoquant la présence d'éléments réduits indésirables).

Elles sont synonymes « d'eaux propres » répondant naturellement aux normes de potabilité. Ces eaux sont en effet moins sensibles aux pollutions accidentelles.

Néanmoins elles doivent être traitées avant distribution toutes les fois que la concentration d'un ou plusieurs de ces éléments dépasse la valeur autorisée par les règlements en vigueur.

### A.I.2.2. Eaux de surface [2]

Les eaux de surface sont des eaux qui circulent ou bien qui sont stockées à la surface des continents. Elles ont pour origine, soit des nappes souterraines dont l'émergence constitue une source, soit les eaux de ruissellement. Elles peuvent se trouver stockées en réserves naturelles (lacs) ou artificielles (retenue de barrages), caractériser par une surface d'échange eau-atmosphère quasiment immobile, avec une profondeur qui peut être importante.

Les eaux de surface sont rarement potables sans aucun traitement. Elles sont plus ou moins polluées par divers rejets d'origine urbaine, industrielle, agricole et pollution bactériologique d'origines humaine et animale.

### A.I.2.3 Eaux de mer et eaux saumâtre

Les eaux de mer sont une source d'eau brute qu'on utilise que lorsqu'il n'y a pas moyen de s'approvisionner en eau douce. Ces eaux caractérisées par une grande salinité, de symbole S et définie comme étant la masse totale des sels dissous par kilogramme d'eau de mer (varie de 33000 à 37000 mg.L<sup>-1</sup>), elles sont dénommées aussi « eaux saumâtres ». Ce qui rend l'utilisation de ces eaux difficile, notamment leur coût très élevé pour leur traitement [3,4].

## A.I.3. Composition des eaux naturelles

### A.I.3.1. Éléments minéraux

Elles contiennent plusieurs éléments chimiques, anions et cations qui sont décrit sur le tableau suivant :

**Tableau A.I.1. Les principaux éléments présents dans l'eau [2].**

Cations	Anions
Calcium Ca <sup>2+</sup>	Sulfates SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Magnésium Mg <sup>2+</sup>	Nitrates NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Sodium Na <sup>+</sup>	Nitrites NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Potassium K <sup>+</sup>	Chlorures Cl <sup>-</sup>
Ammonium NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Carbonate CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

### A.I.3.2. Impuretés

Tout corps dans un milieu aquatique qui ne soit pas H<sub>2</sub>O est un produit de contamination ou une impureté. Un élément de contamination est considéré comme agent de pollution dès l'instant où sa concentration atteint un niveau nuisible pour la vie aquatique ou la santé publique, dans le cas où l'eau est destinée à être bue [1].

Les éléments présents peuvent se présenter soit à l'état solide, liquide ou vapeur en ayant un caractère minéral ou organique parfois toxique, et à des dimensions très variables [3].

Ces éléments rencontrés dans l'eau sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau A.I.2. Classification des éléments rencontrés dans l'eau [3].**

État ou forme des éléments dans l'eau	Nature des éléments
Matières en suspension	Sables, argiles, boues diverses. Roches en débris, matières organiques, minérale et végétales. Débris divers insolubles.
Matières en émulsion	Matière organiques colloïdales. Huiles minérale, goudrons, suies, pétrole, argiles colloïdales.
Matière organique solubilisées	Tourbes, déchets végétaux, matières azotées. Produit de synthèse organique soluble, etc.
Sels minéraux	Carbonates, Bicarbonates, Sulfates, Chlorures, Nitrates, etc. } de calcium magnésium sodium potassium ammonium, etc.
Gaz	Oxygène, azote, gaz carbonique, ammoniac, parmi les principaux.
Organismes vivants d'origine végétale, animale, bactérienne et virale	Plancton, algues, champignons, vers, larves d'insectes, autres larves, bactéries, amibes, virus, etc.

### A.I.3.3. Gaz dissous dans l'eau

L'eau peut contenir en solution des gaz de toutes sortes. Il y a une importante distinction à faire entre l' $O_2$ ,  $N_2$  et le  $CO_2$ . Les deux premiers ne s'ionisent pas dans l'eau. Or que pour le  $CO_2$  forme de l'acide carbonique ionisable dans l'eau, de sorte que seule la partie non ionisée peut exercer une pression gazeuse. À un pH inférieur à 4,5, la totalité du  $CO_2$  dissous est présente dans l'eau sous forme de gaz ; à un pH supérieur à environ 8,5 la totalité est ionisée. Il ya d'autre gaz courant qui s'ionisent dans l'eau, tels sont  $H_2S$ , HCN et  $NH_3$ .

La teneur de gaz dans l'eau est directement proportionnelle à la pression partielle exercée par ce gaz dans l'espace de vapeur qui se situe au-dessus de l'interface eau-gaz. C'est ce qu'on

appelle la loi de Henry. Une autre considération importante de la solubilité des gaz est la loi Dalton qui établit que la pression totale exercée par un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles de chaque gaz. La température constitue un facteur important de la solubilité d'un gaz. La solubilité diminue au fur et à mesure que la température augmente. Ceci est dû au fait que l'augmentation de température fait croître la pression de vapeur d'eau elle-même ; ainsi les molécules d'eau qui se dégagent de la surface liquide-gaz repoussent les autres molécules de gaz [1].

#### A.I.4. Paramètres caractéristiques de la qualité des eaux

##### A.I.4.1. Propriétés organoleptiques

Ces caractères sont ceux qui sont immédiatement observés et appréciés par le consommateur d'une eau de distribution publique [3].

- **Turbidité**

La turbidité de l'eau est due à la présence de matériaux solides en suspension qui réduisent sa transparence. Elle peut également être provoquée par la présence d'algues, de plancton, de matière organique et plein d'autres substances comme le zinc, le fer, le manganèse et le sable, résultant du processus naturel d'érosion ou de rejets domestiques et industriels [5].

- **Couleur**

La couleur de l'eau provient le plus souvent de matières organiques dissoutes ou colloïdales, comme par exemple les substances humiques, les tanins mais également les métaux comme le fer et le manganèse ainsi que les résidus industriels fortement colorés. Elle est mesurée par comparaison à une solution de référence (platine-cobalt) dont l'unité de concentration exprimée en mg. L<sup>-1</sup> est aussi appelée degré Hazen [2,5].

- **Goût et l'odeur**

La flaveur est le terme utilisé pour décrire la sensation ressentie dans la bouche lors de l'absorption de nourriture ou d'un liquide. Beaucoup d'efforts ont été déployés pour comprendre le phénomène des goûts et des odeurs dans l'eau potable. Ces recherches ont notamment porté sur les microorganismes causant les goûts et les odeurs, les molécules responsables et le lien de causalité entre la présence du microorganisme et les goûts et les odeurs produits [6].

### A.I.4.2. Propriétés physico-chimiques

- **Température**

La température dépend de l'augmentation de la consommation d'eau, de la fluoruration, de la solubilité et de l'ionisation des substances coagulantes, du changement du pH, de la désinfection, etc [5].

- **pH**

Le terme pH est la concentration d'ions hydrogène dans une solution. La valeur du pH allant de 0 à 14. En dessous de 7 l'eau est considérée comme acide et au-dessus de 7 comme alcaline. L'eau au pH de 7 est neutre. Il existe plusieurs dispositifs sur le marché de la détermination du pH. Ils sont appelés potentiomètres ou colorimètre [5].

- **Salinité**

La salinité totale d'une eau correspond à la somme des cations et des anions présents exprimée en mg. L<sup>-1</sup> [2].

- **Alcalinité**

L'alcalinité d'une eau correspond à sa capacité à réagir avec les ions hydrogène (H<sup>+</sup>) qui est due à la présence des ions hydrogénocarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), carbonate (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) et hydroxyde (OH<sup>-</sup>) [7].

**Tableau A.I.3. Teneur des différents éléments en fonction de l'alcalinité [8].**

Valeur respectives des TA et TAC en (°f)					
Formes ioniques	TA=0	TA<TAC/2	TA=TAC/2	TA>TAC/2	TA=TAC
OH <sup>-</sup>	0	0	0	2TA-TAC	TAC
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	2TA	TAC	2(TAC-TA)	0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TAC	TAC-2TA	0	0	0

- **Titre alcalimétrique (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC)**

Parmi les éléments fondamentaux (les bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), carbonates (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et hydroxydes (OH<sup>-</sup>) traduisent directement l'alcalinité d'une eau. Cette alcalinité se décompose en deux parties [8] :

-Le titre alcalimétrique simple (TA) : c'est la teneur en ions hydroxyde et en ions carbonates.

$$TA = [OH^-] + [CO_3^{2-}]$$

-Le titre alcalimétrique complet (TAC) : qui définit les teneurs en hydroxyde, carbonates et bicarbonates.

$$\text{TAC} = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

- **Titre hydrotométrique (TH)**

La dureté totale ou titre hydrotométrique TH correspond aux sels de calcium et de magnésium dissous dans l'eau, sous forme de cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . La dissolution résulte principalement de l'infiltration des eaux de surface à travers les formations rocheuses calcaires et dolomitiques. Cette dissolution est accrue par la présence dans l'eau de gaz carbonique  $\text{CO}_2$ , provenant de l'atmosphère et des couches superficielles du sol [1, 7, 8].

La dureté totale a été déterminée par complexométrie, en utilisant l'EDTA magnésien comme réactif et le noir Eriochrome comme indicateur coloré. Ce dosage représente la mesure de la dureté de l'eau (TH) en degré français, avec  $\text{TH} (\circ\text{f}) = [\text{Ca}^{2+}(\text{méq.l}^{-1}) + \text{Mg}^{2+} (\text{méq.l}^{-1})] * 5$  ; et par conséquence :  $\text{Mg}^{2+} = \text{TH}-\text{Ca}^{2+}$  [7].

On distingue généralement :

-Le TH total : teneur en Ca et Mg qui correspond pratiquement à  $10^4 \{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]\}$ , on parle alors de dureté totale.

-Le TH calcique ou (TCa) : teneur en Ca,  $T_{\text{Ca}} = 10^4 [\text{Ca}^{2+}]$  en mol/L [2,9].

-Le TH magnésien  $T_{\text{Mg}} = 10^4 [\text{Mg}^{2+}]$  en mol/L [9].

La dureté d'une eau peut être temporaire ou permanente :

- la dureté temporaire, appelé aussi la dureté carbonate est causée par la présence de calcium et de bicarbonates de magnésium, numériquement elle est égale au Titre Alcalin Complet.

- La dureté permanente, également appelé la dureté de non carbonates est due à la présence de sulfates, chlorure et nitrates de calcium et de magnésium. Numériquement elle est égale à TH-TAC [5,9].

Le tableau A.I.3 résume la nature de l'eau en fonction de son TH.

**Tableau A.I.4. Classement des eaux selon le TH [8].**

Eau douce	Eau moyennement dure	Eau dure	Eau très dure
$\text{TH} < 10^\circ\text{f}$	$10^\circ\text{f} < \text{TH} < 25^\circ\text{f}$	$25^\circ\text{f} < \text{TH} < 35^\circ\text{f}$	$\text{TH} > 35^\circ\text{f}$

L'unité de la dureté est le degré français ( $^{\circ}\text{f}$ ) correspond à 10mg/L de carbonate de calcium dissous ou 4mg/L d'ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  [8].

Le tableau ci-dessous donne les coefficients de passage entre différentes unités encore en usage :

**Tableau A.I.5. Correspondance entre différentes unités [9].**

	<b>1 ppm <math>\text{CaCO}_3</math></b>	<b>1° Anglais</b>	<b>1° U.S</b>	<b>1° F</b>	<b>1° Allemand</b>	<b>1° Russe</b>
<b>1 ppm <math>\text{CaCO}_3</math></b>	1	0,07	0,058	0,1	0,056	0,4
<b>1° Anglais</b>	14,19	1	0,83	1,43	0,8	5,72
<b>1° U.S</b>	17,16	1,2	1	1,72	0,96	6,86
<b>1° F</b>	10	0,7	0,58	1	0,56	4
<b>1° Allemand</b>	17,86	1,25	1,04	1,79	1	7,14
<b>1° Russe</b>	2,5	0,18	0,15	0,25	0,14	1
<b>1 m. equiva.</b>	50	3,5	2,9	5	2,8	20

### A.I.5. Eaux potables

L'OMS définit l'eau potable comme étant celle dont la consommation est sans danger pour la santé. Pour que l'eau soit qualifiée de potable, elle doit satisfaire à des normes relatives aux paramètres organoleptiques (couleur, turbidité, odeur, saveur), physico-chimiques (température, pH, etc.), microbiologiques, et à des substances indésirables et toxiques (nitrate, nitrite, arsenic, plomb, hydrocarbures, etc.). Pour chaque paramètre, des valeurs limites à ne pas dépasser sont établies. Le fait qu'une eau soit potable ne suffit pas qu'elle soit exempt d'agents pathogènes mais que leur teneur a été jugée insuffisante pour déclencher une maladie. Les normes de potabilité de l'eau diffèrent d'un pays à l'autre et doivent répondre aux exigences de l'OMS [10].

#### A.I.5.1. Normes de potabilité

Les normes définissant une eau potable sont variables suivant la législation en vigueur, qui permet de protéger les personnes dont la santé est les plus fragiles [11].

**Tableau A.I.6. Normes algériennes du ministre des ressources en eau (depuis 22 mars 2011) [11].**

Groupe de paramètres	Paramètres	Unités	Valeurs indicatives
<b>Paramètres organoleptiques</b>	Couleur	mg/l Platine	15
	Turbidité	NUT	5
	Odeur à 12°C	Taux dilution	4
	Saveur à 25°C	Taux dilution	4
<b>Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux</b>	Alcalinité	mg/l en CaCO <sub>3</sub>	500
	Calcium	mg/l en CaCO <sub>3</sub>	200
	Chlorures	mg/l	500
	Concentration en ions hydrogène	Unité pH	≥ 6,5 et ≤ 9
	Conductivité à 20°C	µs/cm	2800
	Dureté	mg/l en CaCO <sub>3</sub>	200
	Potassium	mg/l	12
	Résidu sec	mg/l	1500
	Sodium	mg/l	200
	Sulfate	mg/l	400
	Température	°C	25

### A.I.5.2. Dureté de l'eau potable [12]

Le degré de dureté de l'eau potable peut être classé comme suit, en fonction de la concentration de carbonate de calcium(CaCO<sub>3</sub>) :

- Eau douce, de 0 à <60 mg/L.
- Eau modérément dure, de 60 à <120 mg/L.
- eau dur de 120 à <180 mg/L et plus.

## Chapitre A.II : Phénomène d'entartrage

L'entartrage est la formation sur les parois contenant de dépôts cristallins adhérents, appelés **tartres**. Ce dernier est constitué essentiellement de carbonate de calcium dans des circuits alimentés par des eaux naturelles [13].

Ces dépôts de tartre entraînent une réduction des sections de passage des tubes qui entraînent une augmentation des pertes de charge, le colmatage des membranes, des filtres, et une réduction du transfert de chaleur à cause du précipité du carbonate de calcium ayant un mauvais coefficient de transfert thermique [13,14].

D'après Glater et al. cité dans [13], le transfert de chaleur se réduit d'environ 95 % quand l'épaisseur du dépôt de  $\text{CaCO}_3$  est de 25 mm et par conséquent le coût énergétique est considérablement affecté. Il augmente de 7,5 % avec juste 1mm d'épaisseur de tartre, alors que 12 mm de dépôt font croître ce coût de l'ordre de 70 %. En grande Bretagne, le surcoût de l'entartrage dans les procédés industriels est estimé à 1 Milliard de Livre par an. À l'échelle mondiale, ce coût est de l'ordre de 27 Milliards \$US/ an. Il est attribué principalement au détartrage et à la faible conductivité thermique des surfaces entartrées. Par conséquent, il est important d'établir des méthodes appropriées pour étudier ce phénomène et trouver des moyens efficaces pour le combattre [13,14].

Le carbonate de calcium peut également jouer un rôle bénéfique dans la réparation des fuites qui se forment dans les pipelines, et de prolonger la durée de vie des systèmes de distribution, soit en déposant directement au-dessus de la fuite, soit en colmatant la fuite sous forme de particules [15].

La propension accrue de  $\text{CaCO}_3$  à précipiter à des températures élevées rend la mise de problématique de tartre dans les systèmes d'eau chaude, en particulier dans les applications de chauffe-eau ou dans les systèmes de chauffage des bâtiments.

De nos jours, on cible des points de consigne de température du système d'eau chaude plus élevés ( $>50^\circ\text{C}$ ) afin de réduire la croissance d'agents pathogènes (par exemple, *Legionella pneumophila*). Etant donné que la solubilité de  $\text{CaCO}_3$  diminue à mesure que la température augmente, ceci a pour conséquence l'accélération de sa précipitation [15].

## A.II. Généralités sur le phénomène d'entartrage

### A.II.1. Définition de l'entartrage

L'entartrage est un phénomène qui apparaît lorsqu'une surface se trouve au contact d'une eau qualifiée d'incrustante, c'est-à-dire susceptible d'entrainer la formation d'un produit de très faible solubilité sous la forme d'un dépôt adhérent. Dans le cas des eaux naturelles, le composé susceptible de précipiter est le carbonate de calcium [14].

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

Le principal moteur de toute précipitation du carbonate de calcium est essentiellement l'échange de CO<sub>2</sub> entre la phase liquide (l'eau) et la phase gazeuse (l'air) [13].

Toutes les eaux contiennent des sels minéraux et des substances dissoutes ou en suspension. La dureté de l'eau a pour conséquence la formation, lorsque certaines conditions sont remplies, de précipités plus au moins compacts et adhérents. En effet lors d'une augmentation de la température, d'une élimination de CO<sub>2</sub> dissous, d'une augmentation de la concentration en certains sels dissous ou, plus généralement, d'une modification des équilibres chimiques, des matières dissoutes peuvent cristalliser [14].

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

- Il faut que la limite de solubilité soit dépassée, c'est-à-dire qu'il y ait sursaturation, c'est l'aspect thermodynamique.
- Il faut ensuite que la vitesse de dépôt soit suffisamment rapide, c'est l'aspect cinétique [16].

#### A.II.2.1. Causes d'ordre thermodynamique [16]

- Changement des conditions physiques ( Température, pression, pH, ...) d'une eau contenant des ions capables de donner un précipité en se recombinant.
- L'échange du CO<sub>2</sub> entre les deux phases liquide/gaz.
- Modification de la composition d'eau due au mélange de deux eaux incompatible, c'est-à-dire deux eaux contenant des ions capables de former un précipité après mélange.

#### A.II.2.2. Causes d'ordre cinétique [16]

Les deux processus cinétique sont la germination et la croissance cristalline, qui seront détaillés par la suite dans ce chapitre.

Les facteurs qui influent sur ces deux processus sont :

- La nature du matériau qui est considéré comme le récipient ou a lieu le dépôt.
- L'état de surface, les moins bien polies offrent de meilleures conditions pour la germination et la croissance.

- La mouillabilité de la surface. En effet, plus la surface est mouillable par l'eau, plus le dépôt se forme et adhère facilement.

De plus, les conditions hydrodynamiques peuvent avoir aussi un impact. Lorsque l'écoulement est turbulent, le renouvellement du fluide en contact avec la surface du matériau est maximal. Ceci favorise la croissance des dépôts à partir de sites de nucléation. Et aussi des changements dans les conditions d'écoulement peuvent également entraîner l'entartrage (vanne de détente, au voisinage des coudes, ...).

### A.II.3. Conséquences de l'entartrage [13]

L'entartrage présente plusieurs conséquences :

- **Hydrauliques** : par réduction des sections de passage des tubes qui entraîne une augmentation des pertes de charge.
- **Mécaniques** : au regard des quantités déposées dans certaines structures, celles-ci voient leur résistance mécanique sérieusement remise en cause.
- **Transfert de matière** : le colmatage des membranes par la précipitation des sels altère gravement le transfert de matière.
- **Thermiques** : le tartre ayant un mauvais coefficient de transfert thermique, diminue considérablement la qualité des échanges.

### A.II.4. Généralité sur la cristallisation du carbonate de calcium [16]

Certaines espèces chimiques qui se trouvent sous forme ionisée en solution peuvent, dans certaines conditions, se recombiner pour former des composés qui précipitent. Ceci est dû au fait que l'eau a une capacité limitée pour dissoudre ces produits, il faut donc faire intervenir la notion de « solubilité » pour expliquer ce phénomène.

#### A.II.4.1. Solubilité [16]

La solubilité peut être définie comme la quantité maximale d'un soluté qui peut être dissous dans un volume unitaire de solvant dans des conditions bien définies.

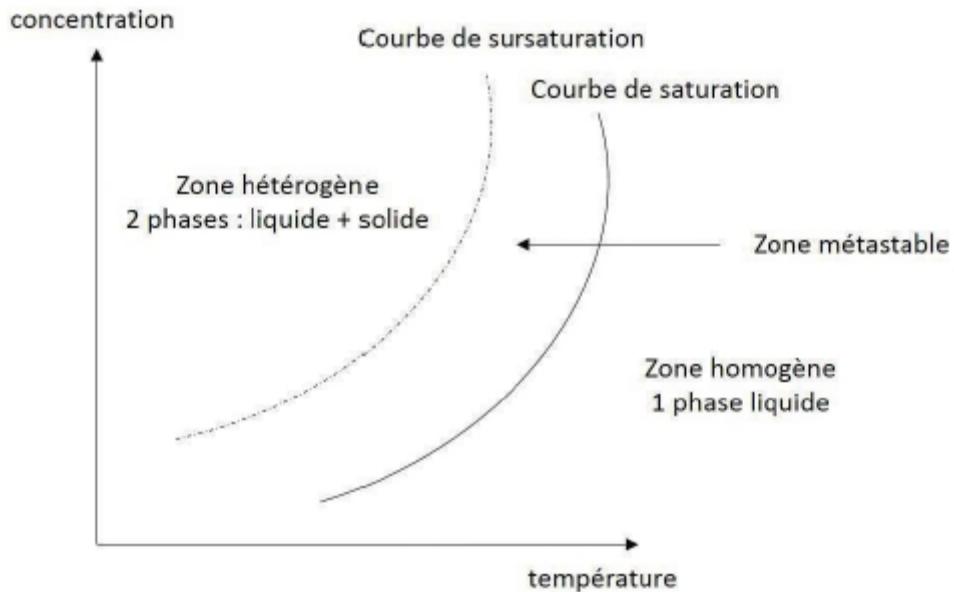
Les principaux ions directement ou indirectement responsables de l'entartrage sont : calcium, magnésium, bicarbonates et sulfates.

La composition des dépôts formés dépend de la température :

- En dessous de 85°C, le dépôt de  $\text{CaCO}_3$  est presque pur,
- De 85°C à 120°C, il y a prédominance de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,
- Au dessus de 120°C il y a prédominance de  $\text{CaSO}_4$ .

La figure ci-dessous illustre l'évolution de la concentration d'un soluté en fonction de la température. La courbe de saturation, appelée également courbe d'équilibre ou de solubilité,

indique la limite de solubilité. Le solvant est dit « saturé » lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique alors qu'au-delà de cette limite, la solution est dite sursaturée. Elle tend alors à se déplacer vers l'équilibre en éliminant le soluté en excès par cristallisation/précipitation. On ajoutera que, dans la zone métastable, la concentration en solution est supérieure à la solubilité : le système est hors équilibre thermodynamique mais la cinétique d'apparition des cristaux est lente [17].



**Figure A.II.1. Diagramme général illustrant le concept de sursaturation [17]**

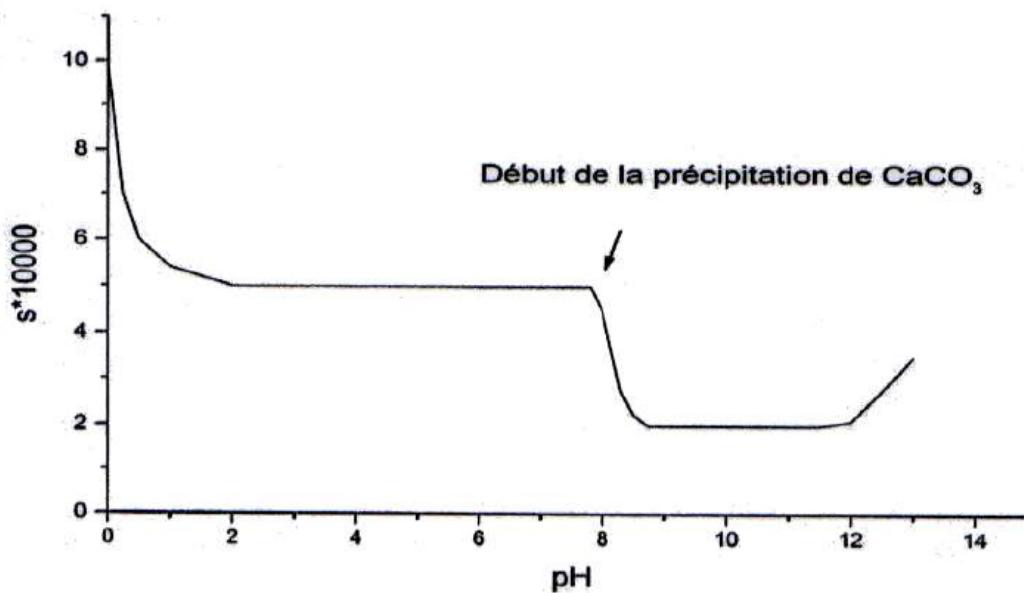
#### A.II.4.1.1. Solubilité du carbonate de calcium dans l'eau

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

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



Contrairement aux autres sels, la solubilité du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue lorsque la température augmente (Tableau A.II.1), du fait du dégagement du  $\text{CO}_2$  de l'eau (moins soluble à chaud (Tableau A.II.2) [18].



**Figure A.II.2. Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH.**

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-3} \text{ M} [18]$$

Le produit de solubilité pour chaque forme varie avec la température comme le montre le tableau ci-dessous :

**Tableau A.II.1. Solubilité des différentes variétés anhydres du carbonate de calcium [19].**

Carbonate de calcium anhydre	Calcite	Aragonite	Vatérite
Solubilité ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) à 25°C	15,04	15,15	16,17
Solubilité ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) à 60°C	14,33	14,40	15,28

**Tableau A.II.2. Variation de la solubilité de CO<sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la température [9].**

Température °C	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60
g CO <sub>2</sub> /100 g eau	0,3345	0,2774	0,2318	0,1970	0,1688	0,1449	0,1257	0,0973	0,0761	0,0576

#### A.II.4.2. Phases de formation du carbonate de calcium

L'eau naturelle peut devenir entartrante par déplacement de l'équilibre carbonique vers la formation de CaCO<sub>3</sub> selon la réaction suivante [18] :



Si la valeur du produit de solubilité  $K_s'$  est dépassée et une fois la sursaturation atteinte, un processus de cristallisation peut s'amorcer [8].

Deux étapes sont distinguées dans ce processus, une étape de germination et une étape de croissance cristalline pour précipiter sous différentes formes anhydres (la calcite, l'aragonite et la vatérite) ou hydratées (le carbonate de calcium amorphe, monohydrate et hexahydraté) de solubilités différentes. Ces dernières sont des formes transitoires dont la persistance en phase aqueuse reste de courte durée [8].

#### A.II.4.2.1. Germination

Le phénomène de germination du carbonate de calcium est encore loin d'être maîtrisé, et particulièrement la formation des précurseurs et la démarcation de la zone de métastabilité. L'état de sursaturation du système n'est pas une condition déterminante pour que la germination se produise. La sursaturation devrait atteindre une certaine valeur pour qu'une nucléation spontanée se déclenche. La zone de métastable est, dans peu des cas, localisée expérimentalement ou par des modèles semi empiriques. Pour certains auteurs, cette zone est défini comme étant la région localisée entre les courbes de solubilité et de « super-solubilité », alors que pour d'autres, la zone métastable dans le système «  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  », est défini comme étant la sous région de sursaturation localisée entre « Droite Limite Précipitation », obtenue expérimentalement, et la courbe d'équilibre de la variété la plus soluble de  $\text{CaCO}_3$ , qui est la calcite [13]

D'après KAROUI cité dans [8], un germe est défini comme le premier embryon, d'une taille ne dépassant pas les quelques nanomètres [19].

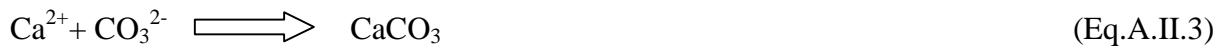
Ces germes peuvent connaître des phases de croissance différentes :

-Il y a apparition d'un cristal colloïdal chargé électriquement résultant de deux phénomènes, la déshydratation du précédent édifice et la capture de nouveaux ions calcium et carbonate. Ce cristal peut croître, se redissoudre et disparaître sous l'action des ions et molécules présents dans l'eau ou peut subsister, se développer et engendrer un phénomène de précipitation génératrice de boues.

-Le germe peut être soit piégé par une paroi, croître sur celle-ci et conduire à un entartrage, si la liaison est suffisamment forte, soit resté en suspension et être entraîné dans l'écoulement [20].

La germination correspond à la formation d'une phase condensée au sein d'une eau initialement exempte de phase solide de carbonate de calcium. La germination est de ce fait,

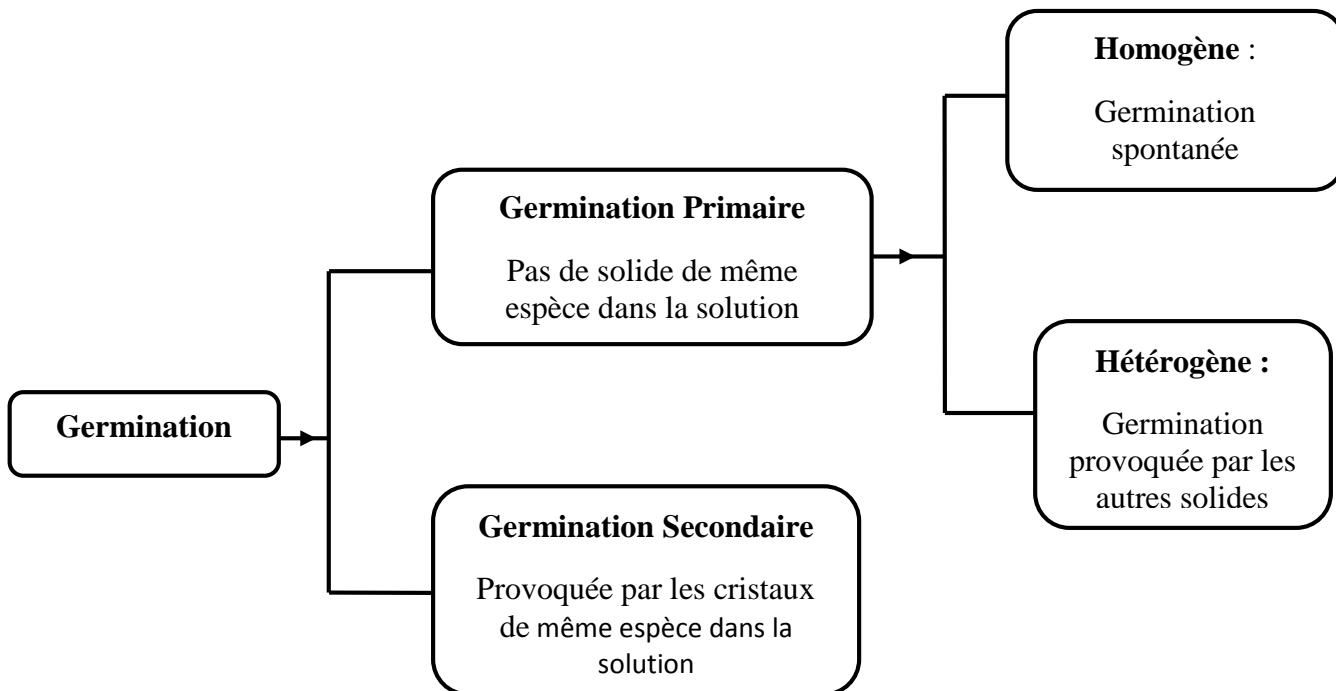
la formation de la première phase solide provenant de l'agglomération d'ions ou molécules libres dans une solution sursaturée, ayant tendance à croître plutôt que de se dissoudre, selon la réaction suivante [18,19] :



Selon MULLIN cité dans [8], il existe deux types de germination : primaire et secondaire.

La germination primaire, se dit de l'apparition des germes dans un milieu où il n'existe encore aucun cristal de la phase qui précipite. Si la solution contient déjà un grand nombre de cristaux, le déclenchement d'une nouvelle vague de germination s'appelle germination secondaire. Cependant, la germination primaire est la plus classique se déroule selon deux processus différents, homogène et hétérogène [8].

La germination primaire dite homogène est une germination spontanée. La germination primaire dite hétérogène a lieu à la surface d'une phase solide et est de nature physique ou chimique différente de celle du cristal [21].



**Figure A.II.3. Concept de la germination [21]**

- **Germination homogène**

Elle 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 au même instant et au même endroit une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal [16].

L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle a lieu en absence de surfaces étrangères et doit impliquer la formation initiale d'un germe, dont l'agglomération et la croissance progresseront vers la précipitation homogène [8, 21, 22].

Il est difficile d'atteindre la précipitation purement homogène, parce qu'il est quasiment impossible d'éviter complètement des impuretés présentes au sein de la solution ou des surfaces étrangères (parois de récipient, interface air/liquide) [22].

La germination homogène conduit à un tartre sous forme de boues facilement purgeables [21].

- **Germination hétérogène**

Selon KAROUI cité dans [8], La germination hétérogène s'effectue sur un corps ou un support étranger (substrat, particules étrangères ou solide en suspension).

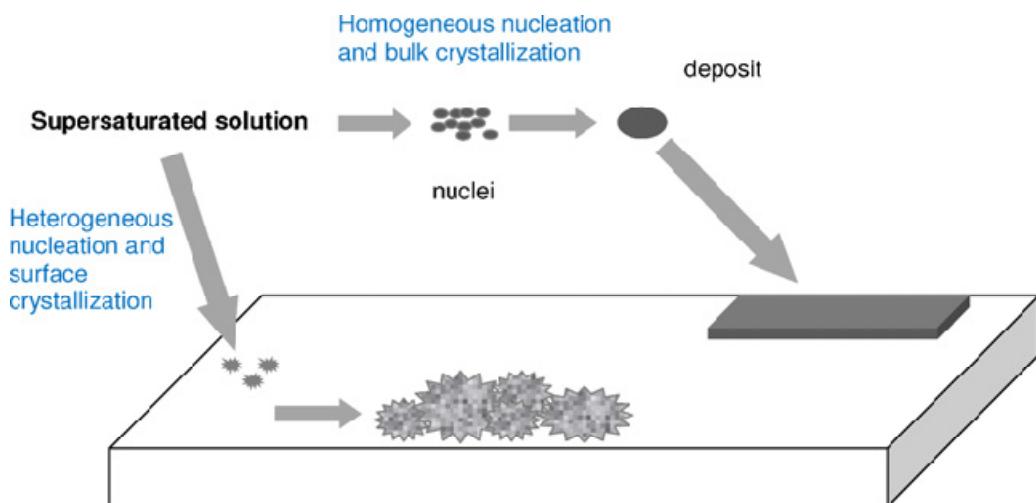
D'après ROQUES, la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence, au même instant et au même lieu de l'interface solide (support/solution (eau)) sursaturée, d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance.

D'après KETRANE cité dans [8], une germination hétérogène est plus facile et plus rapide qu'une germination homogène, c'est le phénomène qui se passe lors de l'entartrage dans les installations [8].

Si le produit de solubilité de  $\text{CaCO}_3$  amorphe est atteint, la germination du carbonate de calcium est à prédominance homogène. 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  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et celui de l'amorphe, la germination est hétérogène [18].

- **Germination secondaire**

La germination secondaire se produit dans une solution possédant déjà des cristaux formés. La germination secondaire est un des mécanismes les plus importants de germes dans les conditions normales de cristallisation industrielle en flux continu. Elle peut se produire lorsqu'il y a ensemencement ou lorsqu'il y a bris de grains des cristaux, aux cours de l'agitation par exemple [21].



**Figure A.II.4. Illustration schématique des étapes de formation de tartre [23]**

#### A.II.4.2.2. Croissance cristalline

Après la nucléation, qui a conduit à la formation de germes de taille critique, la matière est incorporée dans ces éléments afin de diminuer leur énergie libre et de former des cristaux bien développés : c'est l'étape de croissance. Ce mécanisme influence sensiblement la qualité du produit cristallin, c'est-à-dire la distribution de tailles des cristaux, la morphologie ou encore la structure cristalline de ce derniers. L'approche mécanistique décompose la croissance en trois étapes successives se déroulant en série [17] :

Le développement des germes surcritique déjà formés, que ce soit homogène ou hétérogène, conduit à la formation des cristaux. Cette étape intervient en fin de processus, au niveau des échanges de matière à l'interface liquide-solide. Cette étape comprend deux processus [18] :

- Le transport diffusionnel à la traversée de la couche limite, qui peut être modélisé par la loi de Fick , la vitesse de transport est proportionnelle au gradient de concentration à l'interface liquide-solide(étape de diffusion) [18,19].
  - Une cinétique de réaction de surface correspondant aux processus chimiques qui se déroulent au voisinage immédiat des faces cristallines (adsorption, déshydratation, nucléation en surface, échange d'ion, etc.) ; lors de ces processus, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont introduits dans le cristal (étape d'intégration) [17, 18, 19].
- dissipation de la chaleur libérée par l'intégration [17].

D'un point de vu cinétique, la dernière étape n'est généralement pas prise en compte car elle est très rapide en solution comparée aux deux autres étapes. Elles ne représentent donc pas une étape limitante [17].

Différents mécanismes de croissance existent donc et chaque face d'un cristal possède sa propre vitesse de croissance. Toutefois, on exprime de manière générale la vitesse de croissance cristalline par rapport à une taille caractéristique  $L$ . Cette vitesse de croissance globale sera limitée par la vitesse de croissance du phénomène limitant.

D'après Sigg et al. cité dans [19], la vitesse de croissance cristalline contrôlée par des réactions de surface est généralement dépendante de :

- 1- La surface disponible.
- 2- La concentration des espèces responsables de la formation du cristal [19].

Après la constitution d'un germe en phase liquide, il va être nourri par la solution par le transfert de matière (croissance homogène). Lorsqu'il se trouve transféré au voisinage d'une paroi métallique (croissance hétérogène). Le déplacement des ions à travers la couche limite entourant le cristal initiateur va donner naissance à une couche de dépôt adhérent à la paroi (tartre) [8].

### A.II.5. Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est un élément essentiel des roches sédimentaires, et un constituant majeur du tartre qui recouvre des surfaces métalliques ou non métalliques que l'on trouve soit dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution d'origine minérale (Figure A.II.5).

Selon WALHA cité dans [8], 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 et l'état des de corrosion des tuyauteries, Il s'agit, principalement des composés suivants :  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  et des sels de divers métaux.

Mais c'est toujours le carbonate de calcium qui précipite en premier, généralement sous la forme colloïdale, parce que sa solubilité est inférieure à celle des autres [8,14].



**Figure A.II.5. Photos des dépôts de tartre de carbonate de calcium dans la canalisation métallique (a) et non métallique (b) [8].**

**Tableau A.II.3. Principales propriétés du carbonate de calcium [24].**

Apparence	Poudre blanche
Masse moléculaire	100,087 g/mol
Température de fusion	825°C (1098 K)
Solubilité	Insoluble (eau)
Densité	2,83 solides

### A.II.5.1. Origine de l'ion $\text{Ca}^{2+}$ , élément constitutif de $\text{CaCO}_3$

Le calcium est le cinquième élément chimique le plus abondant de la croûte terrestre ; il est introduit dans le système d'eau douce sous l'action de la météorisation des roches calcaires ; La combustion de combustibles fossiles et les effluents industriels sont deux sources non négligeables de calcium des lacs : c'est le cas des grands lacs [25].

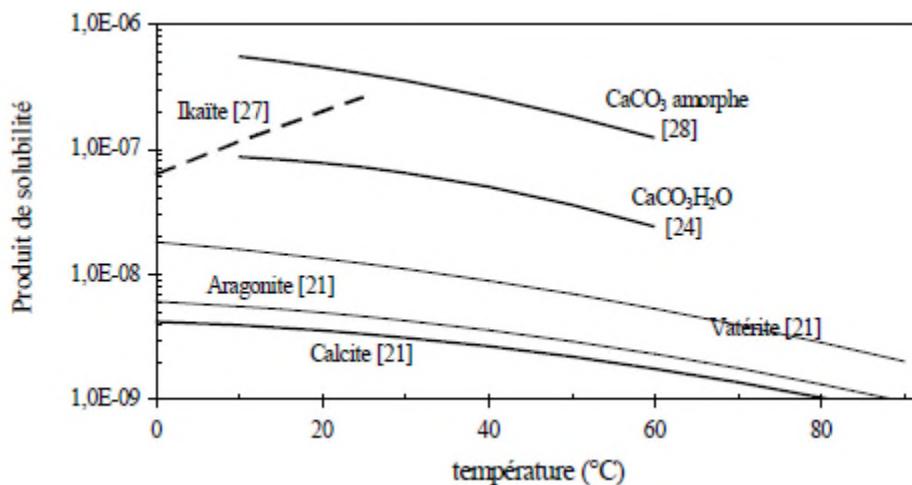
### A.II.6. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium

#### A.II.6.1. Polymorphisme du carbonate de calcium

Le polymorphisme est l'aptitude d'un composé chimique à adopter différentes structures internes en réponse à des conditions de température et / ou pression différentes ou des impuretés présentes dans le milieu [17].

Le contexte pour bien comprendre les aspects pratiques du comportement de  $\text{CaCO}_3$  dans les systèmes d'eau potable, il est important de commencer par examiner la chimie de la formation et de la dissolution de  $\text{CaCO}_3$ . Les cristaux de  $\text{CaCO}_3$  sont constitués d'ions de réseau  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , qui sont tous deux omniprésents dans les systèmes aquatiques naturels [15].

Le carbonate de calcium existe sous six formes, trois formes polymorphes cristallines anhydres, la calcite, l'aragonite et la vaterite et trois formes hydratées, le carbonate de calcium amorphe (ACC), le carbonate de calcium monohydraté (MCC) et le carbonate de calcium hydrosolvé (CCH) [23].



**Figure A.II.6. Variation des produits de solubilité des différentes formes du carbonate de calcium en fonction de la température [13]**

### A.II.6.1.1 Formes anhydres

- **Calcite**

C'est une variété cristalline de carbonate de calcium la plus stable à température et pression ambiante [26]. Elle précipite à froid et apparait pour des coefficients de sursaturation les plus faibles, proche de l'équilibre calco-carbonique. Elle se cristallise dans un système rhomboédrique [16].

Selon les données de la littérature, la calcite peut présenter jusqu'à 700 formes de cristaux différents toujours dans le même système et aussi un certains nombre de macles (association intime de deux ou plusieurs cristaux selon des plans précis) [14].

- **Aragonite**

Elle cristallise dans le système orthorhombique pseudo-hexagonal et se présente en général sous forme d'aiguilles plus au moins allongées [16,19].

A des températures supérieures à 400°C, l'aragonite se transforme en calcite. Elle précipite à chaud avec une prédominance au dessus de 60°C, et elle apparaît pour des coefficients de sursaturation élevés, et en présence de magnésium à l'abri de l'air et par conséquent en l'absence de pression de CO<sub>2</sub>, la proportion d'aragonite croît régulièrement depuis la température ambiante jusqu'à 100°C [16,22].

- **Vatérite**

Cette variété cristallise dans le système hexagonal et présente une grande sensibilité au contact de l'eau à température ambiante, ce qui rend pratiquement impossible la détermination de ses caractéristiques physiques et son produit de solubilité. Cette variété cristallographique se présente généralement en lentilles et parfois en rose de sable.

Elle se transforme en aragonite secondaire, sa transformation débute par les extrémités des lentilles puis elle éclate pour donner une forme de choux-fleurs. À 400°C la vatérite se transforme en calcite [16,19].

### A.II.6.1.2. Formes hydratées

- **Carbonate de calcium amorphe (CCA)**

Le CCA se présente généralement sous forme colloïdale. C'est le seul polymorphe non cristallisé de CaCO<sub>3</sub>. Il est isotrope à la lumière polarisé, et difficile à se stabiliser dans les conditions normales de température et de pression et très soluble [19].

Le CCA correspond à la phase transitoire pour la formation des formes cristallines de carbonate de calcium. Il joue un rôle précurseur lors de la précipitation du carbonate de calcium dans des solutions calcocarboniques [22].

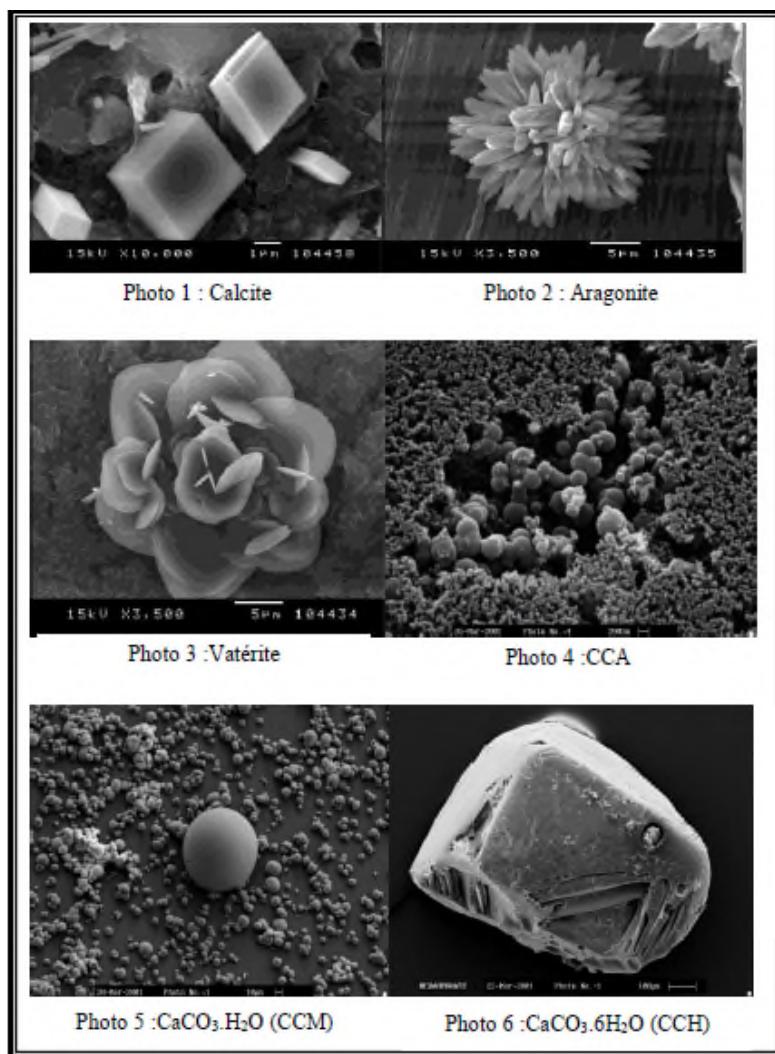
- **Carbonate de calcium monohydraté (CCM)**

Le CCM ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) se cristallise dans le système hexagonal. Il semble invariablement précipiter sous forme de sphérolites d'un diamètre voisin de  $100\mu\text{m}$ . En milieu naturel, ce composé semble se former de préférence dans les milieux fortement magnésiens.

Le CCM est instable en l'absence d'un inhibiteur et se transforme facilement en formes anhydres [19,22].

- **Carbonate de calcium hexahydraté (CCH)**

Le  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ikaïte) peut être synthétisé au laboratoire, par double décomposition d'un mélange de deux solutions  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en quelque mois, en présence de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de polyphosphate de sodium, comme il peut être rencontré en milieu naturel. Cette forme cristalline dans le système monoclinique, précipite sous forme de plaquette de taille importante de l'ordre de  $4\text{mm}$  [19,22].



**Figure A.II.7. Différents faciès des variétés cristallographiques du carbonate de calcium**

[19]

### A.II.7. Paramètres influençant le phénomène d'entartrage

Plusieurs paramètres peuvent accélérer ou retarder le phénomène d'entartrage parmi lesquels : la température, le pH, la composition chimique de l'eau, et la nature du substrat [18].

#### a. Influence du pH

La vitesse de germination et de croissance cristalline augmentent avec l'augmentation du pH de la solution. Nous pouvons considérer que la plus part des ions hydroxydes formés qui réagissent avec les ions  $\text{HCO}_3^-$  devient plus importante, et par conséquent la concentration en  $\text{CO}_3^-$  [18,26].

L'alcalinité d'une solution peut induire la formation de carbonate de calcium, alors que l'acidification peut entraîner la dissolution du  $\text{CaCO}_3$  solide [18].

L'analyse morphologique montre que le  $\text{CaCO}_3$  précipite sous la variété vatérite 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 [18].

#### b. Influence de la température

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

L'étude de l'effet de température sur la cinétique de précipitation de  $\text{CaCO}_3$  a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux [18].

Aussi la température de la solution peut avoir une incidence sur la stabilité et la métastabilité de l'aragonite et de la vatérite, bien que la calcite soit la forme la plus stable. À des températures supérieures à 60°C, une précipitation homogène fait de l'aragonite le polymorphe dominant en quelques heures. La température affecte également l'abondance relative de chaque polymorphe au début de la phase métastable de précipitation homogène. La vatérite est la phase métastable dominante à la température standard, cependant à températures inférieures à 25°C, la calcite est la phase métastable dominante et à températures supérieures à 50°C, l'aragonite est la phase métastable dominante. Le mécanisme de précipitation de  $\text{CaCO}_3$  et de formation de calcite se produit par étapes via la redissolution de l'ACC en vatérite et de vatérite en calcite sur une période d'environ 3 heures. Connaitre l'évolution polymorphe sous forme de précipités de  $\text{CaCO}_3$  pourrait jouer un rôle important dans la prévision de la formation de tartre [15].

### c. Composition chimique de l'eau

La présence d'ions étrangers, les impuretés, les molécules organiques, qui font partie de la composition de l'eau, sont susceptibles de jouer un rôle important sur la germination et sur la croissance du carbonate de calcium. Ils peuvent agir selon deux méthodes : en solution : les ions étrangers peuvent former des complexes avec les ions du système de base et augmenter par ce fait la force ionique, donc l'état de sursaturation de la solution. L'absorption des ions étrangers sur la surface du solide en cours de formation ce qui change sa tension de surface [26].

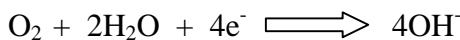
- **Etude de l'influence de NaCl**

D'après les études qu'a faits ELFIL, la forte salinité due à NaCl ( $\mu=0,03 \text{ mol/L}$ ) n'a aucun effet sur la cinétique, ni sur la cristallographie et intervient seulement sur les équilibres en augmentant la force ionique. Une augmentation de la force ionique a pour effet direct de faire diminuer la sursaturation [27].

- **Concentration en oxygène dissous**

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

Plusieurs études ont montré que la déposition du  $\text{CaCO}_3$  ne peut pas se faire en absence d'oxygène dissous, et une suroxygénéation augmente considérablement la vitesse d'entartrage. Les ions  $\text{OH}^-$  qui provoque la précipitation du carbonate de calcium, résultent de l'oxygène dissous, selon la réaction suivante :



Concernant la morphologie du tartre déposé, toutes les expériences ont montré que pour une teneur importante en oxygène dissous, la forme calcite est prépondérante tandis que pour une faible concentration en oxygène c'est la vatérite qui se dépose [26].

- **Influence de l'ion  $\text{Mg}^{2+}$**

Lorsque l'ion  $\text{Mg}^{2+}$  est présent à basse température (10 à 25 °C), il :

1-retarde la précipitation en allongeant le palier de germination et en diminuant la vitesse de précipitation.

2-change les faciès de la calcite puis, à plus forte concentration, favorise la précipitation sous forme d'aragonite.

Des tests ont été réalisés par ELFIL [27], pour l'étude de l'effet du magnésium sur la cinétique de précipitation à 50°C, étant donné que le dépôt relevé dans les conduites est majoritairement de l'aragonite. Les résultats montrent que le Mg perturbe la précipitation Plus

la dureté du magnésium est forte, moins la chute du pH, après décrochage de la précipitation est importante. Ceci se traduit par un ralentissement de la précipitation, et un allongement du temps de précipitation [27].

Un rapport  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$  entre 0,1 et 0,5 réduit de 50% la vitesse de croissance de la calcite, Chen et al montrent que les ions  $Mg^{2+}$  s'absorbent sur les cristaux pour inhiber la précipitation de  $CaCO_3$ , cela conduit à l'augmentation de la rugosité de la surface et par conséquent la déformation des cristaux [18].

- **Influence des ions  $SO_4^{2-}$**

-D'après ELFIL [27], des concentrations importantes en  $SO_4^{2-}$  retardent la germination et ralentissent la précipitation [27].

-BARCHICHE a montré que les ions  $SO_4^{2-}$  retardent la déposition du calcaire des eaux de mer alors qu'il favorisent la déposition magnésienne à -1.0 V/ECS .

-CAILLEAU et al. cité dans [18], on étudié l'influence de l'anion  $SO_4^{2-}$ , ils ont constaté que cet ion diminue la vitesse de croissance des cristaux en favorisant la formation de calcite, et inhibe la transformation des lentilles de vatérite [18].

-KETRANE à montré qu'une inhibition totale du tartre quand les sulfates sont ajoutés à l'eau CCP à  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> sous forme de  $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  et  $MgSO_4$ . Comme il a démontré que les contres ions,  $Na^+$ ,  $K^+$  se semblent pas avoir d'effet sur le phénomène d'entartrage alors que l'action inhibitrice de  $Mg^{2+}$  a été mise en évidence [28].

- **Influence des ions  $Cu^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$**

La présence d'ions de cuivre ou d'ions de zinc freine le dépôt de tartre qui reste en suspension dans l'eau. Meyer a évalué l'effet de 34 additifs différents (organiques et inorganiques) sur la seule vitesse de la formation de la calcite. Il montre qu'une concentration de  $6.10^{-8}$  M de  $Fe^{2+}$  réduit la vitesse de croissance de  $CaCO_3$  de 80%. Herzog et al. cité dans [18] ont observé que l'ajout de faibles concentrations en  $Fe^{2+}$ , diminue le taux de croissance des cristaux de calcite, mais a peu d'effet sur la croissance de l'aragonite, comme des races de  $Fe^{2+}$  inhibent la transformation de l'aragonite en calcite [18].

#### **d. Influence de la nature du substrat**

La nature du substrat a une grande influence sur la déposition du tartre, plusieurs études ont été réalisées sur ça. Certains matériaux favorisent la germination, d'autres au contraire semblent l'inhiber ou au moins la ralentir ; cela rapproché à la charge électrique qui existe sur tout solide au contact avec l'eau. Les dépôts se forme plus facilement sur l'acier nu que sur l'acier revêtu ou ayant subit un traitement de surface.

On a ici quelques exemples de substrats dans le sens de formation plus difficile du tartre :

Acier inoxydable poli < plexiglas rayé < verre < polychlorure de vinyle (PVC) [16].

En général, les matériaux inertes tels que les polymères sont moins susceptibles de s'écailler que les surfaces métalliques. Une étude réalisée sur des surfaces métalliques chauffées a montré que le cuivre présentait le taux de dépôt le plus élevé par rapport à l'acier et à l'aluminium. En comparant les tubes de cuivre et de polypropylène dans les échangeurs thermiques, le dépôt sur le cuivre été deux fois plus vite que sur le propylène [15].

Tlili cité dans [18], a étudié l'effet de la nature du substrat sur la cinétique de déposition du  $\text{CaCO}_3$ . Différent matériaux, tels que le PVC, polyamide, cuivre, aluminium, nickel, or, acier et verre ont été testé. L'analyse MEB des plots montre effectivement que la paroi influe sur la morphologie du carbonate de calcium déposé. La calcite est la variété majoritaire déposée sur le PVC et sur l'acier à forte et à faible concentration en carbonate de calcium dans la solution. A une concentration de 40°F, sur les autres supports, cuivre ,nickel, aluminium, verre et or, la vaterite est la forme majoritairement précipitée, Vers les faibles concentrations en  $\text{CaCO}_3$  en solution, sur ces mêmes matériaux, le  $\text{CaCO}_3$  se précipite sous la forme calcite [18].

#### e. Influence de la dureté de l'eau

Khalil cité dans [26], montre par chronoampérométrie, que le temps d'entartrage diminue lorsque la concentration en ions calcium augmente.

Tlili cité dans [26], a montré que la précipitation n'a lieu que lorsque le produit de solubilité est atteint. Il affirme aussi que la germination est plus rapide et le nombre de germe formés est plus important quand la concentration en calcium augmente [26].

L'ajout de quantités croissantes de calcium a pour effet de favoriser la calcite progressivement au détriment de la vaterite [18].

## Chapitre A.III : Système calcocarbonique

Les eaux naturelles contiennent de nombreuses espèces chimiques dissoutes à des concentrations très différentes, du fait de leurs cheminements dans le sol et en contact de l'atmosphère; parmi ces entités nous citons :

- les éléments fondamentaux :  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ , et  $\text{Ca}^{2+}$  ce sont les éléments susceptible de réagir entre eux au sein des systèmes appelés système carbonique et systèmes calco-carbonique [8].

- les éléments caractéristiques :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ... pour les cations,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , pour les anions. Ces ions n'interviennent pas dans les équilibres carboniques et calcocarboniques que par leurs actions sur la force ionique de la solution [8,9].

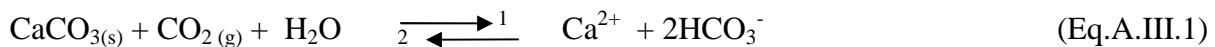
- Des gaz dissous tel que :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  [13].

- Les matières organiques : acide humiques, matières organiques en suspension,...[19].

- $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  qui sont des indices d'une contamination récente, soit par des eaux résiduaires, ou bien par la mise ne contacte avec des fertilisants utilisés à des fins agricoles [9].

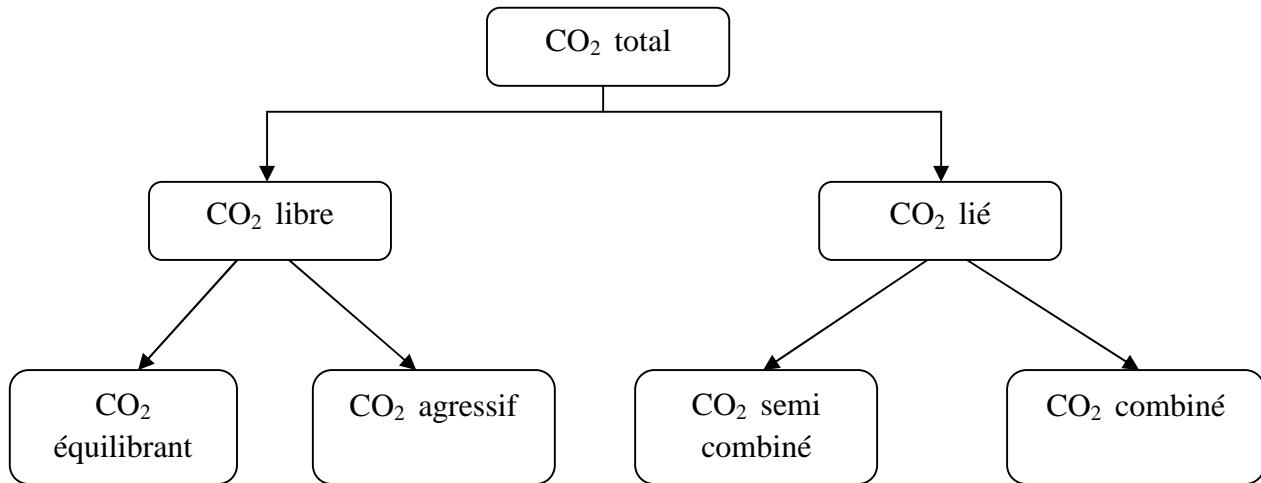
Si un dépôt doit se produire à partir de ces eaux, il sera évidemment constitué du sel le moins soluble que l'on peut obtenir par combinaison de ces différents ions. Dans la majorité des cas ce sera  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{FeCO}_3$ . Y a aussi apparition des sulfates( $\text{CaSO}_4$ ) puis les chlorures dans le cas des eaux chauffées et fortement concentrées par évaporation [9].

Le processus d'entartrage s'effectue selon la réaction suivante, qui traduit l'équilibre calcocarbonique (système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ ) [20,18] :



### A.III.1. Distribution de $\text{CO}_2$ dans l'eau

L'équilibre entre ces deux espèces est fonction de la teneur en  $\text{CO}_2$  dans l'eau définie comme concentration en  $\text{CO}_2$  équilibrant. Deux cas peuvent se présenter. Si la concentration en  $\text{CO}_2$  libre est supérieure à celle du  $\text{CO}_2$  équilibrant, le sens 1 dans la réaction (A.III.1) est prédominant en vertu de la loi d'action de masse. Le  $\text{CO}_2$  excédentaire attaque la couche calcaire présente dans les canalisations. L'eau est donc agressive au marbre. Dans le cas contraire, le manque de dioxyde de carbone par dégazage et/ou échauffement, la réaction (A.III.1) peut être déplacée dans le sens 2 et donner lieu à une précipitation de  $\text{CaCO}_3$  qui, s'il adhère aux parois, va constituer le tartre. C'est-à-dire, une partie de  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  se dépose en calcaire et augmente la teneur en  $\text{CO}_2$  libre. L'eau est donc incrustante ou entartrante [16].



**Figure A.III.1. Représentation schématique de l'appellation traditionnelle des différents groupes contenant un atome de carbone [9].**

Dans cette nomenclature [9]:

$$[\text{CO}_2 \text{ total}] = (\text{CO}_2) + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

- **CO<sub>2</sub> total** : représente la somme des espèces carbonatés : CO<sub>2</sub> dissous moléculaire, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ;
- **CO<sub>2</sub> libre** : correspond au CO<sub>2</sub> physiquement dissous dans la phase liquide soit (CO<sub>2</sub>) ;
- **CO<sub>2</sub> lié** correspondant à [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] ;
- **CO<sub>2</sub> équilibrant** est la concentration en concentration en CO<sub>2</sub> dans la phase liquide qui, pour la concentration en Ca<sup>2+</sup> correspondante, correspondrait à la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> d'équilibre dans la phase gazeuse.
- **CO<sub>2</sub> agressif** = (CO<sub>2</sub>) – (CO<sub>2</sub>) équilibrant

C'est en somme l'excès de CO<sub>2</sub> par rapport aux conditions d'équilibre. Il est nul à l'équilibre et dans le cas d'eau entartrantes ;

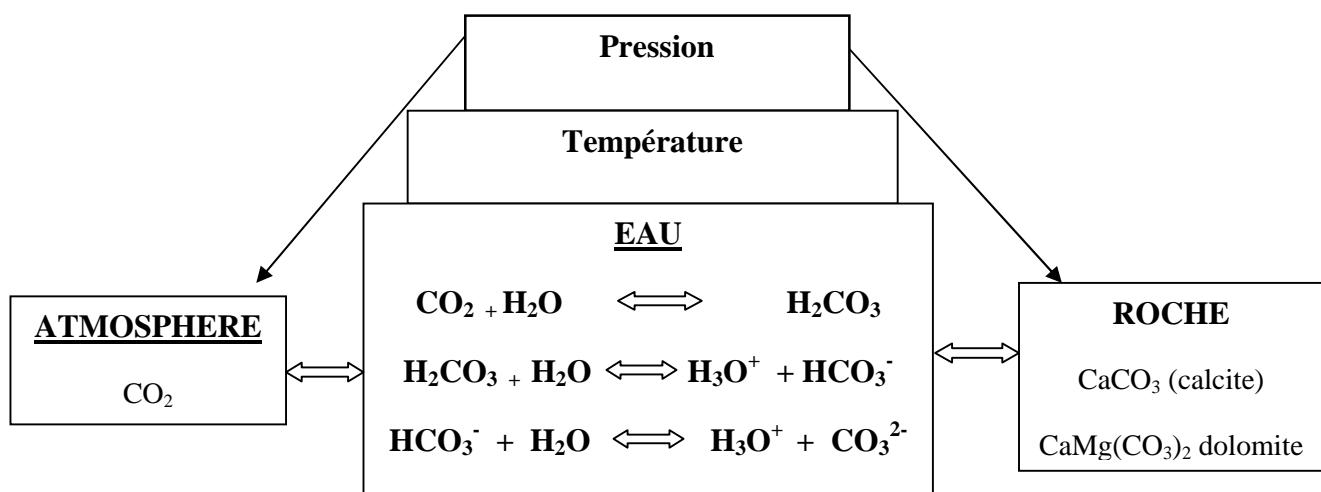
- **CO<sub>2</sub> combiné** = [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] ;
- **CO<sub>2</sub> semi combiné** = [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>].

### A.III.2. Principe du système calco-carbonique

Le système calco-carbonique est l'ensemble formé par trois types de composés chimiques :

- dans l'atmosphère : le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) ;
- dans l'eau : les composés de l'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ;
- dans les roches : les minéraux carbonatés (surtout CaCO<sub>3</sub> sous forme de calcite et la dolomite CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Tous les processus d'entartrage par le carbonate de calcium font intervenir l'échange de CO<sub>2</sub> entre phase liquide et solide selon la réaction (Eq.A.III.1) qui correspond à un système triphasique : gaz(CO<sub>2</sub>), liquide (eau), solide(CaCO<sub>3</sub>). C'est un système doublement hétérogène présentant deux interfaces d'échange à travers lesquelles pourront s'effectuer les transports de matière comme représenté en figure A.III.2. Ces divers composés sont en relation ; c'est en ce sens que l'on peut définir l'ensemble de ces composés comme un système, puisque toute modification de l'un des termes entraîne des variations de chacun des autres [29].



**Figure A.III.2. Echange dans le système calcocarbonique [29].**

Cet ensemble de réactions, étroitement dépendant des conditions de température et de pression, peut être résumé par la réaction Eq.A.III .1 de dissolution du carbonate de calcium au contact d'une eau chargée en gaz carbonique. Chacune des réactions de la figure A.III.2 ont des réactions réversibles pour lesquelles on peut définir des états d'équilibre (constantes d'équilibre des réactions).

### A.III.3. Equilibre calcocarbonique

Une eau en équilibre calcocarbonique est une eau dans laquelle la vitesse de dissolution du carbonate de calcium solide est égale à la vitesse de précipitation de ce composé. Cet équilibre est représenté par la réaction suivante [18] :



La loi d'action de masse de l'équilibre (III.2) permet d'établir la constante de solubilité apparente du carbonate de calcium :

$$K_s' = (Ca^{2+})_{eq} \cdot (CO_3^{2-})_{eq} \quad (Eq.A.III.3)$$

Cette constante d'équilibre ( $K_s'$ ) dépend de la température, de la force ionique de la solution, ainsi que de la variété cristallographique [18].

Le pouvoir entartrant de l'eau peut être caractérisé en le situant vis-à-vis de l'équilibre calcocarbonique, on peut distinguer [16] :

-Des eaux agressives « susceptible de dissoudre  $CaCO_3$  » :  $(Ca^{2+}) (CO_3^{2-}) < K_s'$  (Eq.A.III.4)

-Des eaux à l'équilibre :  $(Ca^{2+}) (CO_3^{2-}) = K_s'$  (Eq.A.III.5)

-Des eaux calcifiante :  $(Ca^{2+}) (CO_3^{2-}) > K_s'$  (Eq.A.III.6)

Si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium on définit un coefficient  $\delta$  de sursaturation par [18] :

$$\beta \cdot K_s' = (Ca^{2+}) \cdot (CO_3^{2-}) \quad (Eq.A.III.7)$$

Lorsque :

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

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

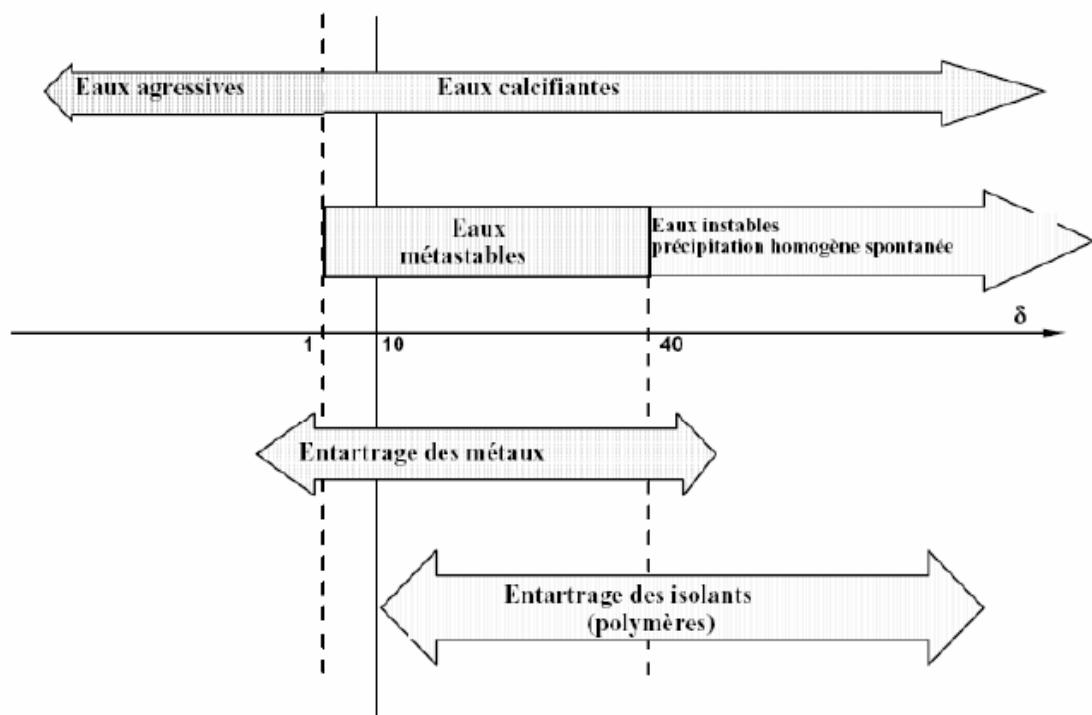
$\beta > 1$  l'eau est calcifiante et est thermodynamiquement susceptible de précipiter localement du carbonate de calcium.

Des considérations thermodynamiques, ainsi que l'expérience, montrent qu'il ne suffit pas que  $\beta$  soit supérieur à 1 pour qu'une germination décelable apparaisse. Pour qu'une germination massive et irréversible, conduisant à la précipitation, se produise il est nécessaire que  $\beta$  atteigne une valeur de l'ordre de 40. Au delà de cette valeur la précipitation dans l'eau est quasi certaine. Mais entre 1 et 40 une germination reste possible et ceci avec une probabilité d'autant plus grande que  $\beta$  s'approche de la valeur 40. Autrement dit, une eau où  $\beta > 40$  est une eau totalement instable, il y a précipitation spontanée du carbonate de calcium alors que lorsque  $1 < \beta < 40$  l'eau est simplement métastable. Ainsi, toute eau sursaturée vis-à-vis de l'équilibre calcocarbonique et comportant une germination de  $CaCO_3$  ne va pas être obligatoirement entartrante. C'est pourquoi on qualifiera cette eau de « calcifiante », figure A.III.3). L'eau est dite « incrustante » lorsque le dépôt de  $CaCO_3$  adhère fortement aux parois.

En pratique, quatre cas peuvent se présenter suivant les valeurs prises par  $\beta$ , voir le tableau suivant :

**Tableau A.III.1. Estimation des coefficients de sursaturation  $\beta$  [20].**

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



**Figure A.III.3. Domaines thermodynamiques des entartrages [18].**

Pour voir la suite de ce chapitre (résolution du système calcocarbonique), veuillez consulter les travaux encadrés par Mr Ketrane, [30], [31], ainsi que sa thèse de doctorat [29].

## Chapitre A.IV : Méthode d'évaluation du pouvoir entartrant

Le pouvoir entartrant d'une eau dépend de ses caractéristiques physico-chimiques, non seulement des concentrations des espèces chimiques qui participent aux équilibres calcocarboniques, mais aussi de la température, de la présence de colloïdes ou de matière organiques, de la conception et des conditions de fonctionnement des installations [32].

Durant ces 20 dernières années diverses méthodes d'études de l'entartrage se sont développées afin de permettre d'apprécier, à l'échelle du laboratoire et dans un temps assez court, le pouvoir entartrant d'une eau. Elles consistent à amener l'eau à étudier à un déséquilibre de sursaturation entre 20 et 30 K<sub>S'</sub> susceptible de donner un dépôt, de façon à accélérer les mécanismes de formations qui conduisent à ce dépôt. Cette déstabilisation sera provoquée par une hausse du pH de la solution [24].

Ces méthodes peuvent être classées en trois catégories :

**-Méthodes électrochimiques :** Cette catégorie est constituée de la chronoampérométrie, qui est la première technique électrochimique développée par Hui et Lédion. Deux autres techniques sont développées par la suite : chronoelectrogravimétrie, et Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) [33], et Voltampérométrie, qui sont toutes fondées sur le principe de la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau par la polarisation d'une électrode métallique à un potentiel suffisamment négatif [34,35].

### **-Méthodes chimiques [14]**

- La méthode du pH critique,
- La méthode LCGE,
- La méthode à évaporation,
- La méthode de précipitation contrôlée rapide(PCR)
- La méthode de la double décomposition [36],
- La méthode d'entartrage sur polymère,
- La méthode du test en continu sur tube.

**-Méthode thermique :** La méthode thermique où 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 [24].

## A.IV.1. Méthodes électrochimiques

### A.IV.1.1. Chronoampérométrie (CA)

L'entartrage accéléré par chronoampérométrie consiste à déposer du carbonate de calcium à la surface d'une électrode de travaille inattaquable d'or ou de platine plongée dans l'eau à étudier et portée à un potentiel suffisamment négatif auquel deux réactions électrochimiques sont possibles [24] :

- La réduction de l'oxygène dissous selon :

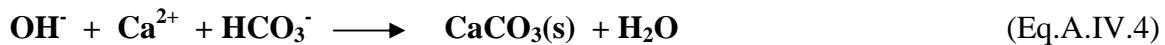


- La réduction de l'eau :

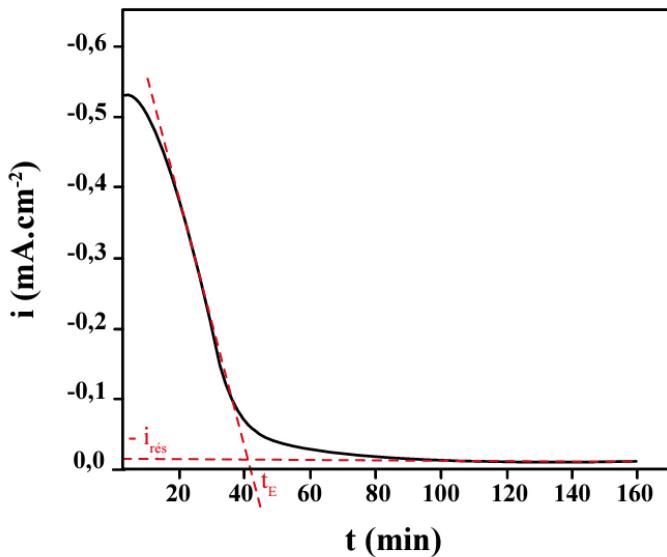


LIN a montré que la réaction électrochimique prédominante est la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau si on opère à -1V/ECS ce qui priviliege la réaction (Eq.A.IV.1).

La génération d'ion hydroxydes dans le voisinage de l'électrode peut augmenter le pH local de plusieurs unités, ainsi que le produit  $(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$ , et forcer ainsi le carbonate de calcium à précipiter sur l'électrode grâce à deux étapes [24,14] :



On mesure l'intensité du courant en fonction du temps (figure IV-1). En se plaçant à un potentiel négativement imposé, le carbonate de calcium se dépose à la surface de l'électrode et finit par la recouvrir complètement avec une couche de  $\text{CaCO}_3$  adhérente et l'électrode devient isolante, le courant décroît au cours du temps. Lorsque l'électrode est complètement recouverte de  $\text{CaCO}_3$ , seul un courant résiduel ( $I_{\text{res}}$ ) très faible traverse le circuit, et il est lié à la morphologie de dépôt. On caractérise l'eau étudiée par son temps d'entartrage  $t_E$ , défini par l'intersection de la tangente au point d'inflexion avec l'axe des abscisses. Il donne une estimation grossière de la potentialité d'entartrage des eaux. Plus le dépôt est compact et adhérent moins l'oxygène diffuse à travers ce film isolant et plus le courant résiduel est faible [24,14].



**Figure A.IV.1. Courbe type de la chronoampérométrie (CA) [14]**

#### A.IV.1.2. Chronoélectrogravimétrie (CEG)

Cette méthode combine entre la chronoampérométrie et la microbalance à quartz par laquelle il est possible de suivre en permanence les changements de masse extrêmement petits. Le changement de fréquence,  $\Delta f$ , est proportionnel à la masse de tartre déposé,  $\Delta m$ , sur la surface de l'électrode [14]. On peut accéder à des variations de masse extrêmement faible, inférieures au  $\mu\text{g.cm}^{-2}$  [32].

#### A.IV.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale, de faible amplitude de potentiel. Cette méthode va permettre d'obtenir des informations sur les étapes élémentaires constituant le processus électrochimique global, et les caractérisations de surface siège de réactions électrochimiques [14,37].

#### A.IV.1.4. Voltampérométrie

C'est une technique qui consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale et à enregistrer la réponse en courant. Pour une réaction rapide le courant est entièrement limité par le transport de matière et présente un plateau dit palier de diffusion [34].

## A.IV.2. Méthode non électrochimique

### A.IV.2.1. Méthode du pH critique

La méthode du pH critique proposée par (Feitler 1972) consiste à accroître le taux de sursaturation de l'eau à étudier par apport d'ions  $\text{OH}^-$  jusqu'à l'obtention de la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  [19].

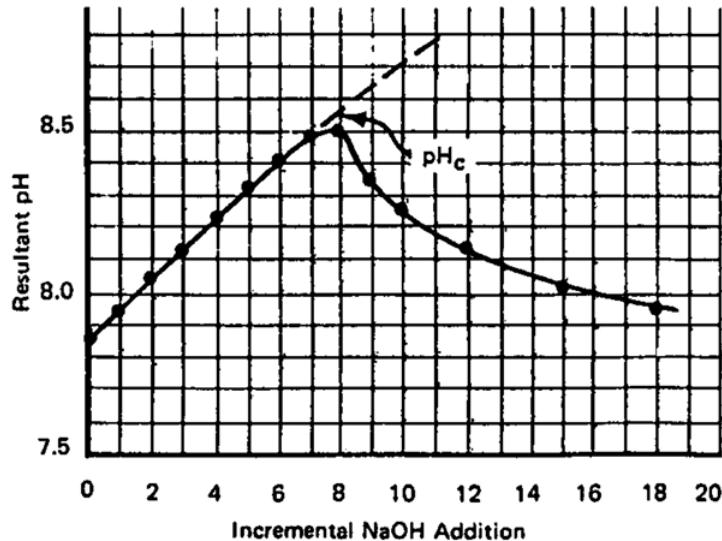
Elle repose sur le fait qu'il existe un pH critique supérieur à celui de l'entartrage. C'est-à-dire que lorsque le pH réel dépasse le pH critique, un précipité se forme dans la solution. En fait les réactions pertinentes suivantes interviennent dans la formation du tartre :



Lorsque le NaOH est ajouté à l'eau,  $\text{OH}^-$  neutralise  $\text{H}^+$  en réaction (Eq.A.IV.5). Ceci élimine  $\text{H}^+$  de la réaction (Eq.A.IV.6) et (Eq.A.IV.8) et provoque le déplacement de cette réaction vers la droite, générant davantage de  $\text{CO}_3^{2-}$  libre en solution. Au fur et à mesure que du NaOH est ajouté, ce processus se poursuit avec l'augmentation du pH qui l'accompagne jusqu'à ce qu'une quantité suffisante de  $\text{CO}_3^{2-}$  soit présente pour dépasser la solubilité de  $\text{CaCO}_3$  et que sa précipitation se produise. La réaction (Eq.IV.8) pour rétablir l'équilibre nécessaire, la réaction se déplace vers la droite pour générer plus de  $\text{CO}_3^{2-}$  et en même temps crée du  $\text{H}^+$  supplémentaire, la présence de  $\text{H}^+$  supplémentaire abaisse le pH. C'est cette séquence qui entraîne la diminution du pH lorsque du NaOH supplémentaire est ajoutée.

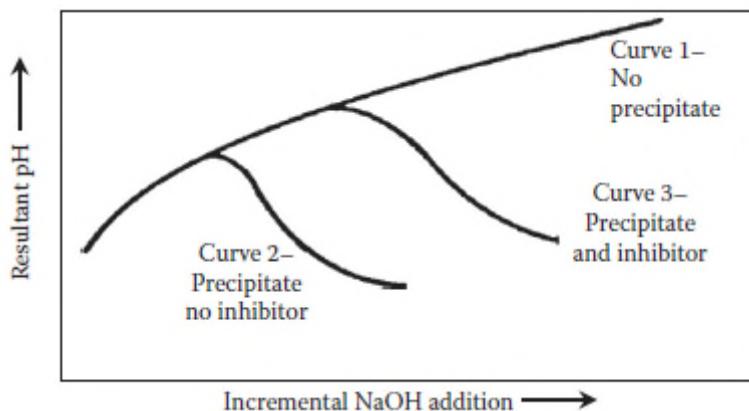
Le pH critique est déterminé en ajoutant à l'eau un incrément de NaOH et en traçant le pH obtenu. La figure A.IV.3 présente une représentation graphique des données types. Le point sur l'extension de la courbe juste au-dessus du premier ralentissement (maximum) de la courbe est le pH critique ( $\text{pH}_C$ ).

La figure A.IV.4 donne un exemple d'application de cette méthode à l'effet d'un inhibiteur de tartre [35].



**Figure A.IV.2. Courbe type de la méthode de pH critique [19]**

Ainsi une représentation graphique du dosage pH/NaOH en présence d'un inhibiteur présentera une valeur de pH critique plus élevée, et le niveau du pH critique peut être utilisé pour évaluer l'efficacité de l'inhibiteur figure A.IV.4 [33].



**Figure A.IV.3. Exemple de courbe de titrage expérimentale utilisant la méthode de pH critique [33]**

#### A.IV.2.2. Méthode LCGE

Cette technique porte le nom du laboratoire qui a développé ce montage « ROQUES et GIROU. (1974) ; DEDIEU et al. (1994) », Laboratoire de Chimie et de Génie de l'environnement (LCGE) [19,38]. 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. Par ailleurs l'ensemble des manipulations

s'effectue sous atmosphère gazeuse de composition connue de façon à contrôler parfaitement les variations de concentration en CO<sub>2</sub> dissous qui constituent le principal moteur d'une évolution du système conduisant à l'entartrage, comme le montre la réaction suivante [38] :



Cette réaction résulte de deux réactions, une première réaction induisant l'élévation du pH :



En effet le dégazage du CO<sub>2</sub> déplace l'équilibre dans le sens de la consommation des H<sup>+</sup>, donc vers une élévation du pH selon la deuxième réaction :



Les solutions carboniques pures utilisées sont, rappelons-le des solutions aqueuses ne contenant que des cations Ca<sup>2+</sup> et des anions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, à l'exclusion de tous autres cations ou anions sauf les anions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pouvant se former par dismutation de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> obtenue par la dissolution complète de CaCO<sub>3</sub> initial [36].

L'évolution du pH et du titre calcique est suivie tout le long de l'expérience. Connaissant ces deux paramètres, la pression partielle du CO<sub>2</sub> et la sursaturation ( $\beta$  : beta) sont calculées respectivement à partir des équations (Eq.A.IV.12 et Eq.A.IV.13) [38].

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{4.10^{pH - pK_1}}{\pi} \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-} \quad (\text{Eq.A.IV.12})$$

$$\beta = \frac{(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-})}{\pi} \quad (\text{Eq.A.IV.13})$$

#### A.IV.2.3. Méthode à évaporation

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

- une analyse chimique pour déterminer la masse précipitée de CaCO<sub>3</sub> ;
- une analyse morphologique pour définir les caractéristiques moyennes des cristaux (diamètre, forme et longueur) [35].

#### A.IV.2.4. Méthode de précipitation contrôlée rapide(PCR)

La méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (dite méthode PCR) proposée par Ledion et al. en 1997, pour évaluer le pouvoir entartrant d'une eau. La méthode utilisée consiste à porter l'eau à un pH suffisamment élevé suite au dégazage du CO<sub>2</sub> par une agitation régulée, à un degré de sursaturation de l'ordre de 20 à 30 Ks'. La valeur maximale est obtenue en jouant

sur l'équilibre CO<sub>2</sub> dissous avec CO<sub>2</sub> atmosphérique, équilibre régit par la loi d'Henry [19].

#### A.IV.2.5. Méthode de la double décomposition

Cette méthode consiste à sursaturer l'eau. Cette dernière est composée d'un mélange de deux solution, le plus souvent le chlorure de calcium et un sel de carbonate ou d'hydrogénocarbonate, appelée par la suite double décomposition [36].

#### A.IV.2.6. Méthode d'entartrage sur polymère

En utilisant la même procédure de dégazage du CO<sub>2</sub>, Ledion et al. cité dans [14], ont également proposé une méthode gravimétrique qui est basée sur la capture électrostatique du noyau de CaCO<sub>3</sub> sur une paroi isolante de polyéthylène. L'échantillon est un tube de polyéthylène. Il est immergé dans un bêcher en acier inoxydable contenant de l'eau d'essai, qui est dégazé par agitation magnétique. Les échantillons d'essai et de référence sont nettoyés avant l'utilisation suivie par une pesée sur une balance précise à un dixième de milligramme. Après le test, les échantillons sont retirés du bêcher, séchés et ensuite stabilisés pendant une longue période dans le chambre d'équilibrage puis sont pesés. Le gain de poids dû au dépôt est déterminé en tenant compte de la variation de poids de l'échantillon de référence [14].

#### A.IV.2.7. Méthode de tubes en continu

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

#### A.IV.3. Méthode thermique

Hui et al. cité dans [22], ont développé un système d'essais appelé « évaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins ».

Les tubes usinés dans les matériaux étudiés sont montés en série avec des joints en matière plastique. La température de l'eau est contrôlée par un bain thermostaté, et le débit d'entrée et de sortie sont maintenus constants. L'entartrage se produit sur les parois des tuyaux par effet thermique (chauffage de l'eau). Elle peut être appliquée à l'étude du pouvoir entartrant de l'eau, mais également pour l'étude des matériaux vis-à-vis de leurs propriétés entartrantes. Les désavantages de ce test sont liés à la durée longue de l'expérience (8h/jour, pendant plusieurs semaines) et le grand volume de l'eau utilisé (35L/h) [22].

## Chapitre A.V : Inhibition du phénomène d'entartrage

L'entartrage se définit comme un dépôt cristallin dont l'apparition est gênante lorsque les cristaux formés adhèrent aux parois. Depuis longtemps des méthodes de prévention ont été recherchées soit en agissant sur les causes soit sur les conséquences :

- au niveau des causes, on doit éliminer les ions à partir desquels le tartre peut se former.
- au niveau des conséquences, si l'on admet que l'apparition des cristaux est fatale, on peut essayer de retarder le phénomène de germination, ou de favoriser la germination homogène aux dépend de la germination hétérogène [32].

### A.V.1. Inhibition de l'entartrage et inhibiteurs

L'entartrage peut être prévu par des techniques physiques et chimiques. Le traitement magnétique antitartrage ou le traitement de l'eau dans un champ électrique ou un champ électromagnétique ou par les ultrasons sont des techniques physiques largement utilisées. L'avantage de ces procédés est le maintien de la minéralisation, ce qui permet de les appliquer aux eaux de distribution, tout en empêchant les précipités de carbonate de calcium d'adhérer aux surfaces solides.

Les méthodes chimiques de lutte contre l'entartrage sont : la vaccination acide, la séquestration, la décarbonatation et la déminéralisation sur résine échangeuses d'ions. Leur principe consiste à modifier la composition de l'eau pour la rendre moins entartrant [29].

Elles sont très couramment employées, elles agissent soit sur la germination, soit sur la croissance des germes de  $\text{CaCO}_3$  [29]. Et pour sélectionner la technique de détartrage, il est nécessaire de connaître le type, la quantité de tartre, sa composition et sa texture [39].

#### A.V.1.1. Mécanismes d'inhibition de l'entartrage

Si l'effet de ses molécules inhibitrices est certain, les mécanismes mis en jeu demeurent encore non totalement élucidés. Ainsi, plusieurs modes d'action sont envisagés : il s'agit de retarder la germination, limiter la vitesse de croissance des cristaux [29], ou sur les deux en même temps [40], favoriser la germination homogène au détriment de la germination hétérogène, ou encore déformer les cristaux, leur donnant une structure très fiable et non-adhérente aux parois [29]. Le mécanisme d'inhibition diffère d'un inhibiteur à un autre.

Certains d'entre eux s'absorbent sur les sites actifs du cristal ce qui conduit, par la suite, à la modification des faciès du cristal, donc à la diminution de l'adhérence de ces cristaux sur les parois des installations et à l'apparition des cristaux désordonnés, mal formés et facile à éliminer du milieu aqueux. Pour d'autres, ce sont les groupements fonctionnels qui

s'absorbent sur le cristal, l'autre partie de la molécule hydrophobe reste libre et empêche le cristal d'être en contact avec d'autres cristaux [40].

Les modes d'action des inhibiteurs de tartre, sont considérés de manière suivante :

- **Inhibition de la germination**

C'est la perturbation de la stabilité thermodynamique des nucléons de croissance, et le mécanisme d'inhibition implique alors l'absorption d'espèce inhibiteur [40], D'après TLILI cité dans [8], ces inhibiteurs favorisent la germination homogène aux dépens de la germination hétérogène. Des boues peu adhérentes sont alors obtenues et entraînées dans l'écoulement. Ces inhibiteurs sont actifs à de très faibles concentrations. Ce mécanisme est connu sous le nom d'effet seuil [8], qui définit comme l'inhibition de la précipitation de dépôts par des concentrations très faibles. Au-delà, le produit perd son action d'inhibition par le phénomène de désorption en réagissant comme agent séquestrant (complexant) [40]. L'ensemble des inhibiteurs agissant sur la germination, ont pour effet d'augmenter le temps de germination  $t_g$ . Deux manières sont possibles : diminuer la germination homogène : c'est-à-dire, les agents tartrifuges vont modifier le rayon critique des germes ; diminuer la nucléation hétérogène : dans ce cas, les produits vont s'absorber sur les surfaces possédant des sites de nucléation hétérogène [40].

- **Inhibition de la croissance**

C'est l'interférence ou blocage des processus de croissance des cristaux (pour la croissance cristalline homogène). Le mécanisme applique alors une absorption irréversible d'espèce d'inhibiteur dans les sites actifs de croissance des cristaux, ce qui entraîne leur blocage. L'action de ces produits sur la période de croissance peut avoir plusieurs effets : diminuer de croissance maximum  $V_0$ ; éléver le faciès des cristaux obtenus et/ou diminuer l'adhérence des cristaux formés sur les surfaces [40]. La germination du  $\text{CaCO}_3$  est toujours possible mais dès leurs apparition les germes sont inhibés et ne peuvent plus croître [8].

Il y a essentiellement deux types d'interactions possibles entre l'espèce absorbée et la surface métallique : l'absorption et la chimisorption. Ces deux types d'absorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit et le type d'électrolyte [40].

L'absorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. Elle dépend de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur [40].

La chimisorption est le type le plus important d'interaction entre un inhibiteur et un métal. Le processus d'absorption met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales « d » vacantes de la surface du métal. La chimisorption est un

phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépend de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation [40].

Le mode d'action d'un inhibiteur dépend de ses caractéristiques moléculaires et de la nature du substrat. Lors de la conception d'inhibiteurs de tartre, certains facteurs sont généralement pris en compte. L'inhibiteur doit autant que possible être stable à la température et à la chaleur. L'augmentation de la température ne devrait pas facilement décomposer ou dégrader l'inhibiteur. Cela nécessite que la structure chimique soit complexe et que le point de fusion soit élevé. De plus étant donné que la composition de l'eau de mer ou de formation varie d'une région à une autre, l'inhibiteur doit être compatible avec ces deux systèmes. Par conséquent, un inhibiteur qui fonctionne bien dans une région donnée peut ne pas le faire dans une autre. Le cout de production, le stockage et le transport de l'inhibiteur de tartre devrait être faible [39].

#### **A.V.1.2. Inhibiteur d'entartrage**

Un inhibiteur est une substance qui est ajoutée en faible quantité dans un milieu quelconque afin de ralentir ou d'empêcher l'évolution de certains phénomènes de dépôts. Ce sont des composées dont l'action est d'inhiber une réaction chimique c'est-à-dire de la ralentir ou de l'arrêter. Les produits anti-dépôt sont utilisés à des concentrations nettement inférieures à la stœchiométrie pour l'inhibition contre la formation de dépôts cristallins. En général, ils sont utilisés dans le domaine industriel, d'une manière générale, pétrolière (puits producteur, réservoirs d'hydrocarbures, circuits d'eau, et d'installation de production en général), et aussi dans le domaine de traitement des eaux (eau sanitaire, eau de procédés industriels, eau de chaudière...etc) [40].

#### **A.V.1.2.1. Propriétés des inhibiteurs de dépôts**

L'activité inhibitrice se traduit par le ralentissement ou l'empêchement de la réaction de précipitation. Une bonne stabilité se caractérise par le fait que l'inhibiteur n'évolue pas dans les conditions opératoires (thermodynamiques : pression et température) pour éviter la perte de son efficacité. L'inhibiteur de dépôts doit posséder une bonne résistivité afin de garder toutes propriétés au cours du trainement. Comme il doit respecter les conditions de sécurité (toxicité) respect de l'environnement (biodégradabilité). Même si l'inhibiteur possède toutes les propriétés et caractéristiques citées ci-dessus, il doit être compétitif du point de vu coût pour ne pas constituer une lourde charge pour le procédé de traitement [40].

### A.V.1.2.2. Facteurs influençant les performances des inhibiteurs

Les propriétés inhibitrices des inhibiteurs de dépôt peuvent être significativement affectées par un certain nombre de facteurs, dont les structures chimique et environnementales.

- Les changements dans les conditions expérimentales telles que le pH, la température, les conditions hydrodynamiques.
- La présence de cations bivalents, tels que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ou même  $\text{Zn}^{2+}$ , peuvent conduire à une incompatibilité entre le système et certains produits anti-dépôt ; ce qui provoque la réduction de leurs concentrations dans la solution et donc de leurs efficacité.
- La réduction de leurs efficacité en raison de la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans les eaux de gisement, dans les industries pétrolières.
- Les groupements fonctionnels des inhibiteurs jouent un rôle important dans leur mécanisme d'action. En effet un groupe fonctionnel peut être plus efficace s'il est situé à l'extrémité de la chaîne, plutôt que dans le milieu.
- Le pH des solutions semble avoir une influence sur l'inhibiteur. Il peut avoir une influence sur le degré d'ionisation des fonctions acides et par voie de conséquence, sur la flexibilité de la macromolécule de l'anti-dépôt [40].

Le tableau suivant résume les facteurs majeurs influençant le dosage d'inhibiteurs :

**Tableau A.V.1. Les facteurs majeurs influençant le dosage d'inhibiteurs [29].**

Facteur	Effet sur le dosage
Temps	Le dosage augmente avec le temps de séjour
Degré de sursaturation	Le dosage augmente avec le niveau de sursaturation
pH	Le dosage augmente avec le pH qui influence positivement la vitesse d'entraînement
Température	Le dosage augmente avec la température à cause de son effet sur la cinétique
Suspensions solides	Le dosage devrait augmenter du fait de l'adsorption de l'inhibiteur sur ces suspensions solides
Sites actifs	Le dosage augmente si des sites actifs d'entraînement sont déjà présents

#### A.V.1.2.2.1. Effet de la température sur les inhibiteurs

Les inhibiteurs sont très influencés par la température, et cela a été démontré par R.KETRANE dans [41].

Dans ces travaux il a étudié l'effet de la température et de la concentration de cinq inhibiteurs de tartre (trois polyphosphates, un polyphosphonate et un polycarboxylate) sur la précipitation de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ . Pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs, la précipitation de carbonate de calcium a été induite par une technique électrochimique chronoampérométrie. Les résultats qu'il a obtenus montrent que, pour éviter la formation de tartre, les cinq inhibiteurs commerciaux utilisés (HMPS, MEDPHOS, RPI2000, SECAL et STTP) agissent par effet de seuil. La concentration optimale d'inhibiteurs à une autre. Les cinq inhibiteurs évitent la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  de 20°C à 40°C. Et sous les conditions expérimentales les résultats montrent que les phosphonates ont un pouvoir d'inhibition plus meilleur que les polycarboxylates, ou les polyphosphates. De plus, à 50°C, la plupart des substances testées inhibent correctement aux premiers moments mais tous finissent par perdre leurs efficacités avec le temps, sauf pour SECAL dont le pouvoir inhibiteur resté inchangé. Donc il peut être utilisé pour les eaux souterraines et géothermiques où la température de l'eau peut atteindre 50°C [41].

#### A.V.1.2.3. Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs d'entartrage sont très connus pour leurs effets inhibiteurs de la précipitation du carbonate de calcium [8], et l'efficacité de ces molécules dépend de leurs poids moléculaire, pH et de la température de la solution [29], la composition de l'eau, la nature de l'inhibiteur, sa concentration, et la pression [8].

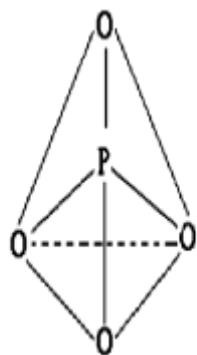
L'ensemble des molécules susceptible d'inhiber la formation de tartre peut être regroupé en famille ayant un groupement ou une architecture commune qui est à la base des propriétés tartrifuges. Il existe plusieurs façons de classer ces inhibiteurs d'entartrage. Généralement, ils sont classés en fonction de la formulation des produit (inhibiteurs organiques, inorganiques, et végétaux), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate [26].

Les inhibiteurs couramment utilisés peuvent être classés en six groupes, à savoir les polyphosphates inorganiques, les polyphosphates organiques, les polymères à base d'acide carboxylique, et les composés à base d'acide éthylène diamine tétra acétique(EDTA) [39] ; les esters phosphoriques ; les polyesters et les acides polyacryliques [40].

Les produits anti-dépôts les plus connus sont :

### A.V.1.2.3.1. Polyphosphates inorganiques

Dans ce type de composés, le phosphore a une structure en association avec quatre atomes d'oxygène occupant les quatre sommets de tétraèdre. Le schéma suivant le représente dans l'espace : par mise en commun d'un ou plusieurs atomes d'oxygène [26].



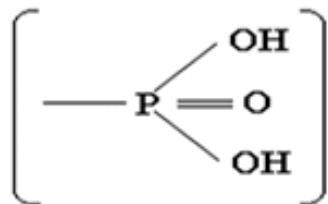
Les polyphosphates inorganiques ont été utilisés dans le traitement des eaux pendant plusieurs décennies. Des études récentes indiquent que plus de la moitié des installations de traitements de l'eau potable aux Etats-Unis ont adopté l'utilisation des additifs contenant des phosphates et des additifs tels que l'orthophosphate, orthophosphate de zinc, le polyphosphate et divers mélange de phosphate [19].

Ces inhibiteurs sont particulièrement efficaces pour des pH de 8 à 10, gamme de pH où la précipitation du carbonate de calcium est maximale. L'inconvénient des polyphosphates inorganiques dans le traitement des eaux est leurs hydrolyses rapides en ions orthophosphates qui sont nocifs pour l'environnement [19]. Par ailleurs, ce type d'inhibiteurs présente aussi l'inconvénient de ne pas être efficace à température élevée [29].

Le mécanisme proposé pour cette inhibition est l'adsorption de phosphate sur les sites actifs de la surface de la calcite, qui bloque la croissance cristalline [19].

### A.V.1.2.3.2. Polyphosphonates ou phosphonates organiques

Les phosphonates organiques caractérisés par un ou plusieurs groupements d'acide phosphorique  $\text{H}_2\text{PO}_3$  [19].



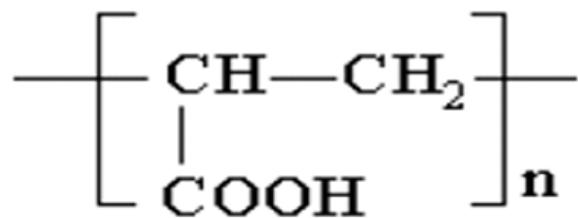
Ils sont complexant de plusieurs cations métalliques. Ils sont plus résistants à l'hydrolyse et ont une activité constante dans une zone étendue de pH et de température. En effet, JONASSON et al. cité dans [29], ont montré qu'ils sont stables à des températures allant de 25 jusqu'à 200°C [29].

Les phosphonaes les plus usuels sont l'HEDP (acide hydroxy éthylidène diphosphonique), l'ATMP (acide amino triméthylène phosphonique), l'EDTMP (acide éthylène diamino tétraméthylène phosphonique), l'HDTMP (acide hexaméthylène diamino tétraméthylène phosphonique) et le DTMP (acide diéthylène triamino pentaméthylène phosphonique) [29].

### A.V.1.2.3.3. Polycarboxylates

Les acides polycarboxyliques (PCA) sont d'autres inhibiteurs d'entartrage qui agissent par effet de seuil [29]. Ces composés sont des polymères organiques linéaires ou cycliques caractérisés par la présence de nombreux groupement carboxyliques.

Utilisés pour réduire ou éliminer la formation de tartre. Ils sont obtenus principalement par la polymérisation de l'acide acrylique  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$  conduisant aux homopolymères dont le motif de base est :



Les PCA utilisés pour leurs propriétés antitartrare sont généralement ceux de faible masse moléculaire moyenne. Parmi les acides polycarboxyliques les plus familiers, on distingue : les acides polyacryliques, les acides polyméthacryliques et les acides polymaléiques [29].

Reddy et Hoch cité dans [41], ont montré que l'inhibition de la croissance des cristaux de calcite par les acides polycarboxyliques cycliques semble impliquer le blocage des cristaux sites de croissance sur la surface minérale par plusieurs groupes carboxylate [41].

Le mode d'action proposé pour ces inhibiteurs d'entartrage est le suivant :

- Ils s'absorbent de façon sélective sur les sites de croissance des cristaux.
- Cette adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés [19].

#### A.V.1.2.3.4. L'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA)

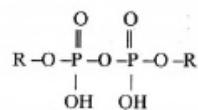
C'est un agent complexant connu, qui interagit avec une multitude de cations. L'EDTA est souvent utilisée pour étudier la solubilité des dépôts comme le sulfate de baryum, ou les sulfates de calcium [40]. L'EDTA est efficace dans une large plage de température, de pH et de qualité de la solution et tolérant au calcium, mais l'EDTA est très coûteux [39].

Les formules de ces inhibiteurs sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

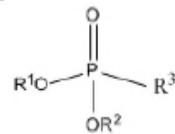
**Tableau A.V.2. Formules développées des principaux inhibiteurs de dépôt [40].**

Nom de l'inhibiteur	Formule développée
EDTA (Ethylène diamine tétra acétique de sodium)	
Les polyphosphates	
Les organophosphates	
Les polyacrylates	

Les esters des phosphates organiques  
R : radicale hydrocarbure (Méthyle,  
Ethyle....etc.)



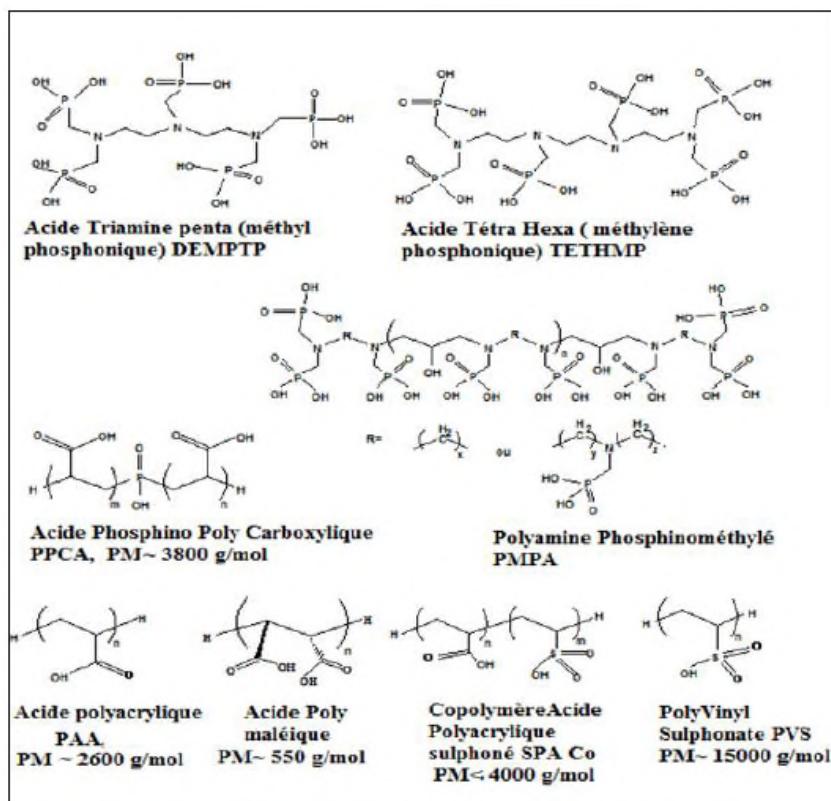
Phosphonates  
R : radicale (Méthyle, Ethyle....etc.)



### A.V.1.2.3.5. Inhibiteurs polymériques

En général, les espèces polymères possèdent un pouvoir inhibiteur élevé au début des temps de séjour qui temps à diminuer progressivement. A partir de ces observations, il est suggéré que ces polyélectrolytes, fonctionnent principalement par un mécanisme d'inhibition de la germination. Suivant la nucléation initiale, ils continuent de retarder la croissance des cristaux, mais ne semblent pas bloquer complètement la croissance et ils deviennent donc moins efficaces avec le temps car ils sont consommés dans le réseau cristallin en croissance [40].

Quelques exemples de molécules polymères inhibiteurs utilisées en industrie [40] :



**Figure A.V.1. Les structures de type d'espèces d'inhibiteur de dépôts déployés dans un traitement de compression [40].**

#### **A.V.1.2.3.6. Amine grasse filmantes**

Les amines filmantes ont pour fonction de former une barrière constituée d'une couche mono moléculaire d'un produit à chaîne plus ou moins longue. Selon Roques et al. cité dans [26] ; les amines grasses filmantes s'adsorbent sur les parois métalliques, en modifiant leurs énergie de surface. Les modifications de la surface peuvent réduire la germination hétérogène de carbonate de calcium [26].

#### **A.V.1.2.3.7. Inhibiteurs verts**

Les dépôts de tartre indésirable entraînent souvent de nombreux problèmes technique et économique comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre A.II. Pour résoudre les problèmes de détartrage, plusieurs processus peuvent être recommandés, notamment l'ajout d'inhibiteurs chimiques. Et ceux utilisés dans l'industrie comprennent les phosphates et polyphosphates, les esters de phosphate, les phosphonates organiques, les polycrylates et divers autres polymère et copolymères de phosphonates, carboxylates et sulfonates. L'efficacité des composés phosphorés et azotés contre la formation de tartre a été déjà démontrée. Cependant, l'utilisation de tels composés génère une modification du cycle biologique. Comme rapporté par Camargo et al. cité dans [42]. Les inhibiteurs sont toxiques pour l'environnement et la santé. Dans le cas de la flore bactérienne, ils peuvent agir en tant que perturbateurs de l'écosystème. Des recherches sont en cours pour de nouvelles formulations inhibitrices qui doivent être compatibles avec l'environnement généralement appelé « inhibiteurs verts » [42]. Les préoccupations environnementales exigent également que les inhibiteurs soient biodégradables et non toxiques ou du moins peu toxiques. Le profil d'un inhibiteur bon et respectueux de l'environnement comprend une excellente inhibition du tartre, une faible toxicité pour les organismes aquatiques et humains, une biodégradabilité élevée, une faible classe de risque pour les eaux, un bon rapport qualité/prix et un environnement exempt de phosphore, d'azote et de phosphore, et métaux lourds [39].

Néanmoins, cette biodégradabilité limite le stockage et l'utilisation à long terme d'extraits de plantes/ matériaux locaux. La décomposition des extraits de plantes par des micro-organismes peut être empêchée par l'addition de biocides et d'autres agents stabilisants. Par conséquent, certains extraits de plantes pourraient être mélangés avec des biocides pour obtenir des inhibiteurs de tartre efficaces [39].

### A.V.2. Synthèse bibliographique des travaux effectués

A.M. Abdel-Gaber et al. [43], ont étudié l'extrait de feuilles de figuiers (*Ficus carica L.*) en tant que nouveau anticalcaire écologique pour les dépôts calcaire de  $\text{CaCO}_3$  sur l'acier dans une solution de saumure  $\text{CaCl}_2$ . Elle a été étudiée à 40°C à l'aide de techniques de chronoampérométrie, de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et de mesures de conductivité, en conjonction avec un examen microscopique. La surface occupée par les dépôts de tartre diminue avec l'augmentation des concentrations d'extrait de feuilles du figuier et la concentration critique requise pour empêcher la formation de tartre était de 75ppm [43].

L.A. Castillo et al. [44], ont récemment mis au point un produit inhibiteur de tartre basé sur le composant chimique de la plante « Aloé vera », et les performances de ce produit anticalcaire à base de polysaccharide ont été évaluées au laboratoire, simulant le système de transfert d'eau et de pétrole des stations d'écoulement aux réservoirs. Ensuite le produit a été évalué dans des essais pilotes sur le terrain dans deux puits pendant 50 jours qui offre une efficacité égale, voir supérieure dans certains cas aux traitements chimique classiques, dans les même conditions d'évaluation. L'injection d'inhibiteur de tartre est réalisée au fond du trou à travers un tube capillaire. Les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage(MEB, PHILLIPS XL30), par spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie(EDX, PHILLIPS XL30), et par diffraction des rayons X (XRD,PANalytical X'Pert PRO, avec une cathode de cuivre), et à la fin ils ont définit la dose recommandée pour l'inhibiteur dans le puits étudié à 15.2 ppm, et les résultats montre l'absence de tout précipité dans la tête du puits, le coupon et le porte-coupon, ce qui démontre l'efficacité de l'inhibiteur de tartre à base d'Aloé vera [44].

A.M. Abdel-Gber et al. [45], ont étudié l'efficacité de extrait de feuille d'olive (*Olea europaea L.*), en tant que nouvel inhibiteur écologique, antitarre et anticorrosion de l'acier dans une solution de saumure  $\text{CaCl}_2$ , par spectroscopie d'impédance électrochimique(EIS), polarisation potentiodynamique, techniques de chronoampérométrie et examens microscopiques. Ils ont essayé avec des concentrations de 5 à 50 ppm, La concentration critique d'extrait requise pour inhiber complètement la formation de tartre s'avère être de 50ppm d'extrait de feuilles d'oliviers [45].

A.M. Abdel-Gaber et al. [46], ont étudié les propriétés anticalcaire de coques et de feuilles de *Punica granatum* dans une saumure alcaline à 25°C , à l'aide de mesure de conductivité, de la spectroscopie d'impédance électrochimique et chronoamperométrie en conjonction avec des examens au SEM, EDX, et des examens au microscope optique. Deux composants majeurs de la coque, les polyphénols punicaline et punicalagine, pourraient être impliqués dans le processus d'inhibition. Selon la mesure de chronoamperométrie, la densité de courant a augmenté à parti du moment où la concentration d'extrait de coque a augmenté de 10 à 100 mg/l. il faut noté que l'extrait aqueux à une concentration de 50mg/l était toujours efficace en tant qu'inhibiteur de l'entartrage après stockage à 5°C [46].

B. Tribollet et al. [42], ont développé un nouvel inhibiteur vert « extrait aqueux de *Paronychia Argentea* », destiné à réduire la formation de tartre de carbonate de calcium sur des surfaces métalliques. Les effets de la température et des biocides sur l'efficacité de l'inhibiteur ont été étudiés. Ses propriétés antitartrare ont été évaluées par la méthode de la chronoampérométrie et les couches calcaires ont été caractérisées par des observations au microscope électronique à balayage(SEM). Une inhibition complète de l'entartrage a été obtenue avec une concentration de 70ppm d'inhibiteur vert pour de l'eau calcocarboniquement pure à 20°C et à 45°C. Cependant, son efficacité a été réduite à 60°C [42].

H. Cheap-chapentier et al. [47], ont récemment effectué des expériences chronoampérométriques(CA) pour tester les performances d'inhibition du tartre d'un extrait aqueux d'une plante algérienne, *Paronychia argentea*. Ils ont montré que les solutions mères de *P.argentea*, agissaient comme un bon antitartrare de la formation de CaCO<sub>3</sub>. Récemment Hannache et al. ont mis en évidence un effet inhibiteur significatif d'extraits de *paronychia argentea*, mais également d'*Arenaria ammophila* et de *Parietaria officinalis*. De plus, la microscopie électronique à balayage (SEM) et la diffraction des rayons des rayon X ont été utilisées pour caractériser les cristaux. Toutes les experiences ont été effectuées à 30°C. Le pH de travail a été fixé à 5,7. Pour une concentration de 300ppm de *S.rubra* et de 700ppm de *P.officinalis*, le courant diminue légèrement ce qui suggère que l'électrode n'est pas recouverte d'une couche de CaCO<sub>3</sub>. Son efficacité diminue lorsque elle augmente de 300 à 600 mg/l, et même comportement a été observer pour *P.argentea* de 70 à 140.

En utilisant la méthode de FCP la précipitation de CaCO<sub>3</sub> en solution a été totalement inhibée pour 30mg/l de *S.rubra* et 100mg/l de *P.officinalis*. pour une concentration de 30 s rubra est plus efficace (100%) que p.off (40%).ils ont montrés que les concentrations optimales obtenues par la méthode FCP son 7 à 10 fois inférieures à celles obtenues par la méthode CA.

Le FCP est une méthode non électrochimique qui consiste à dégazer les CO<sub>2</sub> dissous de l'eau par agitation modérée. Les images du MEB de précipités de carbonate de calcium ont révélé certaines modifications de la taille et de la nature des cristaux de CaCO<sub>3</sub> dues à la présence de *S. rubra* ou de *P. officinalis*.. Cependant aucune déformation des cristaux n'a été observée en présence de ces inhibiteurs. Dans le cas de faible concentration de P.A les cristaux de calcites et de vaterite étaient fortement déformés et faciles à distinguer [47].

R. AIDOUD et al. [48], ont étudié les propriétés anti-incrustation de l'extrait aqueux de feuilles d'oliviers (*Olea europaea L.*) en tant qu'inhibiteur de tartre naturel pour la surface de l'acier inoxydable dans l'eau brute de Hammam, à l'aide de techniques de spectroscopie en conjonction avec un examen microscopique. La CA montre que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en extrait.

De nouvelles formules sont développées et testées pour le détartrage de CaCO<sub>3</sub> telles que la gélatine, la carboxyméthylcellulose et la kératine. Chaussemier et al. se sont concentrés sur certains anticalcaire généralement appelés « inhibiteurs verts », dérivés des produits pétrochimiques.

Abd-El-Khalek et al. cité dans [48], ont étudié l'effet des feuilles du palmier.

Abdel-Gaber et al. ont utilisé l'extrait d'OL comme inhibiteur de tartre à différentes concentrations pour la surface d'acier dans une solution de saumure. Comme ils ont signalé qu'une concentration critique de 50 ppm d'extrait est nécessaire pour obtenir une inhibition du tartre de 83%. Il a été rapporté que cette inhibition peut être attribuée à la formation complexe des molécules extraites avec les ions calcium présents, mais leur mécanisme de prévention du tartre n'est pas encore bien connu en détail.

Macierjewska et al. cité dans [48], ont synthétisé et caractérisé un complexe d'acide caféïque, constituant de l'extrait d'OL, avec des ions calcium. Ils ont démontré que l'acide caféïque lie les ions calcium par le biais de groupes carboxyliques et forme un noyau de complexe caféïque qui s'absorbe à la surface à un stade précoce et empoisonne les noyaux cristallins qui les entourent. Cette étude vise mieux à comprendre la formation du tartre sur l'acier inoxydable dans l'eau potable en présence de l'extrait d'OL en tant qu'inhibiteur de l'entartrage. L'effet de cette extrait a été étudié à l'aide d'une chronompermétrie, d'une spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et d'un examen microscopique.

Et une dose de 100 ppm de l'extrait était optimale pour atteindre une efficacité de 100% à 25 °C, et son efficacité diminue à mesure que la température augmentait [48].

Y. Wang et al. [49] ont montré que plusieurs études ont été réalisées sur l'inhibition du tartre en utilisant des polymères synthétiques sans phosphores, tels que le poly(éthylène

glycol), le poly (acide acrylique), le poly (acide citrique) et le poly(acide maléique), comme antitartr. Cependant ces anticalcaires polymères sont généralement non biodégradables. Les antitartrés verts, tels que l'acide polyaspartique, l'acide polyalkylepoxy succinique et l'acide polyépoxy succinique, suscitent de plus en plus d'attention en raison de leurs caractéristiques non phosphorées, peu toxiques et biodégradables. Ces anticalcaires verts comprennent généralement d'abondants groupes hydroxyle et carboxyle, qui jouent un rôle essentiel dans le contrôle en raison de leurs excellent effets de chélation, de dispersion des cristaux .en outre, les polysaccharides, un type de polymères naturels très important , tels que l'amidon, la cellulose, le chitosan, la pectine,etc.,présentent de nombreux avantages, à savoir non seulement les divers groupes actifs qu'il contiennent, y compris les groupes hydroxyle et carboxyle, mais aussi leurs caractéristiques distincts, tels que le respect de l'environnement, la disponibilité généralisée, la biodégradabilité et le faible coût. De plus étant donné qu'il contiennent de nombreux groupes contenant de l'oxygène, ces polysaccharides peuvent être modifiés chimiquement et introduits avec divers groupes fonctionnels sur leurs squelette, en utilisant greffe, éthérification, estérification, oxydation,etc, pour améliorer encore leurs performances d'application, le carboxyméthylamidon (CMS) est l'un des meilleurs dérivés de la planète qui contient des groupes hydroxyle et caraboxyle abondants sur le squelette de la chaîne. Et ils ont montré que la concentration optimale pour une efficacité de 89.8% été de 60 mg/L [49].

R. Menzri et al. [50] ont étudié l'utilisation d'un inhibiteur de nouvelle couleur « RS1600 » pour la réduction de la formation de carbonate de calcium. RS1600 est un type de vitamine soluble dans l'eau, il présente des avantages en termes de réduction de la teneur en carbonate de calcium. Il contient également des caractéristiques biodégradables et non toxique. L'effet inhibiteur se produit à très faibles concentrations. Ses performances sont évaluées et comparées à l'aide de différentes méthodes anticalcaire chimique et électrochimiques. Les analyses IR, de diffraction des rayons X et de spectroscopie Raman ont mis en évidence des modifications de la structure cristalline, le  $\text{CaCO}_3$  cristallisant de la calcite en vaterite. RS1600 est le mélange de deux vitamines : thiamine (50%) et pyridoxine (50%).

Dans la première partie ils ont utilisé la technique de dégazage du  $\text{CO}_2$  dissous par agitation et les résultats en été vérifiés par une deuxième méthode: il s'agit de la technique de dégazage du  $\text{CO}_2$  dissous par aspersion d'azote. Dans l'essai de précipitation, 500ml d'eau traité et non traitée ont été placés dans une cellule en acier inoxydable et immergés dans un bain d'eau thermostatique afin de maintenir la température de 30°C. Ils ont optimisé une concentration

de 160mg/l pour un temps de germination de 72 min par la méthode de dégazage par agitation [50].

Reno et Endaryanto, cité dans [39] on préparé des inhibiteurs de tartre au CaCO<sub>3</sub> en modifiant 2g d'extraits de Gambier en poudre avec 1g d'acide enzoïque et 2g d'acide citrique. Auparavant, Viloria et ses collègues avaient préparée des inhibiteurs de tartre à partir de gel d'Aloe vera et de méthanol.

Les extraits de feuilles de figue (*Ficus carica L.*) ont été utilisés pour inhiber les dépôts de carbonate de calcium. Parmi les autres substances végétales considérées comme inhibiteurs de tartre efficaces, citons les polysaccharides de mauvaise herbe et l'ester méthylique de l'huile de soja et les extraits de feuille de punicagranutum. Il existe également des rapports sur des produits ou des composés à base de plantes et de produits naturels tels que l'acide humique, la leucine, l'acide citrique et le xanthane utilisés comme inhibiteurs de tartre [39].

E.b. Ituen et J.I. Ime-Sunday [39] ont montré que la cellulose et la lignine étant tous deux des polymères organiques, le bois peut être considéré comme une bonne source de polymères organique qui pourrait avoir des sites de chélation capables d'inhiber la croissance des cristaux de tartre par effet d'absorption ou changement de morphologie. Ils ont montré que le bois est principalement composé de cellulose d'hémicellulose, de lignine et de substances extractives. Chacun de ces composants contribue aux propriétés des fibres, qui ont finalement un impact sur les propriétés du produit. La cellulose et les composants chimiques principaux de la paroi des fibres contribuent pour 40 et 45% au poids sec du bois. La lignine, un composant du bois, est un polymère organique présent dans le bois.

Chanvre séché est un autre matériau potentiel pour la conception d'un inhibiteur de tartre, car il contient également de la cellulose, de l'hémicellulose, de la pectine et de la lignine. Avec ces constituants, le chanvre séché est une bonne source de polymères organiques pouvant potentiellement être utilisés comme inhibiteur de tartre.

Les principaux groupes de composés de la racine de chicorée sont les glucides, notamment le sachharose, le glucose et le fructose, les fructooligosachharides, les polyphénols et l'inuline dont le contenu atteint en moyenne 21%. La carboxyméthylinuline(CMI) a été rapportée comme un bon antitarbre vert formé par carboxylation d'un carbohydrate naturel obtenu à partir de la plante de chicorée. Par conséquent, les extraits de plantes de chicorée pourraient trouver une application en tant qu'inhibiteur de tartre, car ils sont composés d'inuline, constituant principal, à environ 60-80%.

Une autre plante à haute teneur en inuline est l'artichaut de Jérusalem avec plus de 80%. Un aspect important pour la qualité de l'inuline et son degré de polymérisation(DP). Il est également composé de protéines fructose et de glucose (sucre) et de composés bioactifs. Par conséquent, l'artichaut de Jérusalem en tant qu'une bonne source d'inuline pourrait également être un bon inhibiteur de tartre. Pour l'utilisation dans les champs pétrolières [39].

AV Fakheeva et al. [51], ont étudiés les propriétés de carboxyméthylcellulose sodique et l'arabinogalactane sur le détartrage du carbonate de calcium. Ils ont montré que ces deux antitartres inhibent la cristallisation du carbonate de calcium à partir d'une solution aqueuse sursaturée à 80°C. Les tailles des cristaux formés en présence de l'arabinogalactane, sodium-carboxyméthylcellulose (NaCMC), et de néonol AF 9-10 diminuent en moyenne de 7 à 12 µm et change de structure. De nouveaux réactifs «verts» très efficaces pour les champs pétrolières ont été développés sur la base de néonol et de polysaccharides naturels. Pour une eau préparée à partir de sels analytiquement purs ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ). L'efficacité de ces inhibiteurs a été déterminée sur le processus de détartrage par blocage capillaire à une température de 80°C, ils ont montré qu'à des concentrations de 50, 20,30 mg/L, respectivement, les réactifs inhibent les processus de détartrage de  $\text{CaCO}_3$  et leurs efficacité fait ~90-98% [51].

A. Karar et F. Naamoune, [52] se sont basés sur l'utilisation de l'acide citrique(AC), en tant qu'inhibiteur pour la formation de tartre sur l'acier inoxydable en utilisant de l'eau de forage (102°F) dans des conduites domestiques. Leur étude montre l'évolution du comportement de  $\text{CaCO}_3$  en utilisant la chronoampérométrie, l'impédancemétrie et la méthode de précipitation contrôlée rapide. L'étude de l'acide citrique démontre électrochimiquement une inhibition moyenne de la calcite avec une concentration de 70 ppm, l'inhibition atteignait 80% [52].

Z. Mohammadi et M. Rahsepar [53], ont étudié l'extrait de *bistorta officinamis*, qui a été parfaitement caractérisé en tant qu'inhibiteur vert efficace pour la prévention de la corrosion et des problèmes de tartre dans les systèmes d'eau de refroidissement. Les extraits de plantes contiennent divers composés chimiques qui peuvent être absorbés sur la surface du métal via des groupes fonctionnels dans leur structure moléculaire et qui agissent en tant qu'inhibiteurs. À cet égard, de nombreux extraits de plante, à savoir *Cordia Latifolia*, *Curcumin*, *Azadirachta Indica*, *Punica Granatum*, *Momordica Charantia* et l'extrait aqueux de racine de betterave (pour la corrosion).

Plusieurs études ont été menées et ont indiqué que des extraits aqueux de *Paronychia argentea*, *Spergularia Rubra* et *Parietaria officinalis*, la coque de *Punica Granatum* et de la

feuille de *Punica Granatum* pouvaient être utilisés pour inhiber la formation de tartre dans la présence d'ions durcissant à l'eau. Récemment, ils ont étudié l'arbre de *Muzujgalls* de *Quercus Infectoria* en tant qu'inhibiteur de corrosions vertes et antitartre pour le traitement des eaux des systèmes de refroidissement. L'échantillon utilisé dans cette étude et de l'acier doux. Cette plante se trouve en Iran [53].

Une analyse par spectrométrie de masse en phase gazeuse a été réalisée pour analyser la composition chimique de l'extrait à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse. des échantillons d'acier doux ont été broyé et polis pour former une surface semblable à un miroir, puis ont été immergés dans de l'eau de refroidissement simulée en présence et en absence d'extrait de 1000 ppm de *Bistorta Officinalis* pendant 3h à 70°C et à pH 8.5 afin de faciliter la formation de tartre .cette plante contient des composants organiques composés d'un groupe OH et peut donc se lier à la surface du métal en partageant les électrons du groupe OH et les orbitales d'vacantes de l'acier doux [53].

E Khalmis et al. [54], ont fait une étude de comparaison chimique et physique entre 50ppm d'extrait de feuilles d'arghel et le mélange chimique actuellement utilisé pour le traitement des eaux, antitartre et anticorrosion a été réalisée. Les techniques d'évaluation utilisées étaient les techniques de chronoampérométrie, de spectroscopie électrochimique à impédance (EIS), de microscope optique et à balayage électronique (SEM) ainsi que de spectroscopie infrarouge (IR). Les résultats ont montré que les deux types d'inhibiteurs naturel et commercial, ont un effet similaire à celui d'agent de traitement de l'eau de refroidissement, mais que l'extrait de l'herbe s'est révélé avoir un effet à double fonction comme anticalcaire et inhibiteur de corrosion [54].

# **Partie B :**

# **Mise en œuvre expérimentale**

## Objectif du travail

Dans ce travail de mémoire de fin de cycle, nous nous intéressons à l'étude de la précipitation accélérée du carbonate de calcium par voie chimique en utilisant la technique de dégazage contrôlée développé par ROQUES en 1964 et la méthode du pH critique proposé par Feitler en 1972 , déjà décrite dans le chapitre A.IV.

### B.I. Méthode du pH critique

L'influence de certains paramètres sur la formation du tartre ont été étudiés.

A savoir :

- ✓ Dureté de l'eau :

30,35, 40 et 50°f.

- ✓ Température de l'eau :

30, 40 et 50°C.

- ✓ Effet des l'inhibiteurs ( $I_{FO}$ ,  $I_{AV}$ ,  $I_{FF}$ )

Optimisation de la concentration de ces inhibiteurs en fonction de la dureté et de la température de l'eau.

### B.II. Méthode LCGE

L'influence de certains paramètres sur la formation du tartre, sur un substrat en PE.

Ce matériau est de plus en plus utilisé dans les canalisations d'eau potable.

A savoir :

- ✓ La dureté de l'eau :

30, 40 et 50°f.

- ✓ La température de l'eau :

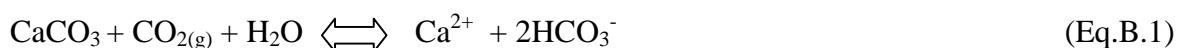
30, 40 et 50°C.

- ✓ Effet des l'inhibiteurs ( $I_{FO}$ ,  $I_{AV}$ ,  $I_{FF}$ )

Optimisation de la concentration de ces inhibiteurs en fonction de la dureté et de la température de l'eau.

### B.III. Préparation des solutions calcocarbonique pure (CCP)

La solution expérimentale est de l'eau calcocarboniquement pure contenant uniquement des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  pour éviter tout effet secondaire causé par des ions étrangers. La solution est préparée en faisant passer en solution, par barbotage du  $\text{CO}_2$  pur, une quantité connue de  $\text{CaCO}_3$  ultra pure dans de l'eau désionisée avec une légère agitation selon la réaction suivante :



Le temps de barbotage de la solution est de 6 à 10h selon la dureté de la solution à préparer, et jusqu'à ce qu'il y est plus de carbonate de calcium en suspension et que la solution devienne limpide. On obtient alors une solution de pH de 5,7.

L'eau est forcement acide à cause des ions  $\text{HCO}_3^-$ , alors on procède à l'agitation par un agitateur magnétique pour dégager le  $\text{CO}_2$  et inverser la réaction de barbotage, est l'eau se mettant en équilibre peu à peu avec le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère.

#### **B.IV. Préparation des inhibiteurs**

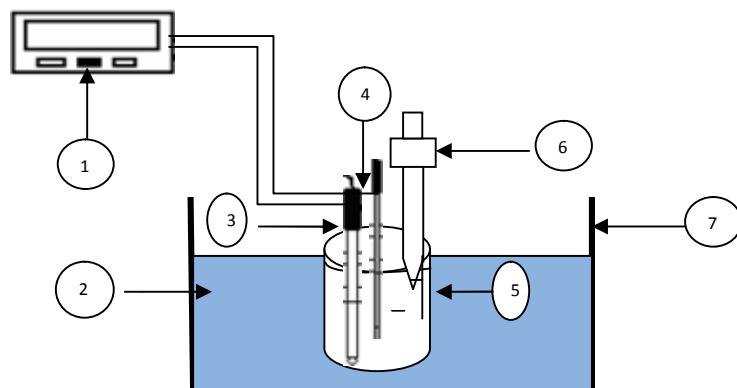
Dans cette partie, sont présentés les différents inhibiteurs utilisés (extrait de feuilles d'olive, de figue, et le gel d'Aloe Vera), ainsi que leur mode d'extraction.

## B.I. Méthode du pH critique

Cette méthode chimique d'entartrage accéléré a été déjà développée au paragraphe (A.IV.2.1).

### B.I.1. Description du dispositif expérimental

Le montage expérimental est schématisé par la figure ci-dessous (figure B.1) :



**Figure B.1. Schéma du dispositif expérimental de la technique du pH critique**

- |                          |                      |                 |
|--------------------------|----------------------|-----------------|
| 1) pH-mètre.             | 2) Eau thermostatée. | 3) Sonde de pH. |
| 4) Sonde de température. | 5) Bécher.           | 6) Seringue.    |
| 7) bain marie            |                      |                 |



**Figure B.2. Photo du dispositif expérimental de la technique du pH critique**

Toutes les études menées ont été réalisées avec des prises d'essais de 50 ml dans un bécher de 100 ml immergé dans un bain marie. L'effet de la dureté (30, 35, 40 et 50°f) et de la température de (30,40 et 50°C) de l'eau CCP ont été mis en évidence.

Le pH des solutions à été fixé dans la gamme (5,7-5,8). La sonde du pH placé dans le bécher durant toute l'expérience permet de suivre l'évolution du pH de la solution étudiée.

#### **B.I.1.1. pH-mètre avec sonde de température**

C'est l'appareil le plus important, dans le dispositif, de marque HANNA et de type 211. Avec une précision de  $\pm 0,01$  pour la mesure de pH et  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  pour la température.

La valeur de la température est donnée automatiquement grâce à la compensation des mesures de pH par le mode de température H17669/2W.

#### **B.I.1.2. Bain-marie**

Le bain-marie utilisé est de marque MEMMERT de type 200, avec une puissance de 1200 W et qui peut chauffer jusqu'à  $150^{\circ}\text{C}$ .

#### **B.I.1.3. Seringue**

Le dosage de la solution CCP avec du NaOH à un débit volumique de 1ml/min a été réalisé en utilisant une seringue de 3ml.

#### **B.I.2. Préparation de la solution de NaOH à 0,01M**

Pour préparer cette solution, dissoudre 0 ,1g de NaOH de masse molaire M= 40g/mol dans une fiole de 250 ml.

#### **B.I.3. Procédures expérimentales**

Après avoir mis en marche le bain marie, de telles sortes à avoir la température désirée dans le bécher. Les sondes de pH et de température sont placées dans ce dernier.

Un échantillon de 50 ml de la solution CCP pure est versé dans un bécher de 100 ml. Dès que la température se stabilise à la valeur désirée commence le dosage par le NaOH, en déclenchant le chronomètre.

Le dosage de la solution par NaOH est arrêté quand le pH commence à chuter indiquant le début de la précipitation.

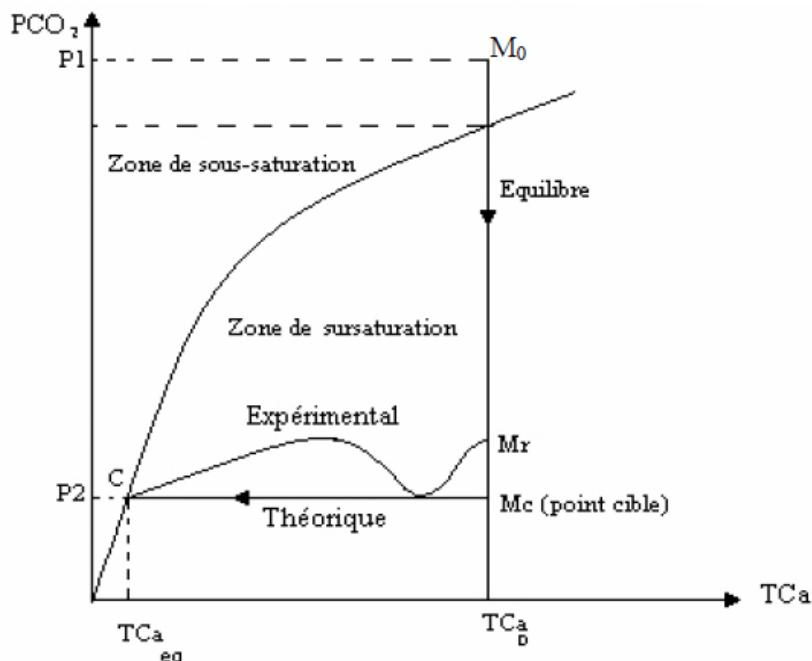
## B.II. Méthode LCGE

Cette méthode chimique d'entartrage accéléré a été déjà développée au paragraphe (A.IV.2.2)

### B.II.1. Déroulement d'un essai

Le déroulement de l'expérience peut être représenté sur la figure B.3 dans le plan d'équilibre  $\{P_{CO_2}, TCa\}$ . Sur le graphe, la concentration en calcium est exprimée en titre hydrométrique (degré français) et noté  $TCa$ . La courbe d'équilibre par rapport à la calcite partage le plan en deux zones :

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



**Figure B.3. Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai [13]**

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

Le gaz (air) de pression  $P_{CO_2}=P_2$  est choisi de telle façon qu'après dégazage le point figuratif du système évolue très rapidement selon une verticale en direction du point cible noté  $Mc$  qui est situé dans la zone de sursaturation ; expérimentalement, la précipitation commence au point noté  $Mr$  avant que le dégazage ne soit complet.

Après un temps de séjour au voisinage du point  $Mr$  égal au temps de germination, la vitesse de formation de CO<sub>2</sub> suite à la réaction de précipitation de carbonate de calcium

excède celle de dégazage ce qui explique l'augmentation de la  $P_{CO_2}$  en solution sur la courbe expérimentale (fig B.3), puis diminue vers le point C qui correspond à la valeur de TCa d'équilibre.

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

$$\beta = \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{\pi} = (\text{Produit ionique}/\text{produit de solubilité})$$

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

### B.II.2. Description du dispositif expérimental

La cellule à étudier est placée dans un réacteur immergé dans un bain thermostaté. Le réacteur est muni à la partie basse d'une arrivée de gaz au niveau d'un fond perforé qui assure sa dispersion uniforme dans toute la masse liquide. L'évolution du pH et du titre calcique (TCa) est suivie tout le long de l'expérience. Le TCa est déterminé à l'aide d'un titrage complémentaire des cations  $Ca^{2+}$  par l'EDTA à pH 10 en présence d'un indicateur métallochrome (le noir ériochrome).

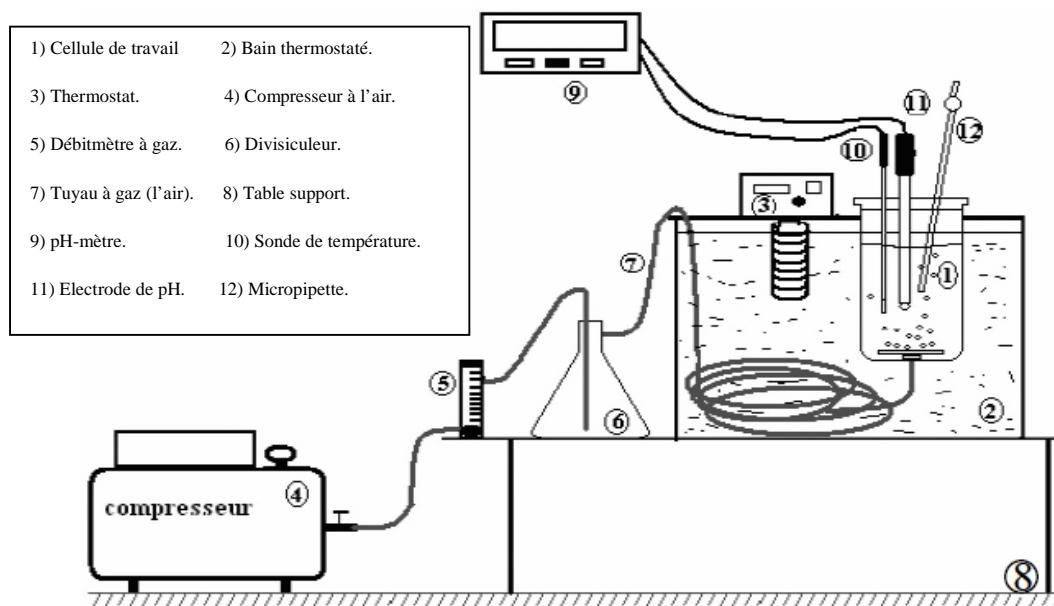


Figure B.4. Schéma du dispositif expérimental de la technique (LCGE) [18]

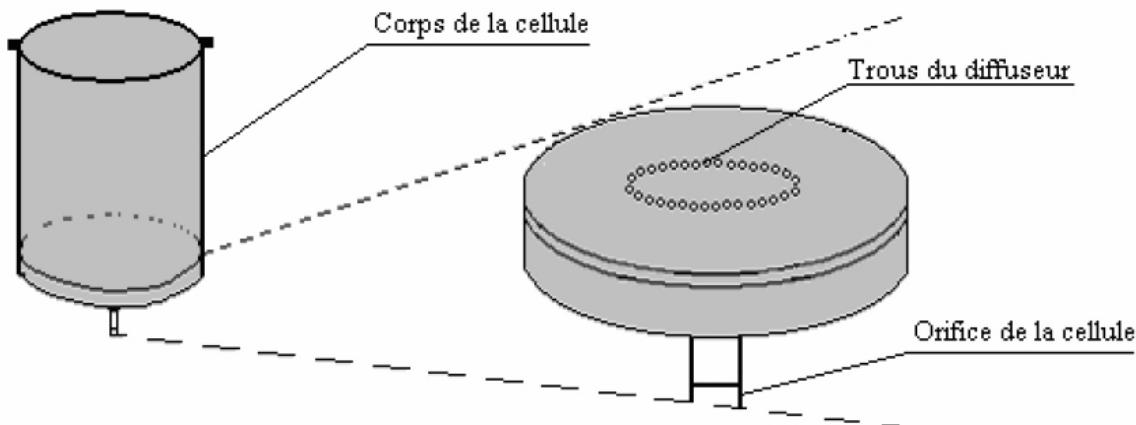


**Figure B.5 Photo du dispositif expérimental de la technique de Dégazage contrôlé**

### B.II.2.1. Cellule de travail

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

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



**Figure B.6. Schéma de la cellule de travail**

#### B.II.2.2. Bain thermostaté

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

#### B.II.2.3. Thermostat

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

#### B.II.2.4. Compresseur d'air

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

#### B.II.2.5. Débitmètre à gaz

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

#### B.II.2.6. Diviseur

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

### B.II.2.7. pH-mètre avec sonde de température

C'est l'appareil le plus important dans le dispositif de la marque HANNA et de type 211. Avec une précision de  $\pm 0,01$  pour la mesure de PH et  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  pour la température. La valeur de la température est donnée automatiquement grâce à la compensation des mesures de pH par le mode de température H17669/2W.

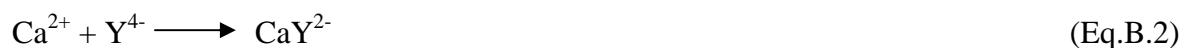
### B.II.2.8. Micropipette

Afin de suivre la cinétique de l'entartrage dans la cellule, des échantillons sont prélevés par une micropipette de volume très précis de 1ml.

### B.II.3. Produit chimique

#### B.II.3.1. Solution de l'EDTA à 0,001M

Elle est utilisée pour le titrage complèxométrique fondé sur la formation des complexes entre les cations et l'anion éthylendiaminetetraacétique (EDTA), qu'on symbolise par  $\text{Y}^{4-}$  selon la réaction suivante:



Pour préparer la solution, il faut dissoudre 379mg d'EDTA en poudre de masse molaire  $M=372,24\text{g/mol}$  et de pureté 80% dans de l'eau distillée, dans une fiole de 1litre.

#### B.II.3.2. Indicateur coloré (Net)

L'indicateur coloré pour dosage est le noir d'ériochrome, préparé en dissolvant 1g de noir d'ériochrome (Net), dans 25 ml d'eau distillée et de 75 ml de triéthanolamine.

#### B.II.3.3. Solution d'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4$ à 0,02 M

On prépare une solution en mélangeant 1L d'eau distillée et 1,098 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (de pureté 98%), dans une fiole de 1L. la solution est utilisée pour éliminer les dépôts de tartre formés sur les parois de la cellule, cette dernière est rincée après chaque usage avec l'acide sulfurique dilué à 0,02M.

### B.II.4. Conditions opératoires

Avant toute expérience il faut satisfaire les conditions initiales qui sont les suivantes:

- Température de 30 et 40 et  $50^{\circ}\text{C}$
- Eau CCP à 30,40 et  $50^{\circ}\text{f}$ .
- Débit de gaz 8L/min (480L/h).
- La durée de l'expérience est fixée à 120 min.
- Une cellule de travail en PE.
- Un volume de solution très précis de 1000ml.

### B.II.5. Procédures expérimentales

Après avoir branché tout les appareils, la température du thermostat est réglée de telle sorte à avoir une température de 30°C dans la cellule.

Pour chasser les gouttelettes d'eau restantes lors de chaque essai dans le tuyau branché à la cellule, nous faisons passer de l'air à un grand débit en fonctionnant le compresseur, pendant un moment, et au même temps nous portons au réglage nécessaire de pression de 6 bars afin de pouvoir stabiliser le débit du gaz envoyé à la cellule à 8L/min. Une fois toutes les gouttelettes d'eau sont chassées nous arrêtons le compresseur et nous plaçons la sonde de température et l'électrode de pH dans la cellule après avoir étalonné le pH-mètre avec les deux tampons: 4,01 et 7,00.

Dès que la solution calcocarbonique est prête, nous l'utilisons aussi fraîche que possible, en prenant 1000ml, nous la versons dans la cellule de travaille de volume de 1L. Quand la température de l'échantillon se stabilise à température désirée, on fait le premier prélèvement nous fixons le débit du gaz à 8L/min. la solution est donc en barbotage, et au même temps en déclenchant le chronomètre.

Chaque minute, nous faisons à l'aide d'une micropipette des prélèvements pendant les 20 premières minutes, puis chaque 5 et 10 minutes selon la variation du pH. Chaque échantillon prélevé est dosé par titrage à l'EDTA afin de déterminer le titre calcique TCa de la solution. Pendant le titrage, le dosage et volumétrique par un réactif titrant complexant, l'EDTA (éthylène diamine tétra-acétique) à l'aide d'une burette de 25ml. Ce dernier à des propriétés de se complexer avec les ions calcium pour former des composés solubles.

A chaque solution prélevée nous ajoutons 2 à 3 goûtes d'indicateur coloré le Net, et 2 goûtes de tampon à pH 10. La fin du dosage est décelée par le changement de couleur du violet en bleu de l'indication coloré.

Nous arrêtons le barbotage après deux heures. Nous déversons le contenu de la cellule.

Pour la protéger de phénomène d'entartrage, après chaque usage nous remplissons la cellule deux fois avec l'acide sulfurique à 0,02M pendant 20min, puis lavée avec l'eau de robinet et rincée à l'eau distillée.

### B.IV. Préparation des inhibiteurs

Les extraits de plantes sont considérés comme une source incroyablement riche en composés chimiques synthétisés naturellement qui peuvent être extraits par de simples procédures, et à faible coût [45].

Ces inhibiteurs verts comprennent généralement d'abondants groupes hydroxyle et carboxyle, qui jouent un rôle essentiel dans la prévention de l'entartrage en raison de leurs excellents effets de chélation, et de dispersion des cristaux [49].

Dans cette étude, 3 inhibiteurs naturels ont été testés: feuilles d'olivier, feuilles de figuier et le gel d'Aloé Vera.

#### B.IV.1. Olivier

L'Algérie fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est l'un des plus propices à la culture de l'olivier [55].



**Figure B.7. Olivier**

##### B.IV.1.1. Classe botanique

L'olivier est l'un des arbres les plus importants cultivés dans la zone côtière méditerranéenne ; il pousse bien dans des sols calcaires et offre d'énormes avantages économiques et diététiques [45]. C'est un arbre cultivé pour son fruit, l'olive, qui donne une huile recherchée « l'huile d'olive ». La classification botanique de l'arbre de l'olivier selon Cronquist cité dans [56] est la suivante :

**Règne** : Plantae

**Sous-règne** : Tracheobionta

**Division** : Magnoliophyta

**Classe** : Magnoliopsida

**Sous-classe** : Asteridae

**Ordre** : Scrophulariales

**Famille** : Oleaceae

**Genre** : Olea

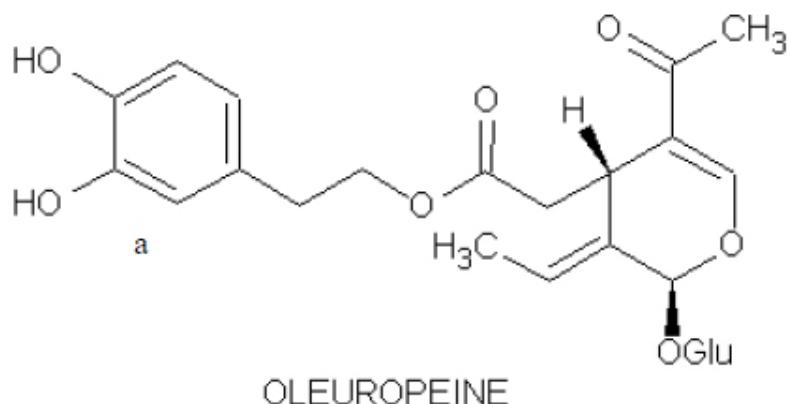
**Espèce** : Europaea

**Sous-espèce : europaéa**

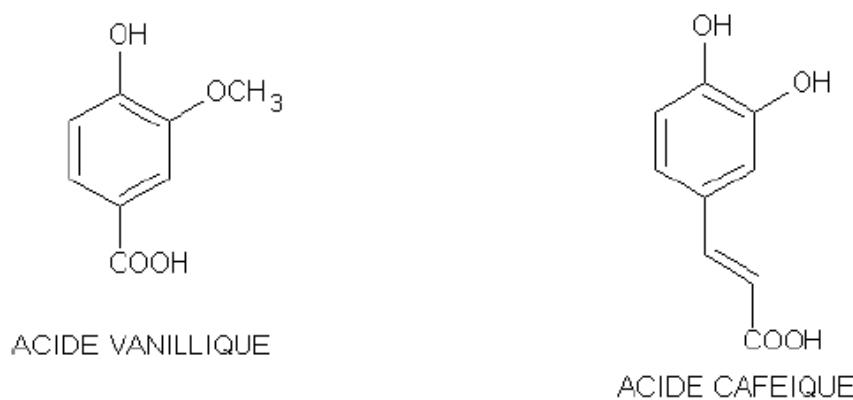
#### B.IV.1.2. Composition chimique des feuilles d'oliviers

La composition chimique des feuilles varie en fonction de nombreux facteurs (variété, condition climatiques, époque de prélèvement, proportion de bois, mode de séchage, condition de stockage, etc...). Les feuilles d'oliviers sont particulièrement riche en composés bioactifs : les polyphénols totaux (25,3mg/g), flavonoïde (58mg) et en oleuropeine [57].

L'extrait aqueux de ces feuilles comprend au moins de 30 composés phénoliques naturels [48]. Le principal composant actif des feuilles d'oliviers est l'oleuropeine et ses dérivés tels que l'hydroxytyrosol et le tyrosol, acide caféïque, acide vanillique, vanilline, Rutine, Lutéoline-7-glucoside, Verbascoside, Apigenin-7-glucoside, Diosmetin-7-glucoside, Oleuropeine, et la Lutéoline [45].



**Figure B.8. Structure de l'oleuropeine [58]**



**Figure B.11. Structure de deux acides phénoliques : l'acide vanillique et l'acide caféïque [58]**

### B.IV.1.3. Préparation de l'extrait de feuilles d'olivier

#### a. Récolte et séchage des feuilles

Une quantité de feuilles d'olivier a été récoltées en mois de mars 2019, à Aokas. La collecte de feuilles a été effectuée à la main, puis nettoyées avec de l'eau distillée, égouttées à l'aide d'un tamis puis séchées à l'air libre et à l'abri du soleil pendant un mois. Ensuite elles sont broyées à l'aide d'un moulin à café, puis tamiser en les faisant passer par plusieurs tamis, de porosité différente jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine.



**Figure B.12. Feuilles et poudre d'extrait de feuilles d'olivier**

#### b. Préparation de l'extrait

L'extrait brut de feuilles d'olivier est obtenu en mélangeant 50 g de la poudre avec 500ml d'eau distillée dans un ballon de 1L, puis chauffer à reflux pendant une heure (fig.B.13).

Recouvrir le ballon avec du papier aluminium pour le protéger de la lumière, et le laisser au repos pendant 24 heures dans le but de récupérer le maximum d'extrait de feuilles d'olive.

Et à la fin le mélange est suivi à une filtration sous vide pour récupérer la solution (fig.B.14).



**Figure B.13. Montage expérimental de l'extraction à reflux dans l'eau**



**Figure B.14. Filtration sous vide du mélange d'extrait de feuilles d'olivier**

### B.IV.2. Figuier

Le figuier commun (*F. carica*) est aussi appelé figuier de Carie [59], est l'un des arbres fruitiers les plus importants cultivés dans la zone côtière de la méditerranée et qui pousse bien dans des sols calcaires. Le pourcentage élevé de calcium, qui représente environ 35% de la masse minérale dans les parties aériennes de figuiers, peu refléter la capacité des figuiers à accumuler du calcium [43].



**Figure B.15. Figuier**

#### B.IV.2.1. Position systématique [59]

**Embranchement :** Spermaphytes

**Sous-embranchement :** Angiospermes

**Classe :** Dicotylédones

**Sous-classe :** Hamamelidées

**Ordre :** Urticales

**Famille :** Moracées

**Genre :** Ficus

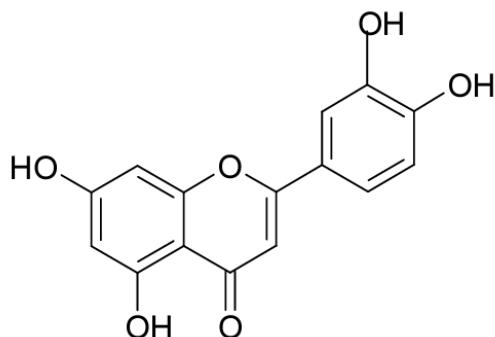
**Espèce :** *Ficus carica* L.

### B.IV.2.2. Feuilles

Les feuilles du figuier sont caduques, alternes, palmatilobées, avec trois à sept lobes sinués-dentés. Elles sont de couleur vert-clair à vert foncé, épaisses, dotées d'un solide pétiole et sans parfum particulier. Les feuilles, les rameaux et les fruits immatures renferment un suc laiteux caustique, allergisant et riche en ficine, appelé le latex [59].

### B.IV.2.3. Extrait de feuilles de figue

Les extraits de feuilles de figue (*Ficus carica L.*) contiennent de la  $\beta$ -amyrine, de l'ombelliférone, du bergabten, du psoralène, du  $\beta$ -sitostérol, l'acide coumarique, le lupéol, les polyphénols, notamment les coumarines et les flavonoïdes (la quercétine et la lutéoline), et d'autres composés organiques qui peuvent être utilisés pour inhiber les dépôts de carbonate de calcium [39,60].



**Figure B.16. Lutéoline [60]**

### B.IV.2.4. Préparation de l'extrait de feuilles de figue

#### a. Récolte et séchage des feuilles

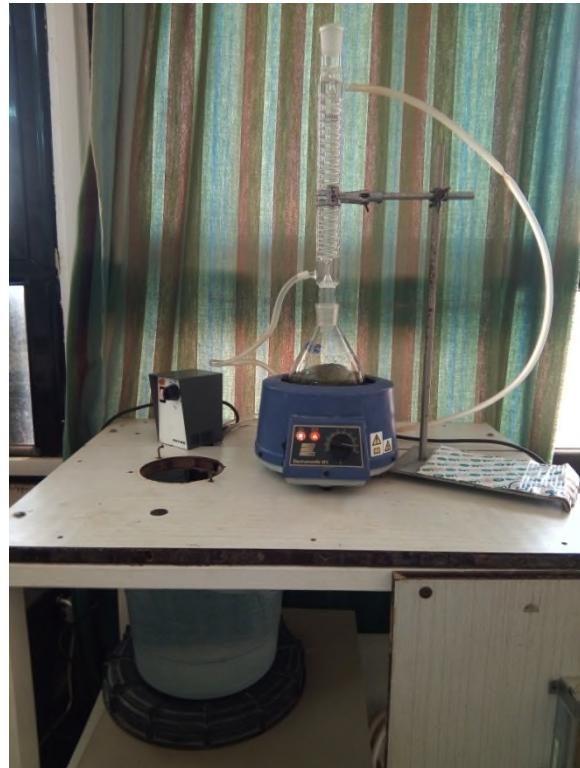
Une quantité de feuilles de figue ont été récoltées en mois d'avril, au niveau de la région d'Aokas. La collecte de feuilles a été effectuée à la main, puis nettoyées avec de l'eau distillée, égouttées à l'aide d'une passoire puis séchées naturellement par étalage à l'air libre et à l'abri du soleil pendant un mois. Ensuite elles sont été broyées à l'aide d'un moulin à café, puis tamiser en le faisant passé par plusieurs tamis, de porosité différente jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine.



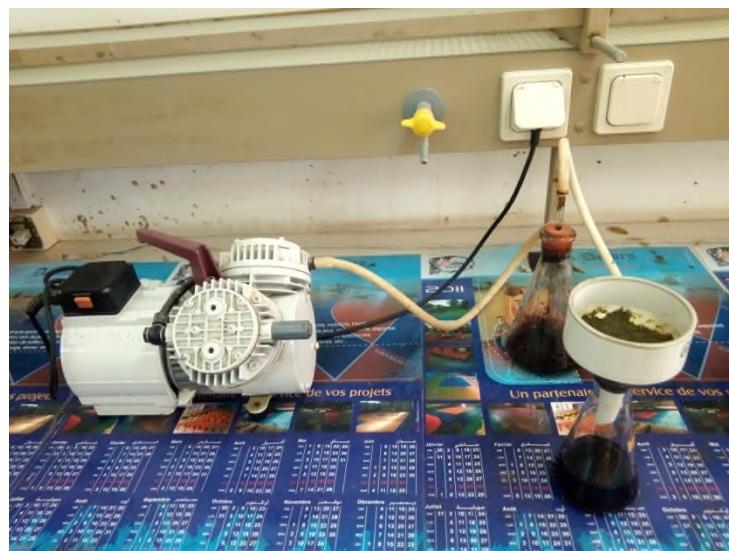
**Figure B.17. Feuilles et poudre de l'extrait de feuilles de figuier**

### b. Préparation de l'extrait

L'extrait brut de feuilles de figue est obtenu en mélangeant 50 g de la poudre avec 500ml d'eau distillée dans un ballon de 1L, puis chauffer à reflux pendant une heure (figure.B.18). Recouvrir le ballon avec du papier aluminium pour le protéger de la lumière, et le laisser au repos pendant 24h dans le but de récupérer le maximum d'extrait de feuilles de figue. Et à la fin le mélange est soumis à une filtration sous vide pour récupérer la solution (figure.B.19).



**Figure B.18. Montage expérimental de l'extraction à reflux dans l'eau**



**Figure B.19. Filtration sous vide du mélange d'extraits de feuilles de figuier**

#### B.IV.3. Aloe Vera

Aloe vera ou *Aloe barbadensis* Miller est une plante verte de la famille des lilacées de feuilles charnues évoquant un cactus, originaire d'Afrique du Sud. Introduit plus tard en Afrique du Nord et le long du Nil [61].

Bien que l'*Aloe vera* soit l'espèce la plus connue, on ne dénombre pas moins de 420 espèces d'*Aloès* présentes dans le monde. Classées en fonction de leurs vertus médicinales. Les espèces les plus utilisées sont l'*Aloès* de l'île de Socotra (*Aloe succotrina*), l'*Aloe* du Cap (*Aloe africana*), l'*Aloe saponaria*, l'*Aloe sinensis*, l'*Aloe arborescens*, l'*Aloe ferox* et bien entendu l'*Aloe vera* [62].

##### B.IV.3.1. Classification évolutive

De nombreux botanistes ont réalisé leur propre classification, il existe ainsi certaines différences en ce qui concerne les aloès selon la classification à laquelle on se réfère.

En se basant sur la classification de Cronquist cité dans [62], l'*Aloe vera* est donc classée comme suit :

**Règne** : Plantae (Plantae)

**Sous règne** : Trachéophytes (Tracheobionta)

**Embranchement** : Spermatophytes (Spermatophyta)

**Sous embrachement** : Angiospermes (Magnoliophyta)

**Classe** : Monocotylédones (Liliopsida)

**Sous classe** : Liliidae

**Ordre** : Liliales

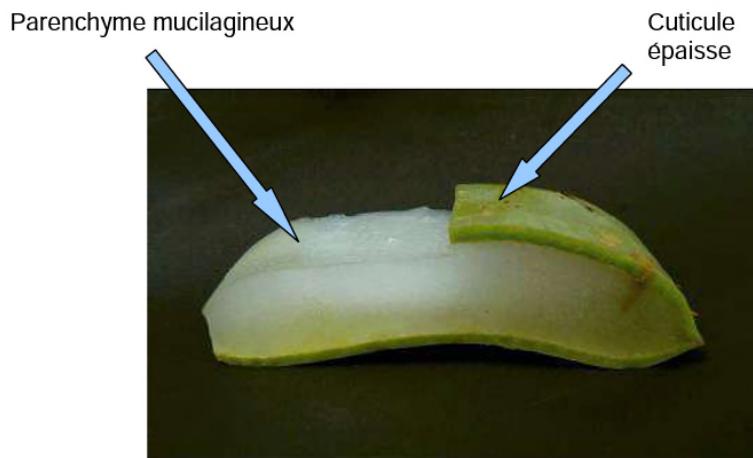
**Famille** : Aloaceae

**Genre :** Aloe L.

**Espèce :** Aloe Vera (L.) Burm f. roullier.

#### B.IV.3.2. Feuilles d'Aloe vera

L'Aloe vera possède des feuilles charbue, fragiles et pourvues d'épines, pousse sous forme de rose et disposées en sirale [62].



**Figure B.20. Coupe transversale d'une feuille d'Aloés [61]**

#### B.IV.3.3. Composition chimique du gel d'Aloe Vera [62]

L'Aloe Vera contient ainsi 75 constituants potentiellement actifs : vitamines, enzymes, minéraux, glucides, lignines, saponines, acide salicylique et des acides aminés.

Le gel d'Aloe Vera dont le pH est compris entre 4 et 5, contient environ 98,5% d'eau, la cuticule n'en contenant que 90%. La teneur totale en solide représente 0,66% du gel.

La matière sèche constitue donc 1% du poids sec de la plante, elle se compose de 55% de polysaccharide, 17% de glucides, 15% de minéraux et oligo-éléments, 7% de protéines, 4% de lipides et 1% de composés phénolique.

#### B.IV.3.4. Caractères organoleptique du gel [61]

Les caractéristiques principales du gel sont :

- son aspect visqueux.
- l'absence de couleur, transparent.
- l'absence d'odeur.
- son goût légèrement amer.

José et al. cité dans [43] du chapitre A.V, ont démontré que le composé actif responsable de ces performances anticalcaire est le polysaccharide.

### B.IV.3.5. Polysaccharides [63]

José et al. [10], Reno et Endaryanto [3], ont démontré dans leurs travaux que le polysaccharide est le principal composé actif du gel d'aloë Vera.

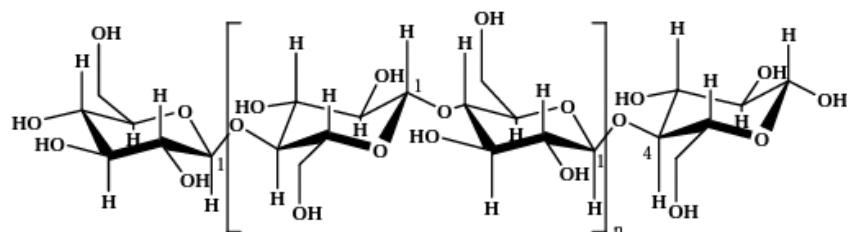
Les polysaccharides sont des polymères (macromolécules) naturels. Ils sont d'origine végétale (amidon), animale (chitosane), bactérienne (xanthane) ou fongique (pullulane). Ils sont constitués d'unités monosaccharides ou oses (sucres). Une classification chimique permet de distinguer deux grands types de polysaccharides :

- Les homopolysaccharides formés d'un seul type de monosaccharide ;
- Les hétéropolysaccharides constitués de plusieurs unités d'oses différents.

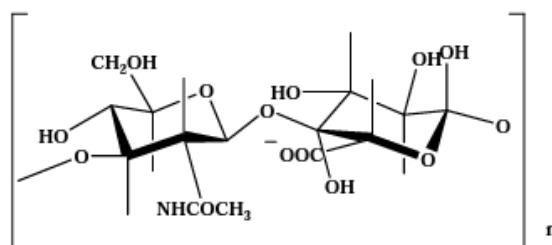
#### B.IV.3.5.1. Classification des polysaccharides

En général on distingue trois types essentiels de polysaccharides :

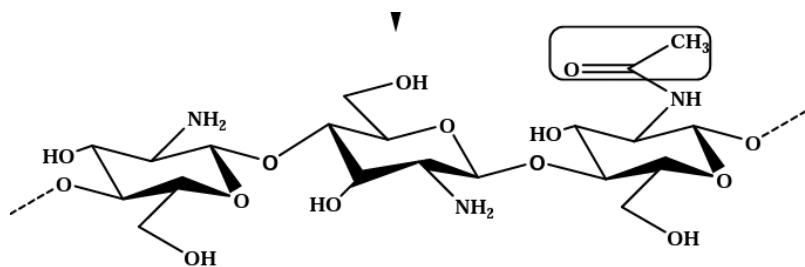
- Les polysaccharides cationiques : Le chitosane,
- Les polysaccharides neutres : l'amidon (l'amylose, l'amylopectine), la cellulose, la gomme de guar, le pullulane.
- Les polysaccharides anioniques : l'acide hyaluronique ou hyaluronate, l'alginate de sodium, la carraghénane, la pectine [64].



**Figure B.21. Structure chimique de la cellulose [64]**



**Figure B.22. Structure chimique de l'acide hyaluronique [64]**



**Figure B.23. Chitosane [64]**

Les polysaccharides peuvent se complexer avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  en formant des gels divalents, comme l'alginate qui est un polysaccharide anionique portant des fonctions  $\text{COO}^-$ . Cette gélification est établie suite à des interactions entre les fonctions  $\text{COO}^-$  du polysaccharide et les charges positives des cations [63].

#### B.IV.3.6. Préparation du gel d'Aloe vera

Les feuilles d'Aloe vera utilisées sont fraîchement coupées d'une plante qui se trouve à Aokas. Comme la montre la figure ci-dessous :



**Figure B.24. Aloe Vera**

Le gel a été récupérer en faisant une coupe transversale de la feuille, et l'inhibiteur a été obtenu en dissolvant une quantité de ce gel dans de l'eau CCP.

#### B.V. Méthodes d'analyse

##### B.V.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction de Rayons X (DRX) est une technique communément utilisée pour l'identification de phases cristallines dans un matériau. Les raies de diffraction du composé, propres à chaque structure cristalline, indiquent la nature des phases dans le composé [65].

Cette technique permet de déterminer l'arrangement des atomes constitutifs d'une structure. Cette méthode permet d'obtenir des informations à des échelles de l'Angström. Lorsque la longueur d'onde  $\lambda$  d'un rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances inter réticulaire ( $d$ ) d'un cristal ou d'une poudre, il y a interaction rayonnement-matière suivant la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Eq.B.3})$$

Où  $d_{hkl}$  représente la distance interréticulaire,  $\lambda$  la longueur d'onde et le nombre entier  $n$  l'ordre de diffraction [36].

### B.V.1.3. Appareillage

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisés sur un diffractomètre de marque Rigaku (MiniFlex), le dispositif est représenté sur la figure B.25. Toutes les analyses ont été effectuées au Laboratoire des Technologie des Matériaux et de Génie de Procédés de l'université de Bejaia.

L'étude cristallographique du carbonate de calcium a été faite par Diffraction des Rayons X. Vu la nom disponibilité Microscope Electronique à Balayage. Pour cela, nous avons opté pour la filtration sous vide de la solution étudiée à travers des microfiltres millipore 0,45 µm. Le solide déposé sur le microfiltre est séché, par la suite collé sur une lame de verre afin de pouvoir passer l'échantillon aux DRX. Le précipité est analysé quelques minutes après son séchage.



**Figure B.25. Diffractomètre à rayons X de type Rigaku (MiniFlex)**

## B.V.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et le matériau analysé [66].

### B.V.2.1. Principe

Un spectre IR se constitue par le tracé de l'absorbance d'un photon en fonction de son nombre d'onde  $1/\nu$ . Le nombre d'onde, unité le plus couramment utilisé en spectroscopie IR, a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence et donc à l'énergie du rayonnement absorbé [66]. La technique consiste à envoyer un faisceau de radiations infrarouges sur le matériau à analyser et enregistrer l'énergie infrarouge transmise en fonction de la fréquence de radiation incidente. L'étude infrarouge donne des informations sur la géométrie moléculaire, sur les forces de liaisons et sur les distances intermoléculaires [67]. Le principe de la spectroscopie IR consiste à sonder la matière au moyen d'un rayonnement IR (entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) et à analyser en retour l'absorption du rayonnement émis par les molécules. Ces dernières, en réponse, se mettent à vibrer [66].

### B.V.2.2. Appareillage

L'appareil utilise un spectrophotomètre à transformée de fourrier de type CARY 630 FTIR de la société Agilent Technologies (figure B.26). Les spectres des films sont directement enregistrés en déposant directement une très petite quantité de notre échantillon..

Toutes les analyses ont été effectuées au Laboratoire des Technologie des Matériaux et de Génie de Procédés de l'université de Bejaia.

### B.V.2.3. Les conditions d'analyses

Les échantillons de poudre des feuilles d'olivier, de figuier ainsi que le gel d'Aloe Vera à analysés sont déposés sur l'accessoire et on les presse grâce à l'enclume. Entre chaque échantillon, la surface où a été déposé l'échantillon et de l'enclume sont nettoyées avec de l'acétone.



**Figure B.26. Spectromètre IR à transformé de fourrier (CARY)**

# **Partie C :**

# **Résultats et discussion**

En vue de l'étude du phénomène d'entartrage, nous nous proposons de provoquer la déposition rapide du carbonate de calcium, principal constituant du tartre, d'une manière artificielle par 2 méthodes :

1- Par dégazage contrôlée de CO<sub>2</sub> sur la paroi de la cellule en PE (polyéthylène). Cette technique consiste à sursaturer l'eau en injectant un gaz à faible pression en CO<sub>2</sub> qui est de l'air atmosphérique avec un débit de 480 L/h.

En utilisant cette technique, nous allons suivre l'évolution du pH et du titre calcique TCa en fonction du temps des différents échantillons de l'eau, coefficient de sursaturation.

2- Par la méthode du pH critique. Cette technique consiste à doser la solution CCP avec du NaOH à 0,01M et le suivit du pH de la solution jusqu'à l'obtention d'une chute du pH qui indique le début de précipitation du carbonate de calcium.

Face aux problèmes de formation des dépôts de tartre, plusieurs types de procédés antitartrage ont été mis en place, et parmi eux l'inhibition au moyen des tartrifuges.

Un nombre d'essais important a été effectué en utilisant plusieurs inhibiteurs verts à base d'extraits de plante végétale à savoir : l'Aloe Vera, extrait de feuilles d'olivier et extrait de feuilles de figuier.

### **C.I. Précipitation du tartre dans l'eau CCP en absence d'inhibiteur**

#### **C.I.1. Méthode du pH critique**

En vu de l'étude du phénomène de précipitation de carbonate de calcium, nous vous proposons d'utiliser la méthode du pH critique pour pouvoir provoquer sa déposition rapide d'une manière artificielle. Cette technique consiste à doser la solution CCP avec de la soude d'une concentration de 0,01 M à un débit de 1mL/min jusqu'au moment de la chute du pH. Nous avons opté pour cette méthode car elle est rapide et efficace surtout pour la comparaison de l'efficacité des inhibiteurs.

Nous avons suivit tout le long des expériences le pH en fonction du temps pour des solutions CCP à 30, 35, 40 et 50°f. Ce paramètre nous a permis de déterminer le temps de précipitation du carbonate de calcium.

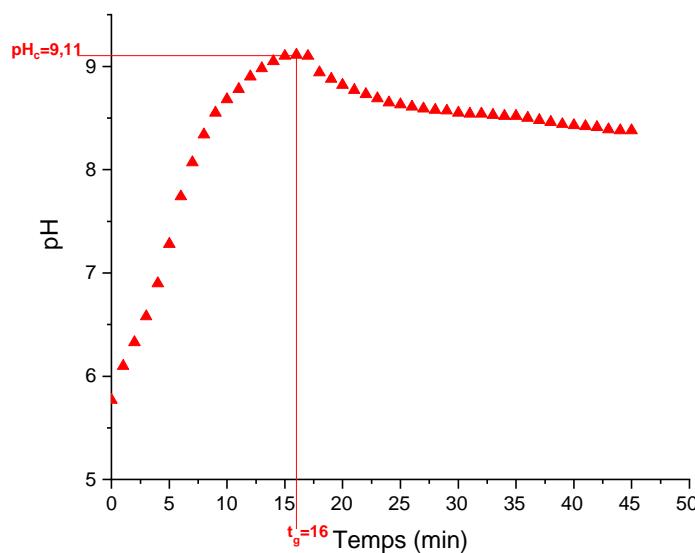
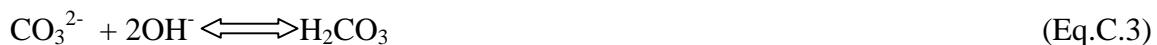
- Eau CCP à 30°f et 30°C

### a. Variation du pH en fonction du temps

La figure C.1 représente l'évolution du pH en fonction du temps pour une solution CCP à 30°f et à 30°C. Une augmentation progressive du pH a été observée pour atteindre un pH critique de 9,11 en 16 minutes. Le pH enregistre ensuite une chute pour enfin obtenir un palier à la fin de l'expérience à un pH égal à 8,38 au bout de 45 min.

Le pH de 5,77 enregistré à t=0 est le pH de la solution avant le dosage.

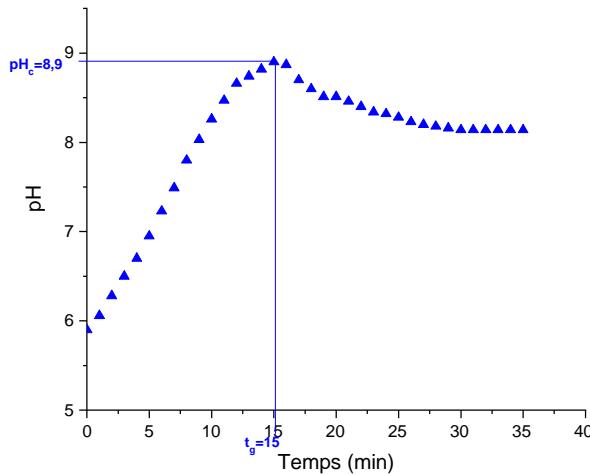
L'augmentation du pH se fait au fur et à mesure que du NaOH est ajouté, jusqu'à ce qu'une quantité suffisante de  $\text{CO}_3^{2-}$  soit présente pour déplacer la solubilité de  $\text{CaCO}_3$  et que sa précipitation se produise. Pour rétablir l'équilibre nécessaire, la réaction (Eq.C.4) se déplace vers la droite pour générer plus de  $\text{CO}_3^{2-}$  et en même temps créer du  $\text{H}^+$  supplémentaire. La présence de  $\text{H}^+$  supplémentaire abaisse le pH. C'est cette séquence qui entraîne la diminution du pH lorsque du NaOH supplémentaire est ajoutée. Ces différentes transformations se traduisent par l'ensemble des réactions suivantes :



**Figure C.1. Evolution du pH en fonction du temps d'une eau CCP à 30°f et à 30°C**

- **Eau CCP à 35°F et 30°C**

L'allure de la courbe d'évolution du pH en fonction du temps à 35°F (figure C.2) se rapproche de celle du pH obtenue dans les mêmes conditions à 30°C. Elle représente un pic suivi d'une chute jusqu'à l'obtention d'un palier à la fin. La solution atteint la sursaturation à un pH égal à 8,9 qui correspond à un temps de germination ( $t_g = 15\text{min}$ ), qui induit le début de précipitation du carbonate de calcium.

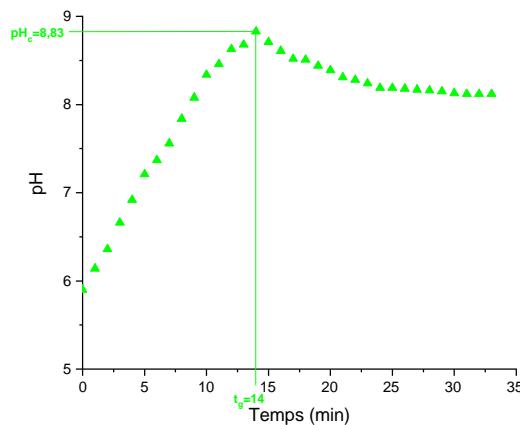


**Figure C.2. Evolution du pH en fonction du temps d'une eau CCP à 35°F et à 30°C**

- **Eau CCP à 40°F et 30°C**

La figure C.3 montre l'évolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 40°F.

Dans ce cas le pH de la solution marque une évolution régulière jusqu'à 8,83 suivi d'une chute qui traduit le début de la précipitation. A partir de 30 min on enregistre un palier jusqu'à la fin de l'expérience.

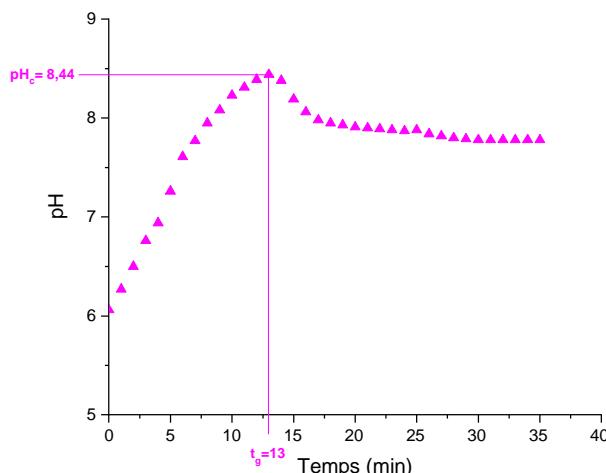


**Figure C.3. Evolution du pH en fonction du temps d'une eau CCP à 40°F et à 30°C**

- **Eau CCP à 50°F et 30°C**

La figure C.4 montre l'évolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°F. Le pH enregistre une augmentation jusqu'à atteindre un pH de 8,44 où il décroche une chute indiquant le début de la précipitation du carbonate de calcium.

Après 29 min, un palier a été enregistré pour un pH de 7,78.



**Figure C.4. Evolution du pH en fonction du temps d'une eau CCP à 50°F et à 30°C**

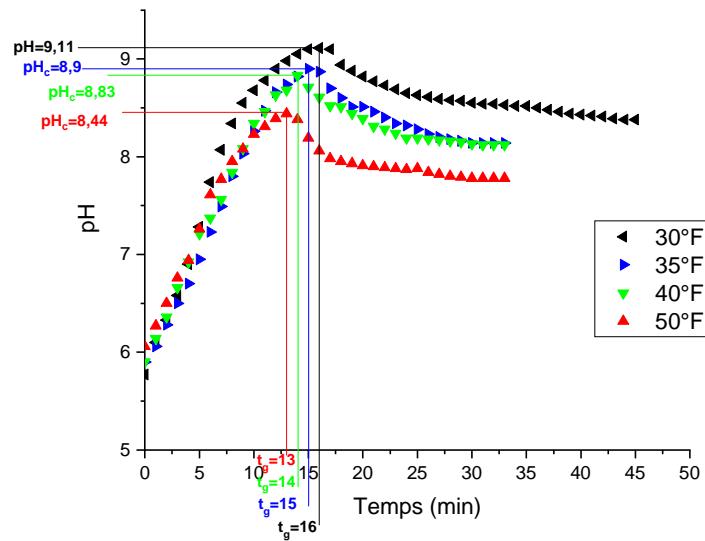
- **Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à différentes dureté 30, 40 et 50°F et à 30°C**

#### C.I.1.1. Effet de la dureté de l'eau

La figure C.5 représente l'ensemble des courbes d'évolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°C et différentes duretés (30, 40 et 50°F). Les courbes ont la même allure, à une seule différence que les sommets sont atteints plus rapidement pour les fortes duretés avec des valeurs de pH critique plus petites.

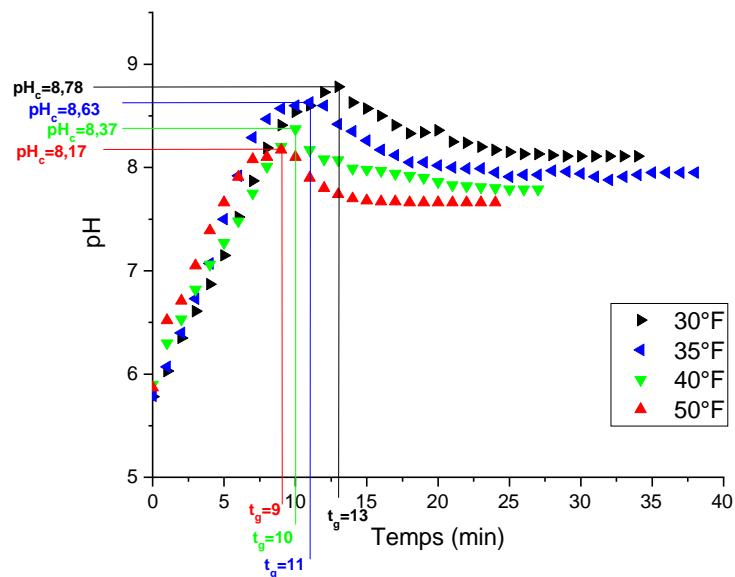
Tel qu'à 50°F la valeur du pH critique du pic atteint est de 8,44 et celui de 30°F est de 9,11, ce qui signifie que la sursaturation est atteinte plus vite pour des TCa plus élevés.

- Effet de la dureté à T=30°C



**Figure C.5. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C**

- Effet de la dureté à T=40°C



**Figure C.6. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C**

- Effet de la dureté à T=50°C

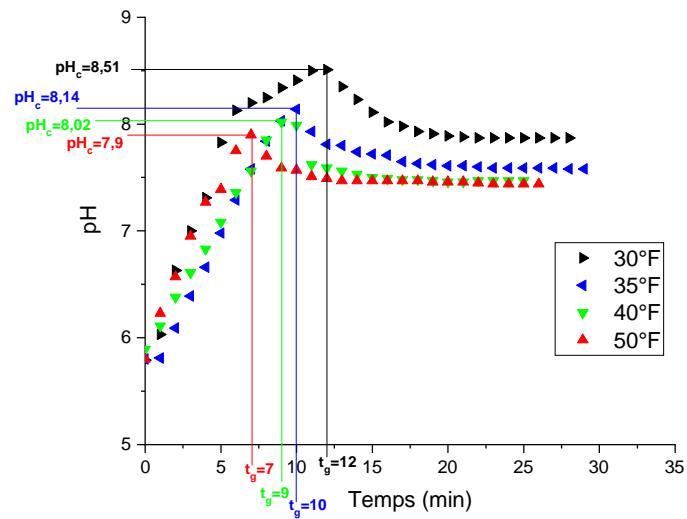


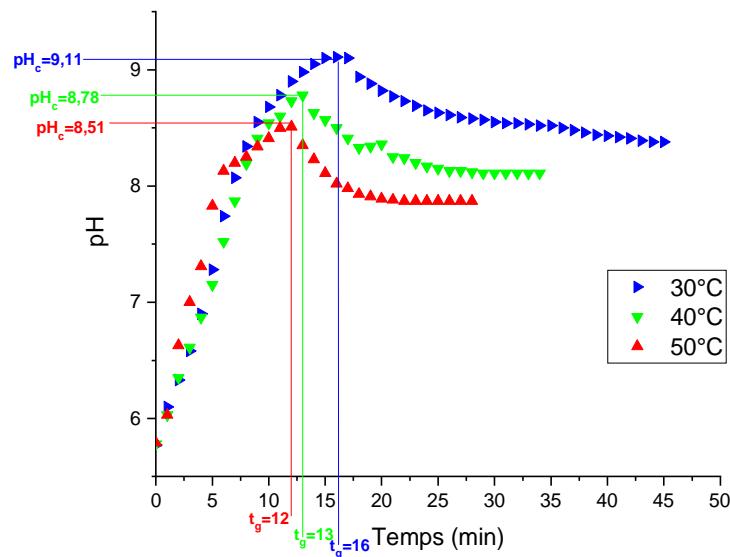
Figure C.7. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C

### C.I.1.2. Effet de la température

Pour déterminer l'influence de la température sur le phénomène d'entartrage, un suivi de l'évolution du pH à été réalisé à différentes température 30, 40 et 50°C pour une eau CCP à 30°f (figure C.8).

Les trois courbes ont la même allure sauf que le pH critique est atteint plus rapidement à haute température. Nous observons que pour une dureté de 30°f son temps de germination passe de 16min à 30°C à 12 min à 50°C.

- **Effet de la température à 30°f**



**Figure C.8. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à différentes températures**

- Effet de la température à 35°f

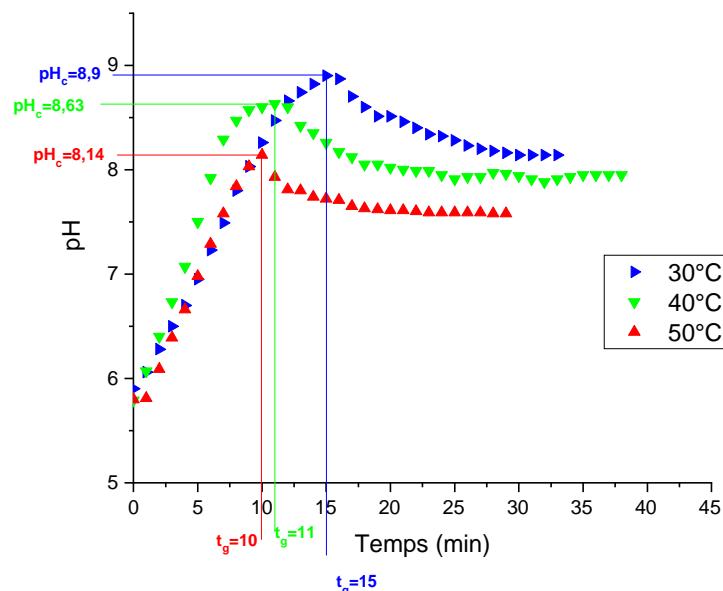


Figure C.9. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 35°f et à différentes températures.

- Effet de la température à 40°f

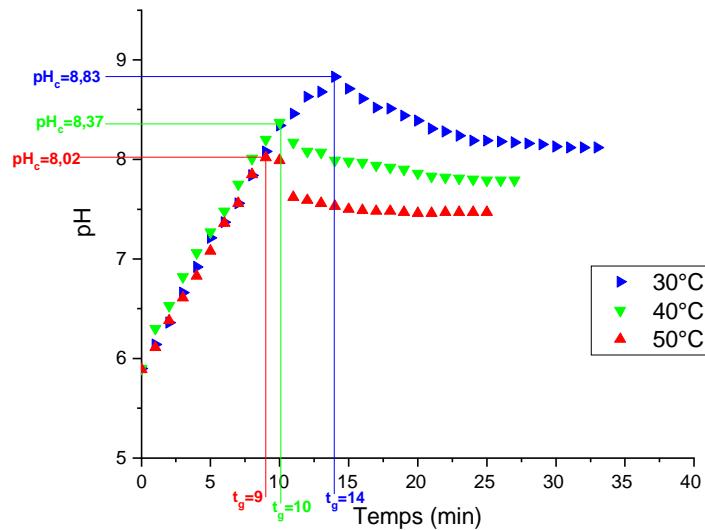
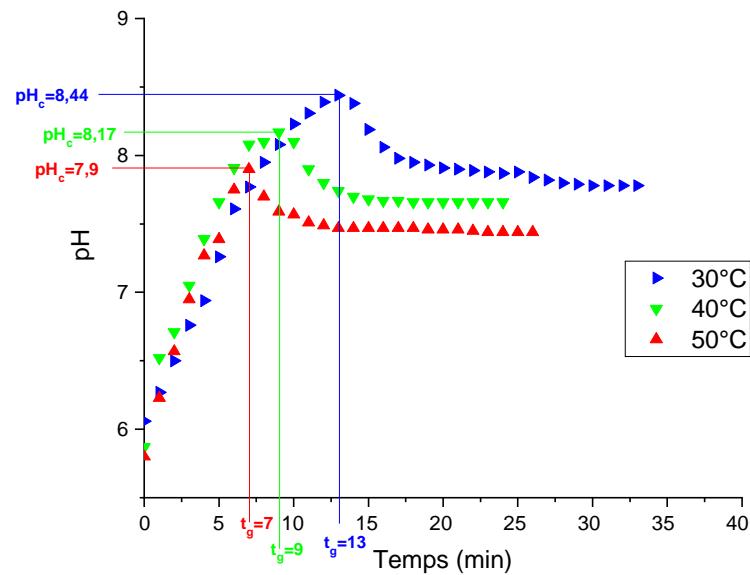


Figure C.10. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f et à différentes températures.

- Effet de la température à 50°f



**Figure C.11. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f et à différentes températures**

Le tableau suivant représente les différents paramètres tirés de ces courbes présentées ci-dessous.

**Tableau C.1. Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés, avec la méthode du pH critique.**

Dureté ( $^{\circ}$ F)	Paramètres	Températures ( $^{\circ}$ C)		
		30	40	50
30	$t_g$ (min)	16	13	12
	pH <sub>C</sub>	9,11	8,78	8,51
35	$t_g$ (min)	15	11	10
	pH <sub>C</sub>	8,9	8,63	8,14
40	$t_g$ (min)	14	10	9
	pH <sub>C</sub>	8,83	8,37	8,02
50	$t_g$ (min)	13	9	7
	pH <sub>C</sub>	8,44	8,17	7,9

L'évolution du pH en fonction du temps pour tous les cas quelques soient la dureté et la température de l'eau. Aux premiers instants une augmentation du pH a été enregistrée, pour atteindre une valeur critique qui est inversement proportionnelle à la température et la dureté comme le montre le tableau ci-dessus. Puis il accuse une chute indiquant le début de précipitation du carbonate de calcium.

## C.I.2. Méthode LCGE

### C.I.2.1. Effet de la dureté de l'eau

Afin de mettre en évidence l'effet de la dureté sur le phénomène d'entartrage, nous avons suivie dans toutes les expériences réalisées la variation du pH et du titre calcique en fonction du temps en utilisant des solutions CCP à 30, 40 et 50°f de dureté. A partir du tracé des courbe {TCa, temps} nous déduisons un paramètre cinétique qui est le temps de germination noté  $t_g$ .

- **Evolution du pH et du titre calcique au cours du temps pour une eau CCP 30°f et à 30°C**

#### a. Evolution du pH en fonction du temps

La figure C.12 représente la variation du pH en fonction du temps {pH= f(t)}. Une augmentation progressive du pH a été observée pour enregistrer une valeur maximale de 8,56 obtenue après 34 minutes d'expérience. Le pH enregistre ensuite une chute suivie d'une légère augmentation pour enfin obtenir un palier à une valeur du pH qui est égale à 8,2.

Le pH de 5,7 enregistré à t=0 est le pH de la solution avant le dégazage.

Lorsqu'on utilise un gaz de bullage pauvre en CO<sub>2</sub> et un TCa initial élevé, de façon à créer une forte sursaturation. Dans ces conditions, après une montée régulière du pH de la solution qui traduit le dégazage progressif induit par le passage de gaz, il est suivi d'une chute du pH indiquant le début de la précipitation. Cette baisse subite de pH est généralement interprétée de la façon suivante :

Dans les conditions ordinaires, la solution mère a un pH inférieur à (pK<sub>1</sub>+pK<sub>2</sub>)/2. Les ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont très prédominants devant les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et on est amené à penser que la croissance du cristal qui apparaît se fait majoritairement entre un ion Ca<sup>2+</sup> et un ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et non entre un ion Ca<sup>2+</sup> et un ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. C'est la transformation nécessaire des ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> avant de pouvoir être inclus dans le cristal selon la réaction (Eq C.5):



qui libère les protons responsables de la chute de pH observée. Cette libération est d'ailleurs nécessaire pour des raisons stoechiométriques. En effet, pour que la neutralité électronique soit respectée, un ion Ca<sup>2+</sup> est associé à 2 ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> c'est à dire à 2 atomes de carbone dans la solution alors que dans le cristal qui en est issu, un ion Ca<sup>2+</sup> est associé à un ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> c'est à dire à un seul atome de carbone. Il est donc nécessaire d'éliminer l'autre selon la réaction (Eq C.6):

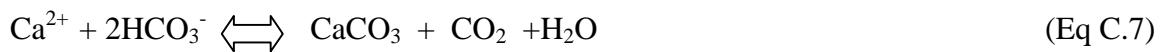


C'est cette libération du CO<sub>2</sub> qui est responsable de la remontée de la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> d'équilibre immédiatement après le début de la précipitation c'est à dire, au moment où la vitesse de libération du proton H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est la plus grande. Ceci conduit à une vitesse d'accumulation du CO<sub>2</sub> supérieure à sa vitesse d'élimination par le dégazage. La vitesse de précipitation diminue par la suite, alors que la vitesse de dégazage liée au débit gazeux reste constante. Il arrive un moment où le dégazage redevient plus rapide que l'accumulation du CO<sub>2</sub> selon (Eq C.6) et alors, le pH de la solution reprend son ascension.

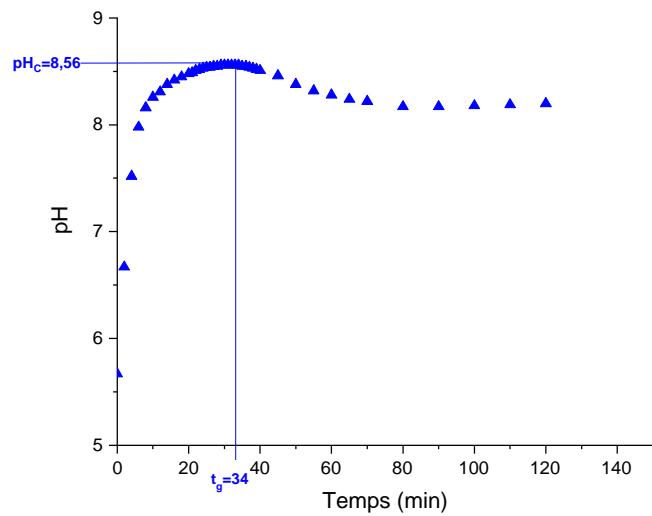
### b. Evolution du titre calcique en fonction du temps

La figure C.13 représente la courbe de variation du titre calcique en fonction du temps. Le début commence par des petites fluctuations qui sont dues aux erreurs de dosage de calcium, qu'on se permet d'assimiler à un palier. Après 34 minutes, une diminution régulière du titre calcique est enregistrée suivit d'une stabilité à partir de 80 minutes à une valeur de TCa finale d'environ 14°f.

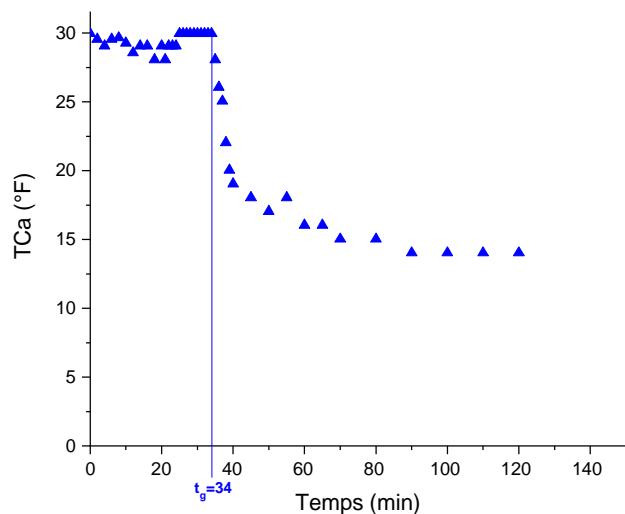
La stabilité du TCa à 30°f au début de l'expérience montre que la précipitation du carbonate de calcium n'est pas encore produite. Cette période correspond à la phase de germination qui nous permet de définir un temps pratique de germination (t<sub>g</sub>) estimé dans notre cas à 34 min. La germination et ensuite suivie de la croissance cristalline. La solution étant sursaturée, la précipitation commence. Ainsi la concentration en Ca<sup>2+</sup> diminue en se transformant selon la réaction suivante :



Jusqu'à une valeur de TCa qu'on ne pourra pas dépasser étant donné que nous avons atteint le TC<sub>eq</sub>. Comme nous l'avons déjà expliqué dans le déroulement d'un essai, par rapport à la courbe d'équilibre à partir de cette valeur qui est de 14°f, nous repassons dans la zone de sous-saturation.



**Figure C.12. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à 30°C**



**Figure C.13. Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°F et à 30°C**

- **Evolution du pH et du titre calcique au cours du temps pour une eau CCP à différentes duretés et à 30°C**

#### a. Evolution du pH en fonction du temps

La figure C.14 représente l'évolution du pH en fonction du temps à différentes duretés et à 30°C.

Les valeurs maximales du pH critique sont inversement proportionnelles à la dureté, et sont atteintes rapidement pour des duretés élevées mais avec des petits écarts. En effet, les valeurs de pH critique à 30°C pour 30, 40, et 50°f sont respectivement 8, 8,38 et 8,56.

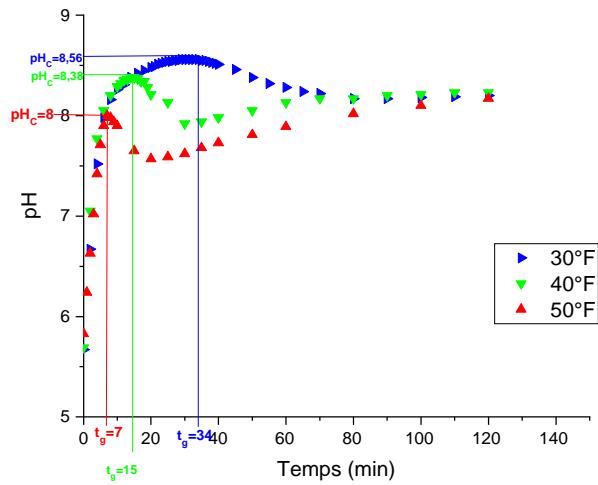
Ceci signifie que la sursaturation est atteinte plus rapidement pour les eaux qui ont une dureté plus élevée (34 min pour 30°f, 15 min pour 40°f et 7 min pour 50°f).

#### b. Evolution du titre calcique en fonction du temps

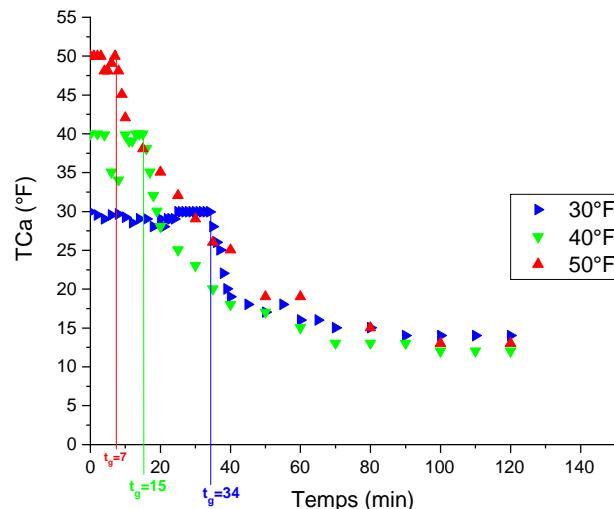
La figure C.15 représente l'évolution temporelle du titre calcique pour des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C.

D'après la superposition des trois courbes, l'évolution du titre calcique suit la même tendance pour les trois cas avec un temps de germination inversement proportionnel à la dureté qui passe de 34 min à 10 min puis à 6 min pour des duretés de 30, 40 et 50°f respectivement. La phase de germination est suivit d'une croissance cristalline qui se manifeste par une diminution rapide du titre calcique au début de la précipitation du CaCO<sub>3</sub>, cette évolution qui ralentie en se rapprochant des conditions d'équilibres.

- **Effet de la dureté à T=30°C**

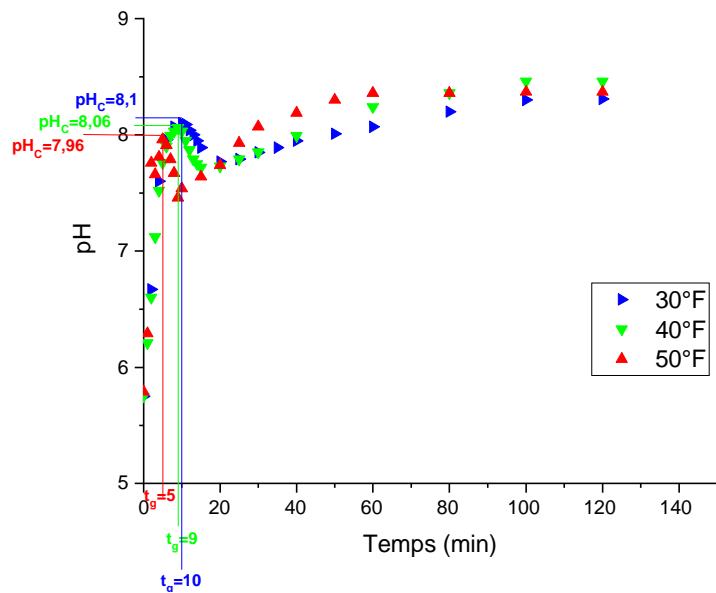


**Figure C.14. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C**

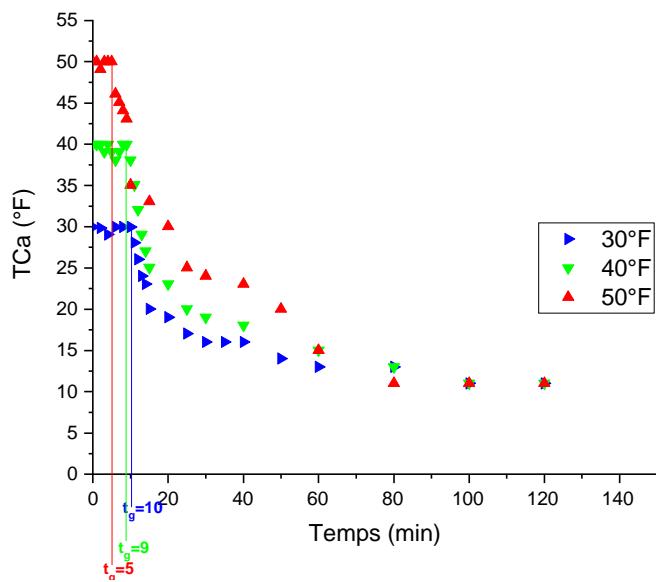


**Figure C.15. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C**

- **Effet de la dureté à T=40°C**



**Figure C.16. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C**



**Figure C.17. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C**

- **Effet de la dureté à T=50°C**

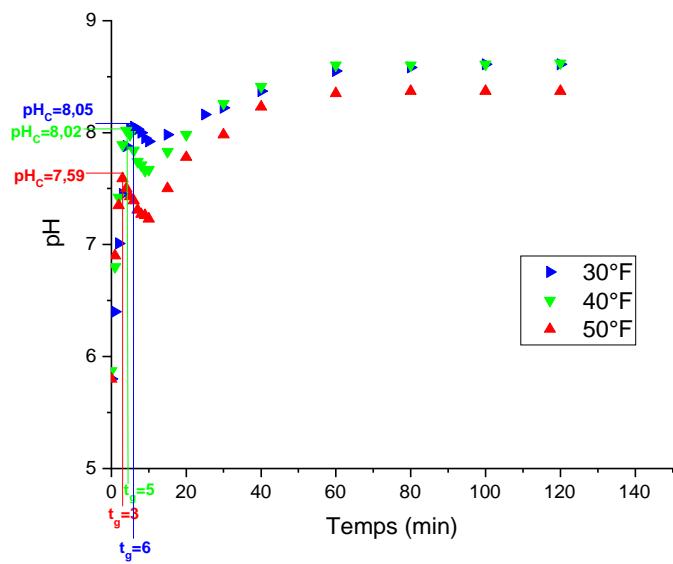


Figure C.18. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C

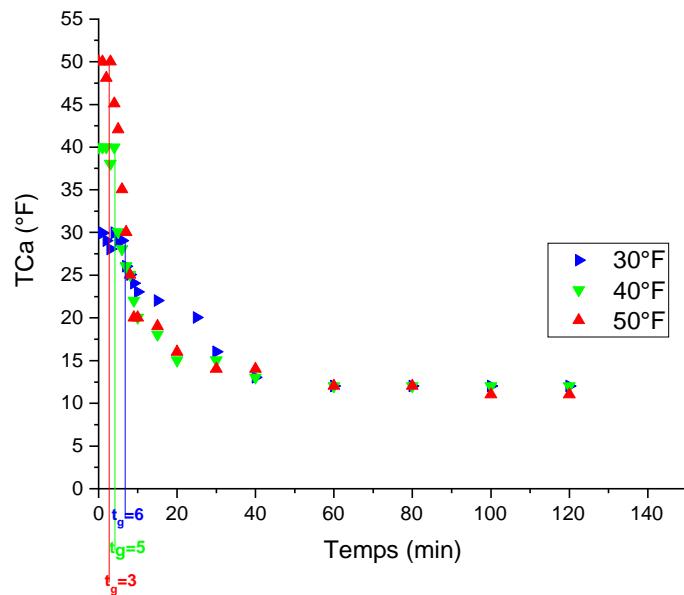


Figure C.19. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C

### C.I.2.2. Effet de la température

Dans le but de déterminer l'influence de la température sur le phénomène d'entartrage, nous avons procédé au suivi de l'évolution du pH et du titre calcique à trois températures différentes, 30, 40 et 50°C pour une eau CCP à 30, 40 et 50°f de dureté.

#### a. Evolution du pH en fonction du temps

La figure C.20 représente l'évolution du pH en fonction du temps à 30°f et à différentes températures.

D'après cette figure, il est possible d'observer que la température favorise la cinétique d'entartrage car les temps de formation du dépôt sont inversement proportionnels à la température de la solution CCP.

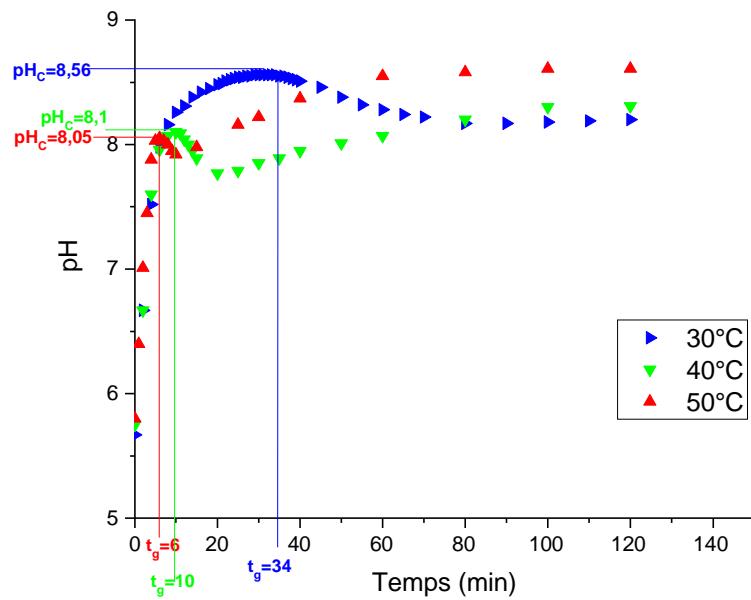
Pour une eau CCP à 30°f et à des températures de 30, 40 et 50°C son temps de germination passe respectivement de 34 à 10 puis à 6 min.

En effet, comme il a été montré auparavant, cette augmentation de température conduit à une élévation du pH qui est le principal moteur de la précipitation du tartre. Une augmentation de température accélère aussi le transport de toutes les espèces chimiques impliquées dans la formation du carbonate de calcium et augmente par ailleurs la vitesse de la réaction de précipitation.

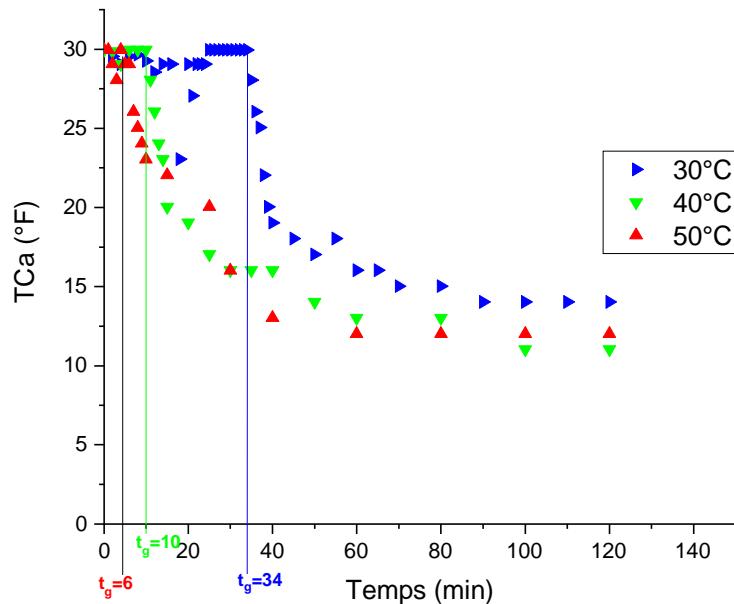
#### b. Evolution du titre calcique en fonction du temps

La figure C.21 représente l'évolution temporelle du titre calcique pour une eau CCP à 30°f et à différentes températures. Les trois courbes obtenues montrent que l'augmentation de la température favorise la chute du titre calcique ce qui dit aussi le début de formation du tartre, et conduit à des temps de germination plus court, qui sont respectivement 6, 10 et 34 pour 50, 40 et 30°C.

- **Effet de la température à 30°f**

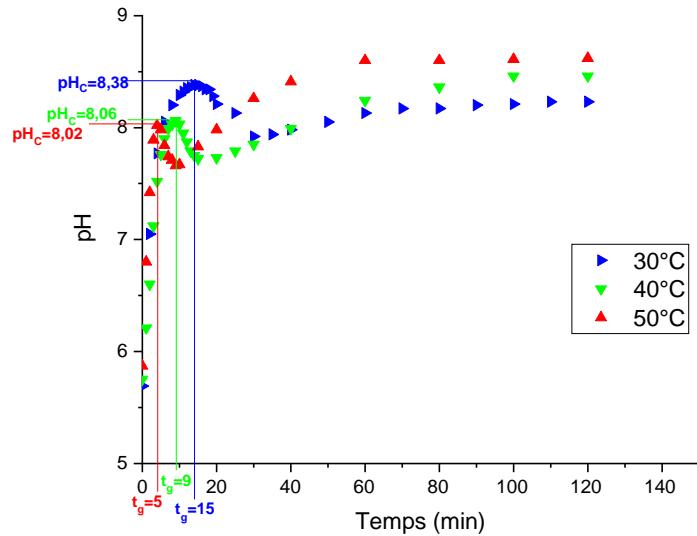


**Figure C.20.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à différentes température

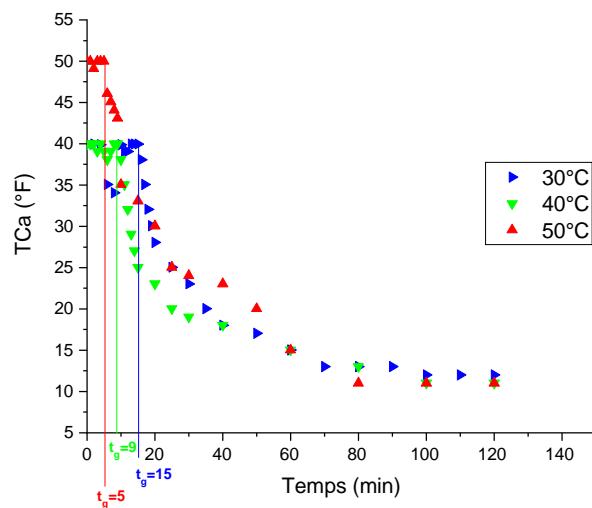


**Figure C.21.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°f et à différentes température

- **Effet de la température à 40°f**

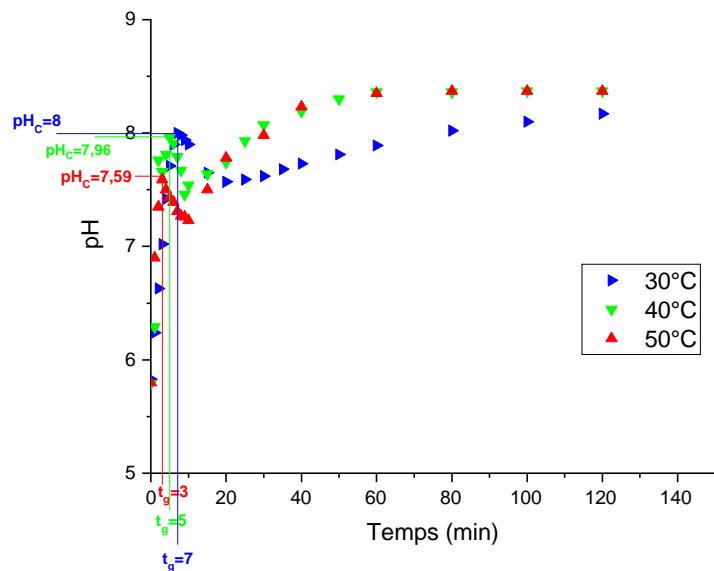


**Figure C.22. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f et à différentes température**

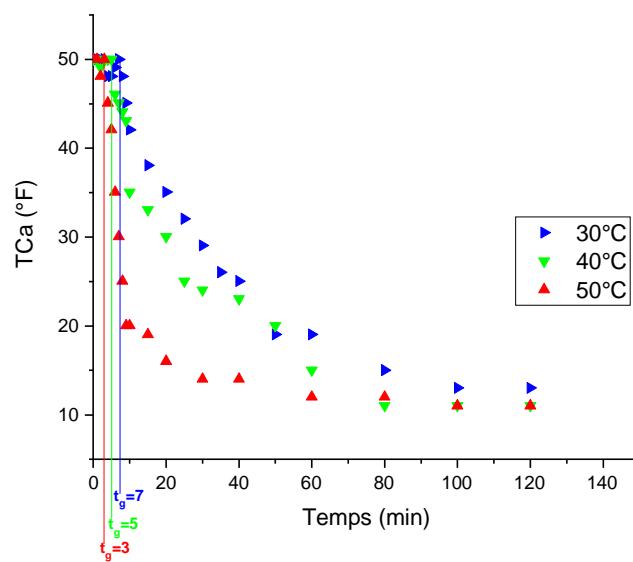


**Figure C.23. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f et à différentes température**

- Effet de la température à 50°C



**Figure C.24. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à différentes température**



**Figure C.25. Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 50°F et à différentes température**

Le tableau suivant représente les différents paramètres tirés de ces courbes présenté ci-dessous.

**Tableau C.2. Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés sur PE, avec la méthode LCGE.**

<b>Dureté (°f)</b>	<b>Paramètres</b>	<b>Températures (°C)</b>		
		<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
<b>30</b>	<b>t<sub>g</sub> (min)</b>	34	10	6
	<b>pH<sub>C</sub></b>	8,56	8,1	8,05
	<b>TCa<sub>f</sub> (°f)</b>	14,028	11,022	10,02
<b>40</b>	<b>t<sub>g</sub> (min)</b>	15	9	5
	<b>pH<sub>C</sub></b>	8,38	8,06	8,02
	<b>TCa<sub>f</sub> (°f)</b>	12,024	11,022	12,024
<b>50</b>	<b>t<sub>g</sub> (min)</b>	7	5	3
	<b>pH<sub>C</sub></b>	8	7,96	7,59
	<b>TCa<sub>f</sub> (°f)</b>	13,026	12,024	11,022

### a. Evolution du pH en fonction du temps

L'évolution du pH en fonction du temps pour tous les cas quelques soient la dureté et la température de l'eau. Aux premiers instants, le pH augmente, pour atteindre des valeurs critiques qui sont inversement proportionnelles à la température et la dureté comme le montre le tableau ci-dessus. Puis il accuse une chute indiquant le début de précipitation du carbonate de calcium, cette chute est suivie d'une lente remontée jusqu'à la fin de l'expérience.

### b. Evolution du titre calcique en fonction du temps

Les tracés issus des essais précédents montrent que dans un premier temps, le titre calcique tient sa valeurs initiale cela représente la phase de germination dont la période est inversement proportionnelle à la température et la dureté. Et l'état de stabilité cesse au temps t<sub>g</sub> au-delà duquel le titre calcique diminue. Etant rapide au début de la précipitation, la vitesse de diminution du titre calcique ralentit en se rapprochant des conditions d'équilibre.

### C.I.3. Evaluation des masses déposées de tartre

Pour pouvoir estimer le pourcentage de dépôt en homogène (précipitation dans la solution) et en hétérogène (précipitation sur les parois) la masse totale déposée a été déterminée. La filtration nous a permis de peser la masse de tartre déposée au sein de la solution et de déduire par la suite la masse déposée sur la paroi de la cellule.

Le tableau ci-dessous représente la masse totale du tartre formé lors de quelques expériences pour une eau CCP à différentes duretés (30, 40 et 50°F) et à différentes températures (30, 40 et 50°C).

**Tableau C.3. Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 30°C.**

<b>TCa (°f)</b>	<b>Masse totale déposée (mg)</b>	<b>Homogène</b>		<b>Hétérogène</b>	
		<b>Masse déposée (mg)</b>	<b>%</b>	<b>Masse déposée (mg)</b>	<b>%</b>
<b>30</b>	160	155	96,875	5	3,125
<b>40</b>	280	260	92,857	20	7,143
<b>50</b>	370	294	79,46	76	20,54

**Tableau C.4. Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 40°C.**

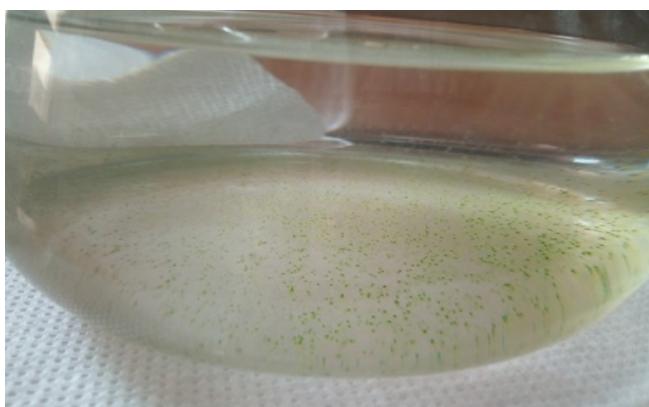
<b>TCa (°f)</b>	<b>Masse totale déposée (mg)</b>	<b>Homogène</b>		<b>Hétérogène</b>	
		<b>Masse déposée (mg)</b>	<b>%</b>	<b>Masse déposée (mg)</b>	<b>%</b>
<b>30</b>	190	170	89,47	20	10,53
<b>40</b>	290	246,78	85,1	43,22	14,9
<b>50</b>	380	300,5	79,08	79,5	20,92

**Tableau C.5. Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 50°C.**

TCa (°f)	Massee totale déposée (mg)	Homogène		Hétérogène	
		Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
<b>30</b>	200	124,89	62,445	75,11	37,555
<b>40</b>	280	151,52	54,12	128,462	45,88
<b>50</b>	390	198,9	51	191,1	49

D'après les résultats obtenus on peut constater que les eaux précipitent beaucoup plus en homogène qu'en hétérogène, c'est-à-dire que le  $\text{CaCO}_3$  se forme mais il est dans le flux de l'eau. On remarque aussi que la masse homogène et hétérogène déposée augmente avec l'augmentation de la température et de la dureté de la solution CCP. Ce qui explique la formation de tartre dans les conduites d'eau chaude, et dure.

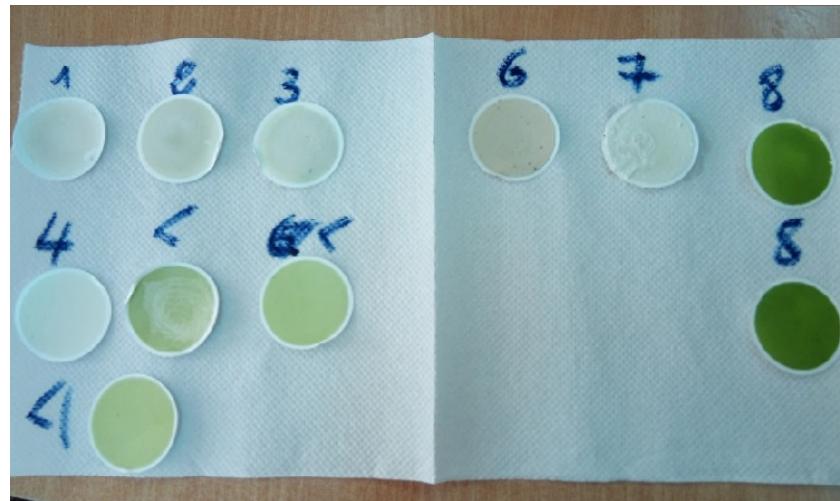
Lors de la filtration, un changement de couleurs en vert clair pour les solutions CCP a été observé dans les conditions suivantes : 40°F à 40°C, ainsi pour 50°F à 40°C. Comme le montre les figures suivantes :



(a)



(b)



(c)

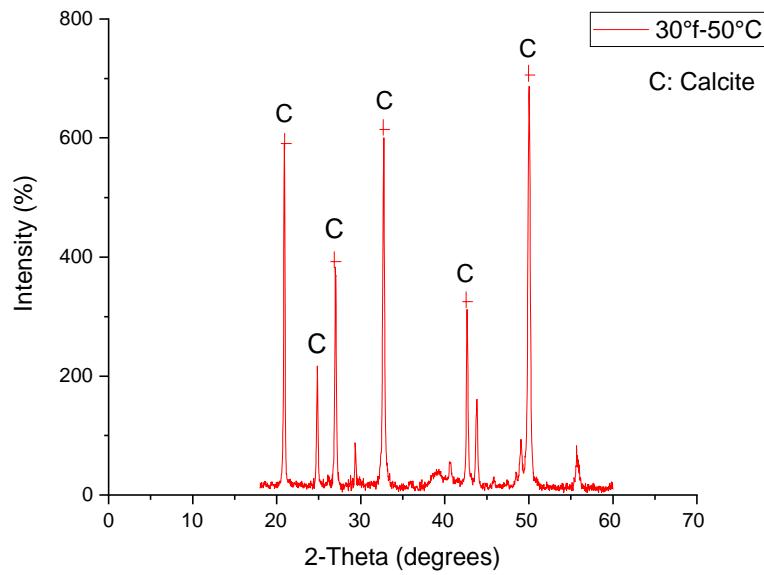
- (a)- Eau CCP de 40°f à 40°C
- (b)- Eau CCP de 50°f à 40°C
- (c)- Les dépôts récupérés pour chaque essai

Et aussi lors de la filtration aucun précipité n'a été récupéré, se qui explique que le carbonate de calcium initialement précipité s'est remis encore en solution, mais on a pas pu donner une explication pour ce phénomène.

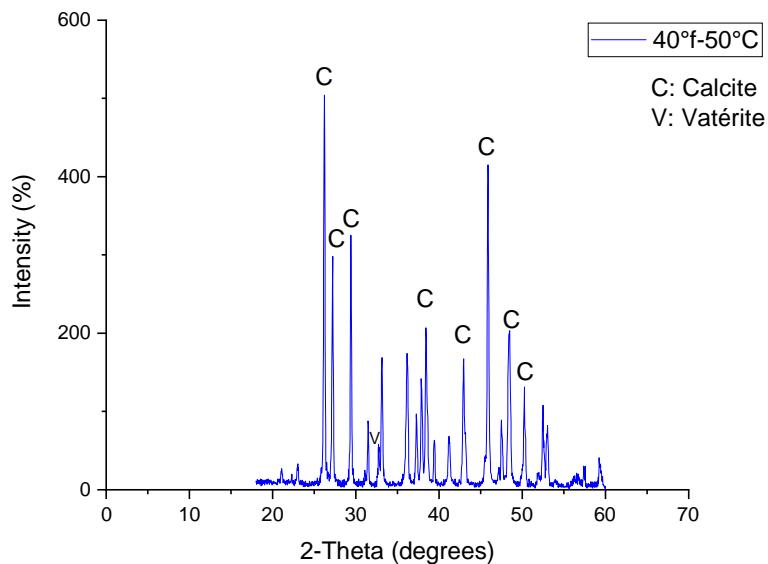
#### C.I.3.1. Caractérisation des dépôts par diffraction aux rayons X(DRX)

Dans le but de caractériser le précipité de carbonate de calcium récupérer à la fin de plusieurs essais nous avons analysé les masses récupérer après filtration par diffraction aux rayons X.

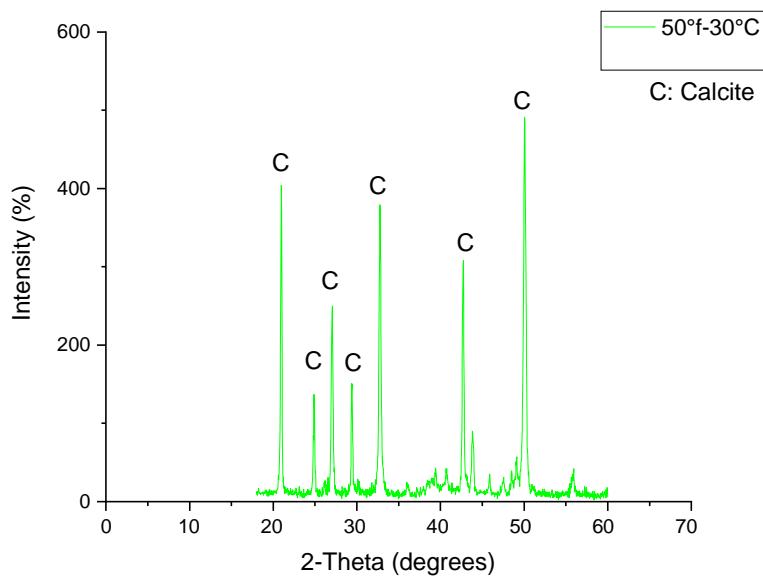
En effet, il monre qu'il est composé de carbonate de calcium sous ces deux variétés cristallographique anhydres (calcite et vatérite) avec une prédominance de la calcite.



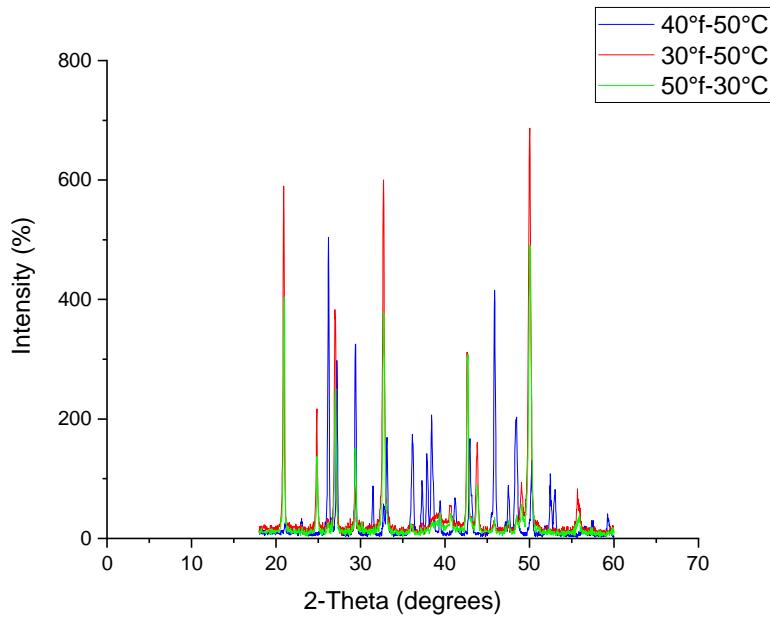
**Figure C.26. Diffractomètre de l'échantillon récupéré pour une eau CCP de 30°F à 50°C**



**Figure C.27. Diffractomètre de l'échantillon récupéré pour une eau CCP de 40°F à 50°C**



**Figure C.28. Diffractomètre de l'échantillon récupéré pour une eau CCP de 50°F à 30°C**



**Figure C.29. Analyse DRX des dépôts de carbonate de calcium pour les trois échantillons**

## C.II. Optimisation de la concentration en inhibiteurs

### C.II.1. Méthode du pH critique

On s'est intéressé à l'utilisation de trois inhibiteurs verts (gel d'Aloe Vera ( $I_{AV}$ ), extrait de feuilles d'oliviers ( $I_{FO}$ ) et extrait de feuilles de figuiers ( $I_{FF}$ )). Cette technique nous a permis d'évaluer l'efficacité de ces trois inhibiteurs et de déterminer la concentration optimale dans les conditions de travail suivante : eau CCP à 35°f pour des températures de 30, 40 et 50°C.

Pour chaque essais, le volume de la solution CCP utilisé est de 50ml et les volumes des inhibiteurs testés, 0 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 et 2,5 ml sont ajoutés progressivement jusqu'à inhibition totale.

#### C.II.1.1. Effet de l'inhibiteur $I_{FO}$

- Evolution de pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35°C et à différentes températures et en présence d' $I_{FO}$

##### C.II.1.1.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur ajouté à 35°f et 30°C

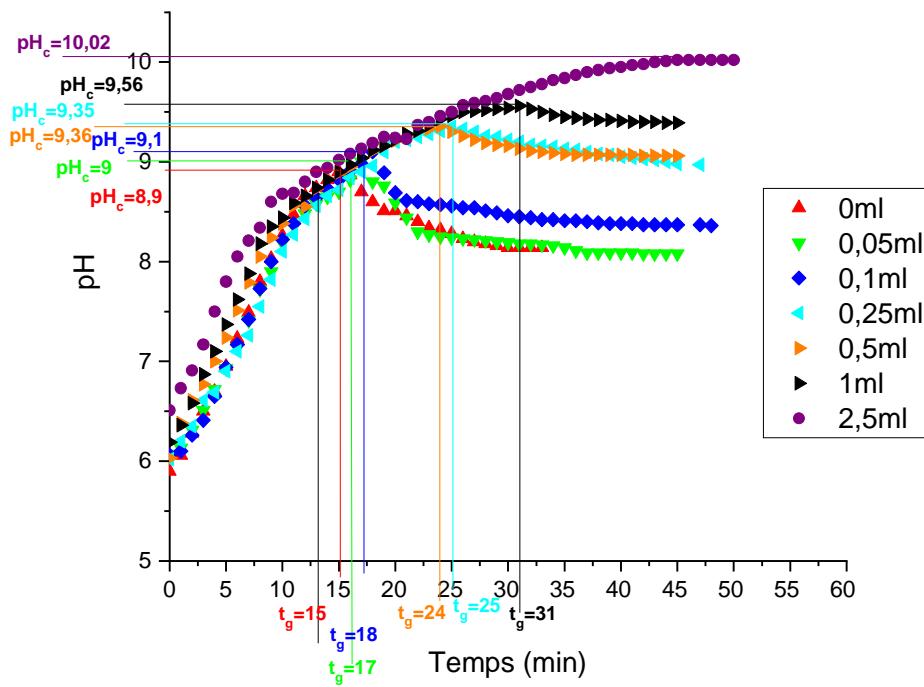
Les figures ci-dessous montrent la variation du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35°f, à différentes températures et en présence de l'inhibiteur.

###### - Evolution du pH en fonction du temps

La superposition des différentes courbes de pH pour les différents volumes d' $I_{FO}$  ajoutés montre qu'elles ont presque la même allure, sauf que le pH critique est atteint plus rapidement pour des volumes élevés d'inhibiteurs.

Nous observons un palier constant à la fin de l'expérience pour un volume de 2,5ml ajouté, par contre pour les autres volumes, nous observons une chute de pH pour se stabiliser à un pH de 9,39 ; 9,06 ; 8,97 ; 8,36 et 8,08 pour des volumes de 0 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 et 2,5 ml respectivement.

- Effet de la concentration à 35°F et 30°C



**Figure C.30. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°F à 30°C en présence d'inhibiteur F.O**

- Effet de la concentration à 35°f et 40°C

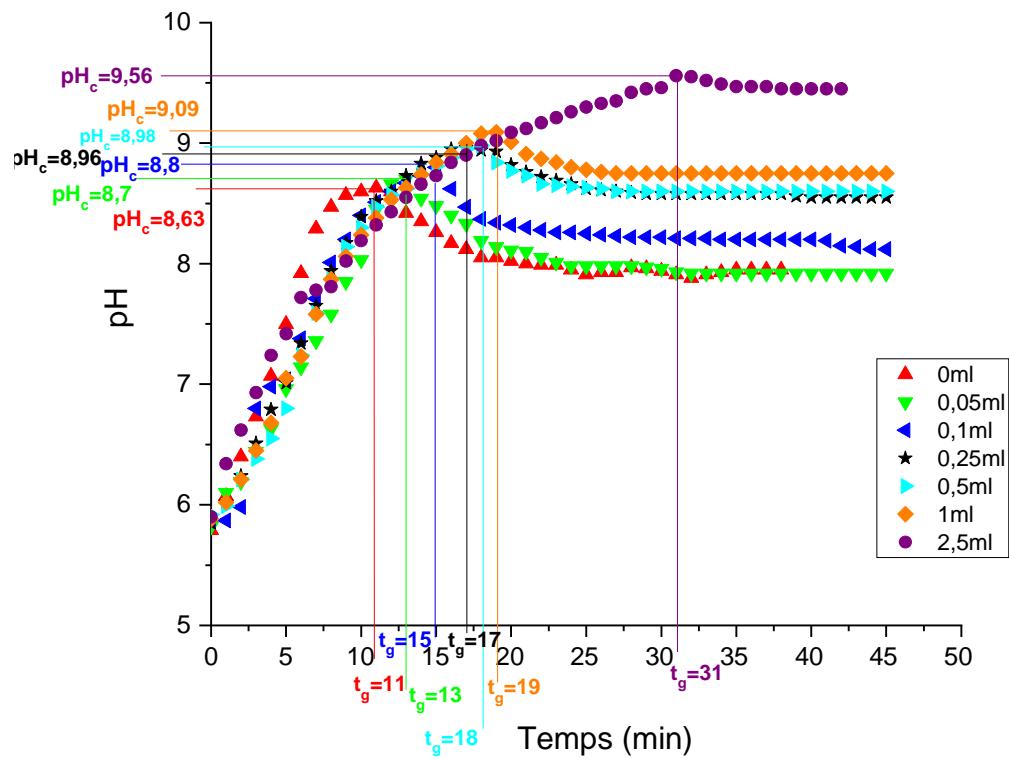


Figure C.31. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°f à 40°C en présence d'inhibiteur F.O

- Effet de la concentration à 35°f et 50°C

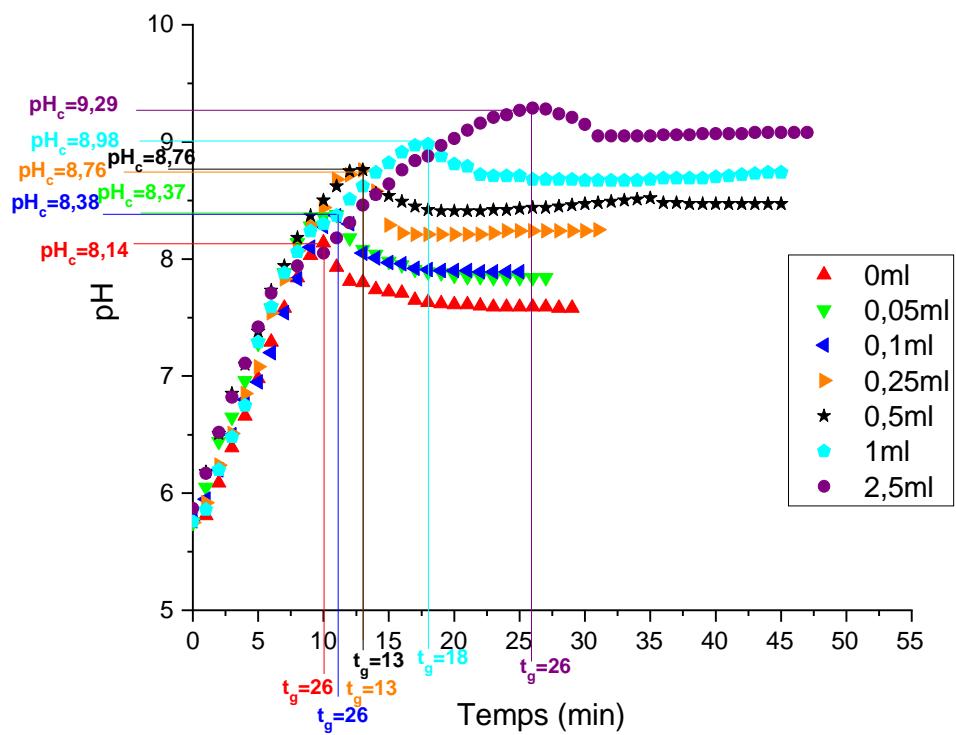


Figure C.32. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°f à 50°C en présence d'inhibiteur F.O

Le tableau suivant représente les différents paramètres tirés de ces courbes présenté ci-dessous.

**Tableau C.6. Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la concentration de l' $I_{FO}$  et de la température sur la cinétique de l'entartrage pour une eau CCP à 35°f, par la méthode du pH critique.**

Dureté (°f)	35					
Température (°C)	30		40		50	
Volume d' $I_{FO}$ / les différents paramètres	pH <sub>C</sub>	t <sub>g</sub> (min)	pH <sub>C</sub>	t <sub>g</sub> (min)	pH <sub>C</sub>	t <sub>g</sub> (min)
<b>2,5ml</b>	10,02	-	9,56	31	9,29	26
<b>1ml</b>	9,56	31	9,09	19	8,98	18
<b>0,5ml</b>	9,36	24	8,98	18	8,76	13
<b>0,25ml</b>	9,35	25	8,96	17	8,76	13
<b>0,1ml</b>	9,1	18	8,8	15	8,38	11
<b>0,05ml</b>	9	17	8,7	13	8,37	11
<b>0ml</b>	8,9	15	8,63	11	8,14	10

L'évolution du pH en fonction du temps pour tous les cas, quelque soient le volume de l'inhibiteur ajouté, aux premiers instants on observe une augmentation du pH, pour atteindre des valeurs du pH critique qui sont inversement proportionnelles à la température. Puis il accuse une chute pour les trois températures sauf pour 30°C à 2,5 ml où l'inhibition est totale.

### C.II.I.2. Effet de l'inhibiteur $I_{FF}$

- Evolution de pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35°f et à différentes températures, en présence d'inhibiteur.

#### C.II.I.2.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur ajouté à 35°f et 30°C

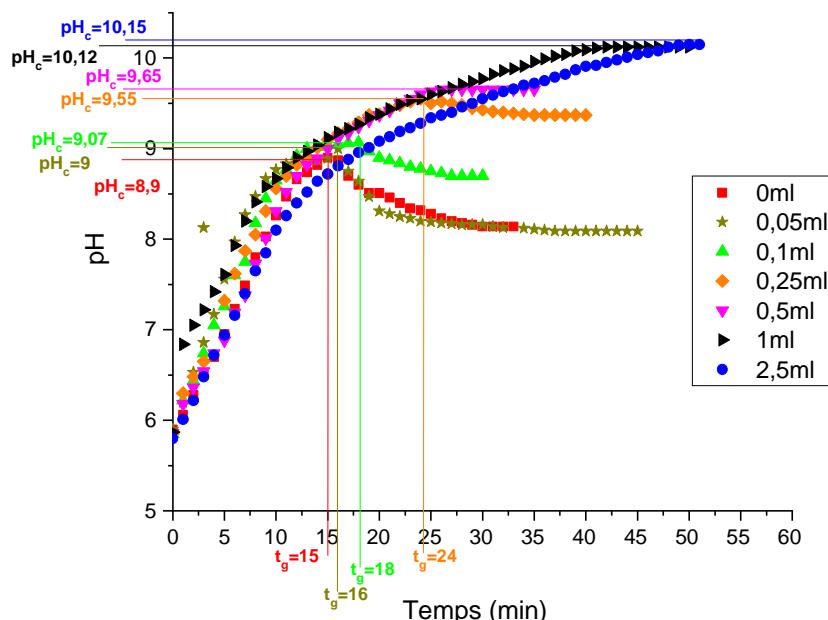
Les figures ci-dessous montrent la variation du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35°f, à différente température et à différents volume ajoutés.

### -Evolution du pH en fonction du temps

La superposition des différentes courbes de pH pour les différents volumes d' $I_{FF}$  ajoutés montre qu'elles ont presque la même allure, sauf que le pH critique est atteint plus rapidement pour des volumes élevés d'inhibiteurs.

Nous observons un palier constant à la fin de l'expérience pour les volumes de 2,5 ; 1 et 0,5ml avec des valeurs de pH critique qui sont proportionnelle aux volumes ajoutés et qui sont respectivement (10,15 ; 10,12 ; 9,65), par contre pour les autres volumes (0,25 ; 0,1 ; 0,05 ml) nous observons une chute de pH pour des temps de germinations de 24 ; 18 et 16.

- **Effet de la concentration à 35°F et 30°C**



**Figure C.33. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°F à 30°C en présence d'inhibiteur F.F**

- Effet de la concentration à 35°f et 40°C

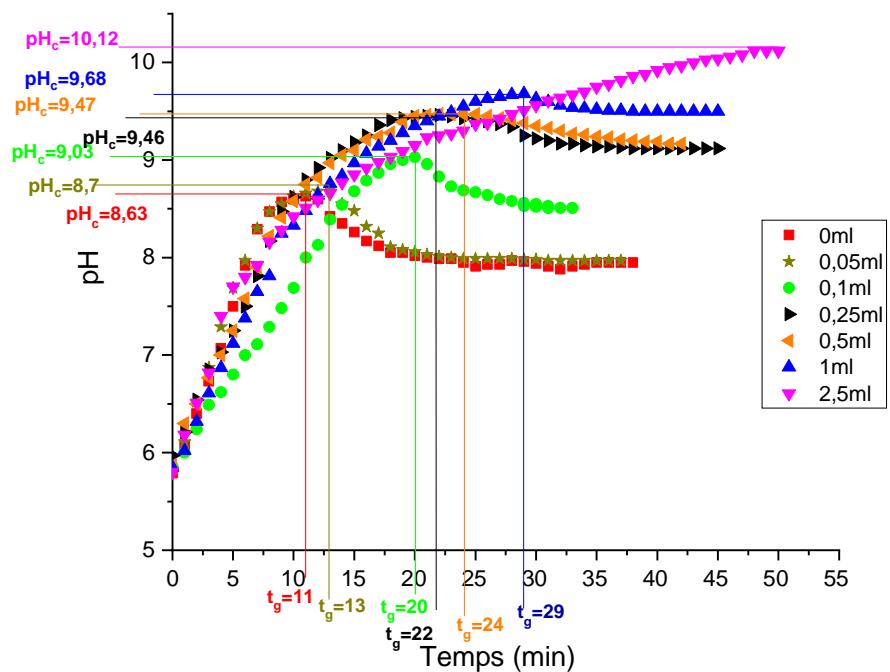
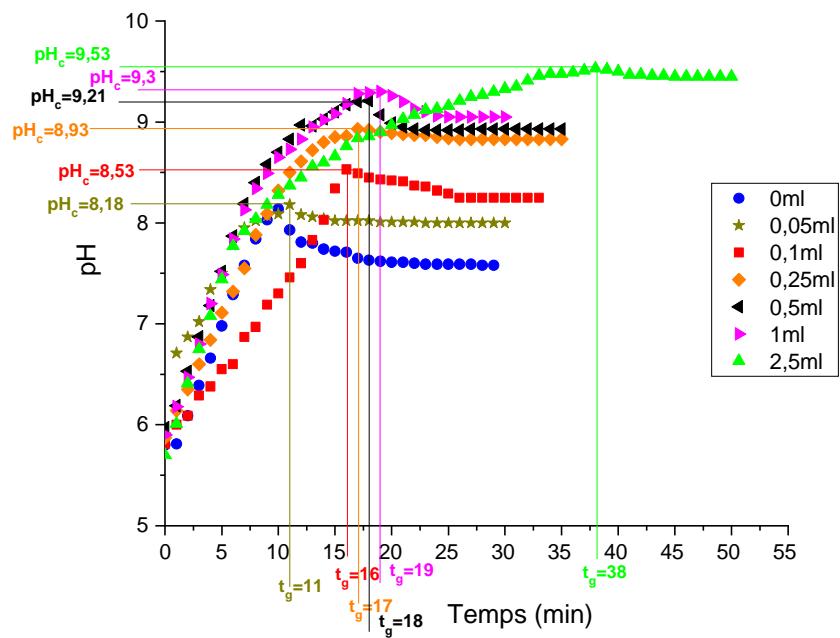


Figure C.34. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°f à 40°C en présence d'inhibiteur F.O

- Effet de la concentration à 35°f et 50°C



**Figure C.35. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°f à 50°C en présence d'inhibiteur F.O**

Le tableau suivant représente les différents paramètres tirés de ces courbes présenté ci-dessous.

**Tableau C.7. Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la concentration de l'I<sub>FF</sub> et de la température sur la cinétique de l'entartrage pour une eau CCP à 35°f, par la méthode du pH critique.**

Dureté (°f)	35					
Température (°C)	30		40		50	
Volume d'I <sub>FO</sub>	pH <sub>C</sub>	t <sub>g</sub> (min)	pH <sub>C</sub>	t <sub>g</sub> (min)	pH <sub>C</sub>	t <sub>g</sub> (min)
2,5ml	10,15	-	10,12	-	9,53	38
1ml	10,12	-	9,68	29	9,3	19
0,5ml	9,65	-	9,47	24	9,21	18
0,25ml	9,55	24	9,46	22	8,93	17
0,1ml	9,07	18	9,03	20	8,53	16
0,05ml	9	16	8,7	13	8,18	11
0ml	8,9	15	8,63	11	8,14	10

D'après les données du tableau nous observons que l'efficacité de l'inhibiteur diminue avec l'augmentation de la température. Pour un volume de 2,5 ml ajouté à 30 et 40 °C nous observons une inhibition totale or que cette efficacité diminue à 50°C où nous enregistrons une chute de pH au bout de 38 min avec un pH critique de 9,53.

De même pour les autres volumes ajoutés les valeurs du pH critique diminuent avec l'augmentation de la température.

Pour tous les essais effectués avec les deux inhibiteurs nous observons un changement de couleur de la solution CCP. Et le degré de la coloration a été influencé par l'augmentation de la température, de la dureté de la solution et aussi du volume de l'inhibiteur ajouté. Nous observons que ce dernier a augmenté avec ces 3 paramètres.

Comme le montre les figures ci-dessous :

- Pour l'I<sub>FO</sub>



(a)

(b)

(c)

(a)- Eau CCP à 35°f, 30°C et 2,5 ml ajouté.

(b)- Eau CCP à 35°f, 30°C et 1 ml ajouté.

(c)- Eau CCP à 35°f, 30°C et 0,1 ml ajouté.

- Pour l'I<sub>FF</sub>



(d)

(e)

(f)



(g)

(h)

(i)

- (d)- Eau CCP à 35°f, 40°C et 2,5 ml ajouté.
- (e)- Eau CCP à 35°f, 50°C et 2,5 ml ajouté.
- (f)- Eau CCP à 35°f, et 1 ml ajouté avant de commencé l'expérience.
- (g)- Eau CCP à 35°f, 30°C et 1 ml ajouté.
- (h)- Eau CCP à 35°f, et 0,5 ml ajouté avant de commencé l'expérience.
- (i)- Eau CCP à 35°f, 30°C et 0,5 ml ajouté.

### C.II.I.3. Effet de l'inhibiteur $I_{AV}$

- Evolution de pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35°C et à différente température et en présence d'inhibiteur

#### C.II.I.3.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur ajouté à 35°f et 30°C

Les figures ci-dessous montrent la variation du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 35°f, à différentes températures et en présence d'inhibiteur.

- Effet de la concentration à 35°f et 30°C

D'après la figure C.33 qui regroupe les courbes de pH obtenus à des concentrations en  $I_{AV}$  200, 400, 800 et 1200 mg.

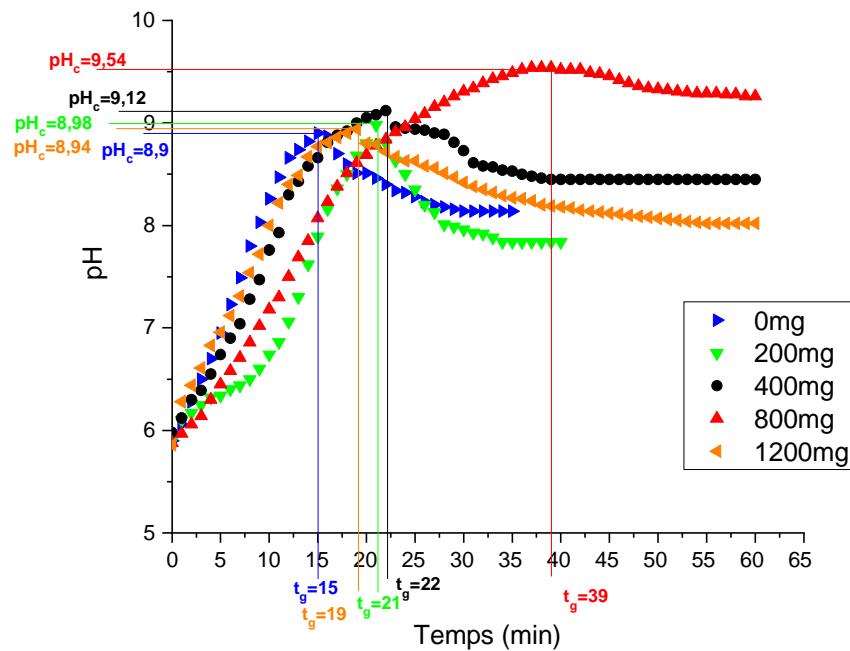
Il est important de noté qu'à ces concentrations,  $I_{AV}$  induit un retard dans le phénomène d'entartrage. L'effet de l'inhibiteur est accentué en augmentant sa concentration, ou la valeur des temps de précipitation est passé de 15 min à 0 mg ajouté en 22 min à 800mg.

Ce qui n'est pas le cas pour une concentration de 1200 mg. Une chute de pH a été enregistrée au bout de 19 minutes pour une valeur de pH critique de 8,94.

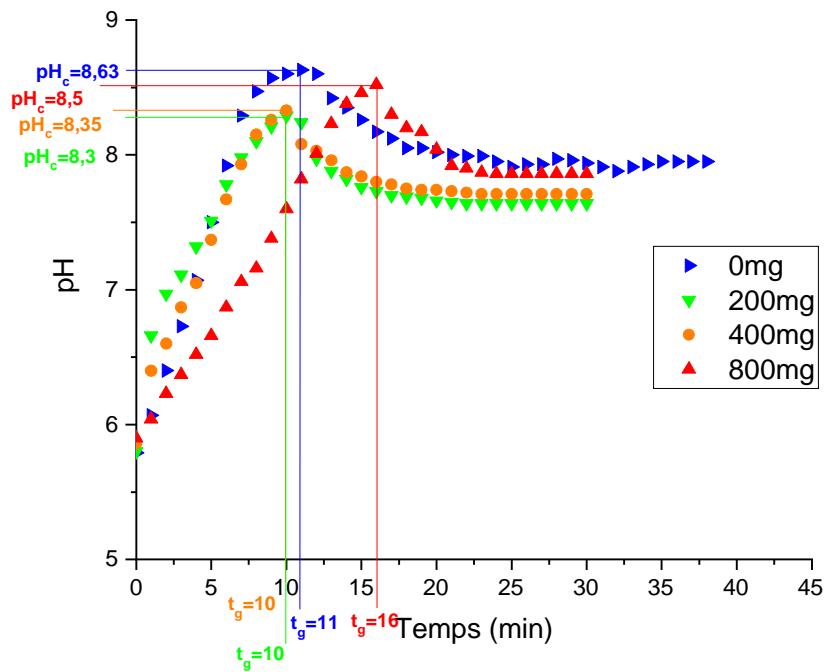
Ceci démontre que pour une solution CCP de 35 °f à 30°C, 800mg est une valeur optimale.

Pour s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus en présence d' $I_{AV}$  plusieurs essais ont été réalisés dans une eau CCP à 35°f et à 30°C et 40°C. Les résultats obtenus montrent un effet non attendu. Du fait qu'elle ne se comporte pas comme les autres inhibiteurs. Logiquement en augmentant la concentration en  $I_{AV}$  le phénomène de précipitation va être retardé, alors que ce contrairement le cas ici (voir figure C.33 et figure C.34).

En termes de cette étude nous estimons que les résultats d'inhibition avec l' $I_{AV}$  sont non concluants.



**Figure C.36. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°f à 30°C en présence d'inhibiteur A.V**



**Figure C.37. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 35°f à 30°C en présence d'inhibiteur A.V**

## C.II.2. Méthode LCGE

Dans le but de prévenir la précipitation de carbonate de calcium, nous avons utilisé un traitement préventif, qui consiste à injecter des volumes différents de ces inhibiteurs dans les solutions CCP à traiter.

Alors on s'est intéresser a l'utilisation de trois inhibiteurs verts sur le dépôt du carbonate de calcium. La technique de dégazage nous a permis d'évaluer l'effet inhibiteur de l'extrait aqueux de feuilles de figuier, et d'olivier.

Le but de notre étude est de déterminer la concentration optimale dans les conditions de travail citées précédemment, eau CCP à (30, 40 et 50°f) et à différentes températures de l'eau (30,40 et 50°C).

Alors pour la solution CCP à 30°f on a essayé avec des teneurs croissantes en volume de l'inhibiteur désigner (1 ; 5 puis 10 ml). On a opté pour ces volumes en prenant comme références les résultats obtenus par la méthode du pH critique.

Pour chaque essai, le volume à utilisé a été introduit avant le déclanchement de la manipulation jusqu'à obtention de la concentration optimale nécessaire pou inhiber totalement la précipitation du tartre.

### C.II.2.1. Effet de l'inhibiteur $I_{FO}$

- **Evolution du pH et du titre calcique en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, à différentes températures et en présence d'inhibiteur**

#### C.II.2.1.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur ajouté à 30°f et 30°C

Les figures ci-dessous montrent la variation du pH et TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f et à différente température sur PE.

##### a-Evolution du pH en fonction du temps

L'allure des courbes d'évolution du pH en fonction du temps dans la figure C.35 montre une inhibition totale pour des volumes de 5 et 10 ml ajoutés pour une eau CCP à 30°f et 30°C.

On atteint des pH critique de 8,99 et 8,97 pour un volume ajouté de 5 et 10ml respectivement. Au début nous observons une augmentation rapide du pH, mais à partir de 50 minute, elles montent légèrement jusqu'à formation d'un petit palier vers la fin de l'expérience.

Pour un volume de 1 ml le point de germination augmente de 34 min pour un pH de 8.56 à 0ml ajouté pour atteindre un pH critique de 8,7 en 55min. La chute du pH se manifeste pour les essais sans inhibiteurs, alors que pour un volume de 1 ml ajouté cette chute devient moins remarquable.

### b- Evolution du titre calcique en fonction du temps

Nous présentons sur la figure C.36, l'évolution du titre calcique en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F et à 30°C. Différents volumes ont été testées voir 1; 5 et 10 ml.

Nous observons que pour 5 et 10 ml ajoutées le TCa dans la solution reste constant tous le long de l'expérience ce qui explique que l'I<sub>FO</sub> à bloqué totalement la précipitation du carbonate de calcium.

Pour un volume de 1ml ajouté le titre calcique reste constant pendant les 55 première minute pour donné lieu a une légère chute qui se traduit par la formation d'un palier jusqu'à atteindre un TCa final de 22°F.

Le temps de germination passe de 34 min pour une solution sans inhibiteur à 55min avec 1 ml ajoutée.

- **Evolution du pH et du titre calcique, en fonction du temps et du volume d'I<sub>FO</sub> ajouté pour une eau CCP et à différentes température**

#### C.II.2.1.2. Effet de la température sur l'efficacité d'I<sub>FO</sub> ajoutés pour une eau CCP à 30°F et à différentes températures

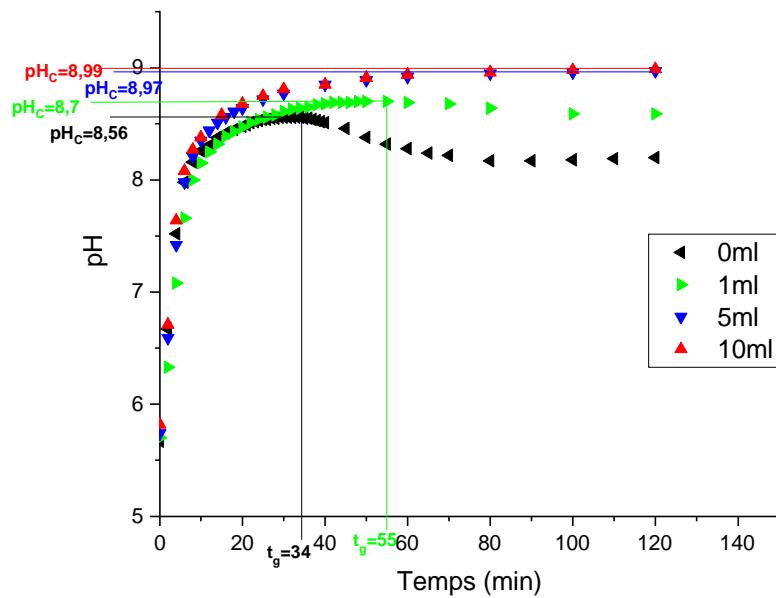
Les figures 31, 32, 33, 34, 35 et 36 montrent l'évolution du pH et du titre calcique en fonction du temps et du volume d'I<sub>FO</sub>, pour des volumes de 1, à 5 puis 10 ml ajouté.

Nous observons que l'efficacité de l'inhibiteur diminue en augmentant la température. Pour une eau CCP à 30°F et à 10ml ajouté, l'inhibition à 30 et 40 °C est totale or que pour 50°C nous observons une chute du pH et du titre calcique à partir de 25 min.

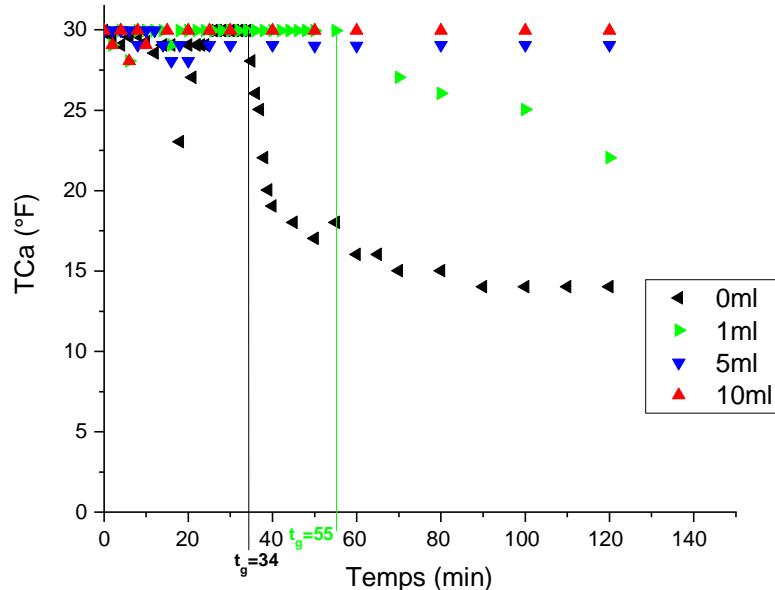
Pour 5ml ajoutée son inhibition est totale à 30°C or que pour des températures de 40 et 50°C nous observons respectivement une chute à partir de 50 et 18 min.

Les mêmes observations sont aussi données pour 1ml ajouté, le temps de germination passe de 55 min à 30°C à 26 min à 40°C pour atteindre un temps de germination de 16 min à 50°C.

- Effet de la concentration à 30°F et 30°C**



**Figure C.38. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 30°F à 30°C en présence d'inhibiteur F.O**



**Figure C.39. Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP de 30°F à 30°C en présence d'inhibiteur F.O**

- Effet de la concentration 30°F à 40°C

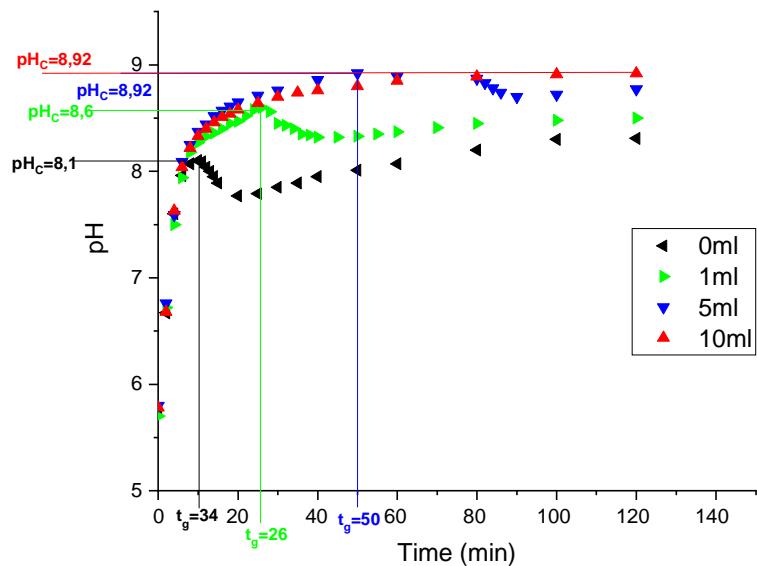


Figure C.40. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 30°F à 40°C en présence d'inhibiteur F.O

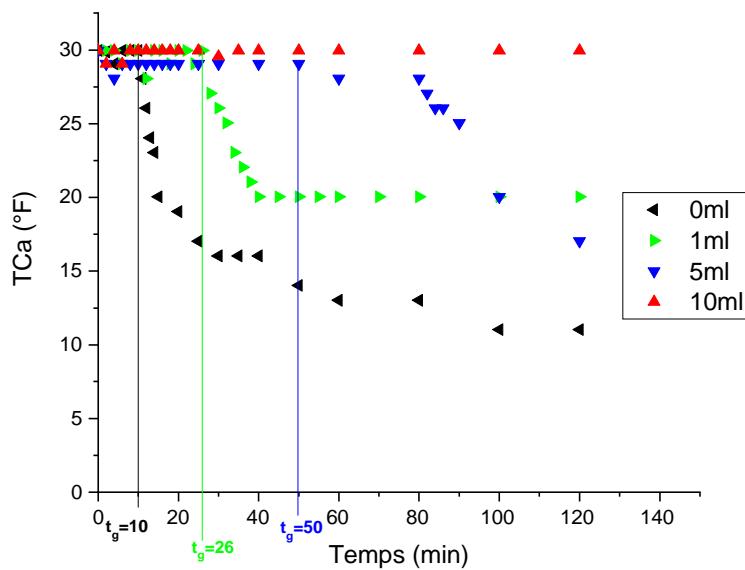
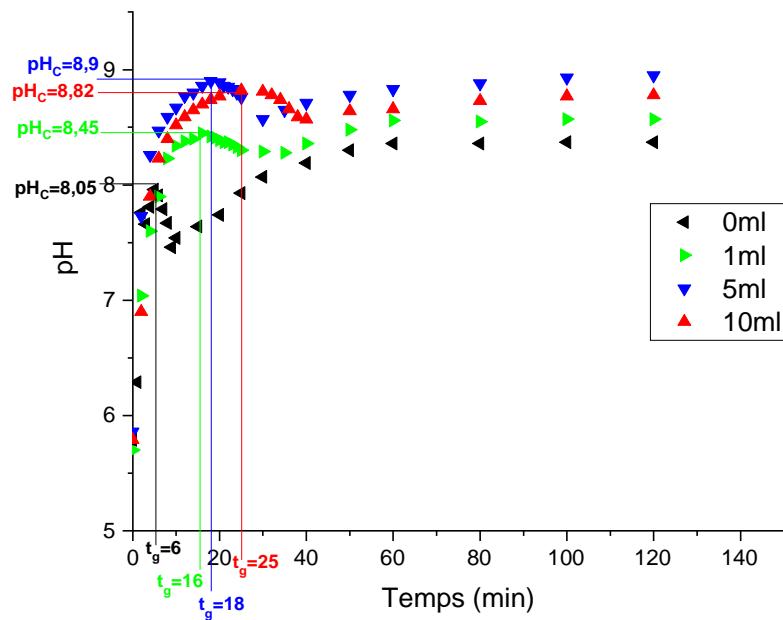
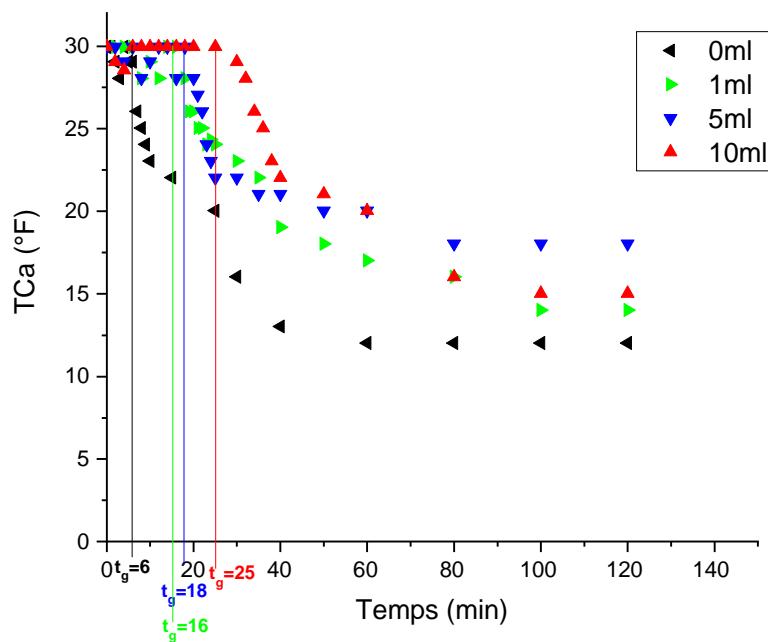


Figure C.41. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 30°F à 40°C en présence d'inhibiteur F.O

- **Effet de la concentration 30°F à 50°C**



**Figure C.42. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 30°F à 50°C en présence d'inhibiteur F.O**



**Figure C.43. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 30°F à 50°C en présence d'inhibiteur F.O**

Le tableau suivant représente les différents paramètres tirés de ces courbes présenté ci-dessous.

**Tableau C.8. Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la concentration de l'I<sub>FO</sub> et de la température sur la cinétique de l'entartrage pour une eau CCP à 30°f sur PE, avec la méthode LCGE.**

<b>Volume (ml)</b>	<b>Paramètres</b>	<b>Températures (°C)</b>		
		<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
<b>1</b>	<b>t<sub>g</sub> (min)</b>	55	26	16
	<b>pH<sub>C</sub></b>	8,7	8,6	8,45
	<b>TCa<sub>f</sub> (°f)</b>	22,04	18,036	14,028
<b>5</b>	<b>t<sub>g</sub> (min)</b>	-	50	18
	<b>pH<sub>C</sub></b>	8,97	8,92	8,9
	<b>TCa<sub>f</sub> (°f)</b>	29,052	17,034	18,036
<b>10</b>	<b>t<sub>g</sub> (min)</b>	-	-	25
	<b>pH<sub>C</sub></b>	8,99	8,92	8,82
	<b>TCa<sub>f</sub> (°f)</b>	29,9598	29,9598	15,013

#### C.II.2.1.3. Effet de l'inhibiteur à concentration optimale

- Evaluation du pH et du titre calcique en fonction du temps pour une eau CCP à différentes duretés et à différentes températures pour une concentration optimales qui est de 10ml**

##### C.II.2.1.3.1 Effet de la dureté

###### a. Évolution du pH en fonction du temps

La figure C.41 représente l'évolution du pH en fonction du temps à différente dureté et à 30°C.

Nous observons que pour 10 ml ajoutés pour la solution CCP à différentes duretés et à 30°C, une montée rapide du pH au début, et qui continue de monter légèrement jusqu'à formation d'un palier constant à partir de 60 min pour atteindre un pH critique de 8,99 pour 30°f. Pour 40 et 50°f, on observe respectivement une chute à partir de 60 et 40min. et qui augmentent légèrement jusqu'à formation aussi d'un petit palier vers la fin de l'expérience.

**b. évolution du titre calcique en fonction du temps**

En traçant les trois courbes d'évolution du titre calcique en fonction du temps pour une eau CCP à différentes dureté et à 30°C et en ajoutant le volume qui a été optimisée précédemment. Nous observons que le titre calcique reste inchangé pour 30°f, par contre une chute a été observée pour 40 et 50°f jusqu'à atteindre un titre calcique final de 30 et 13°f respectivement.

- Effet de la dureté à T=30°C ,10 ml I<sub>FO</sub>

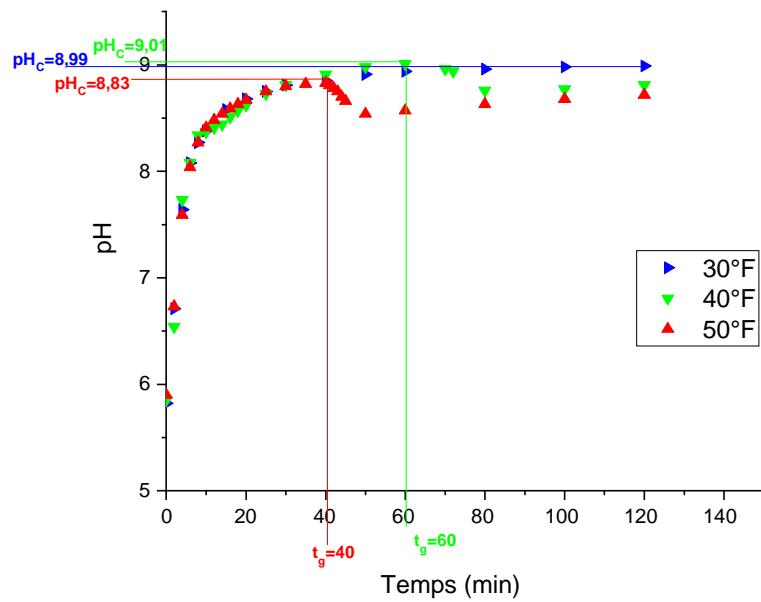


Figure C.44. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C en présence de 10ml d'inhibiteur

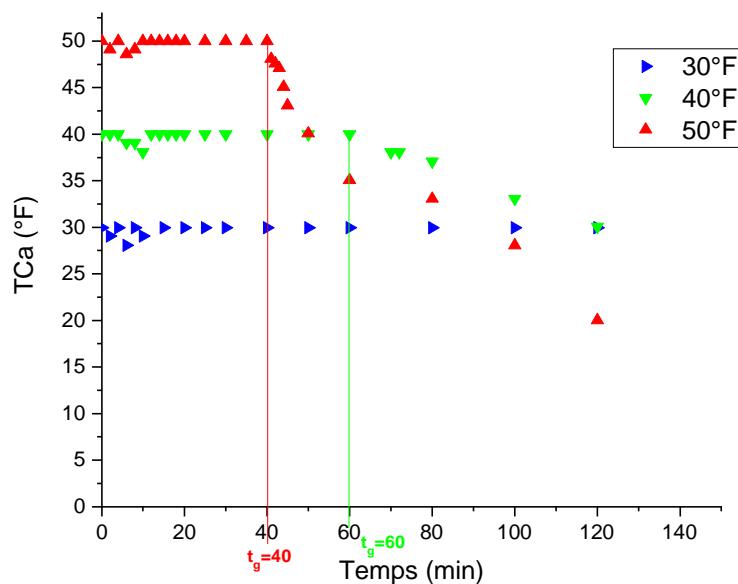
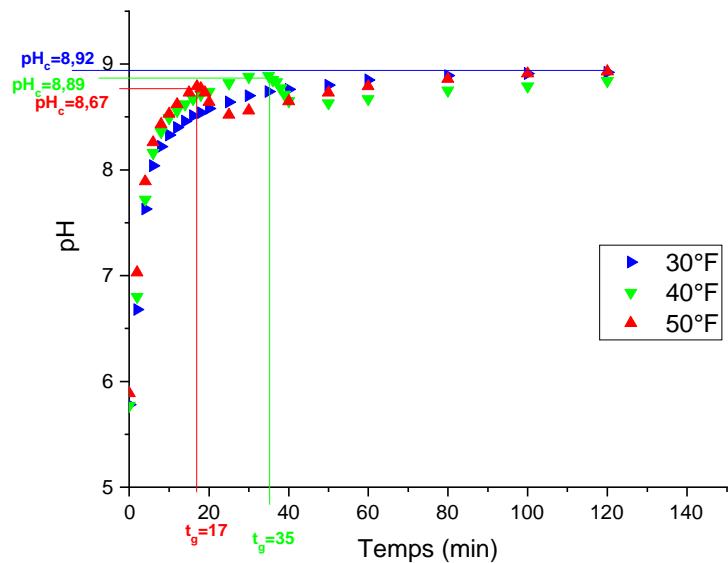
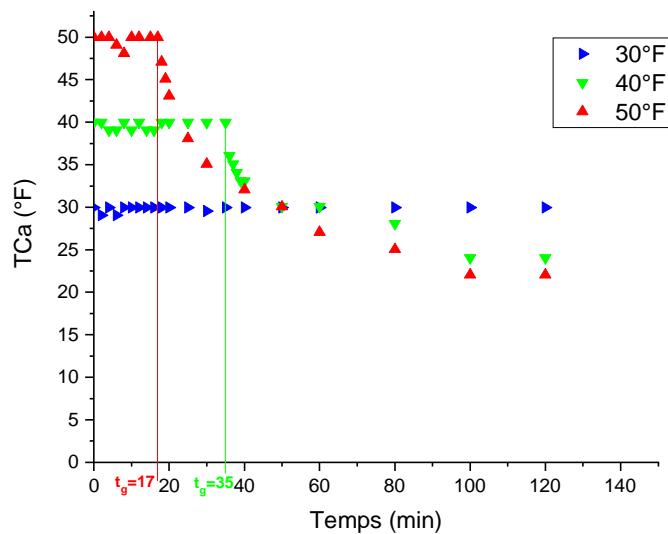


Figure C.45. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C en présence de 10ml d'inhibiteur

- Effet de la dureté à T=40°C

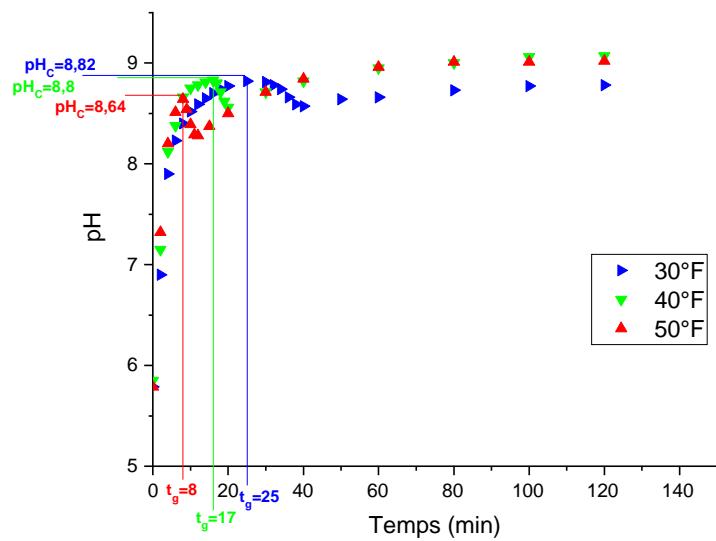


**Figure C.46. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C en présence de 10ml d'inhibiteur**

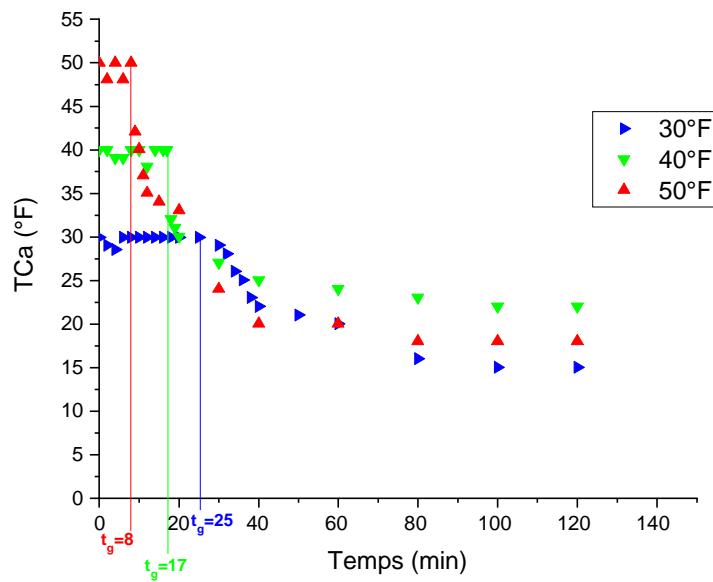


**Figure C.47. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C en présence de 10ml d'inhibiteur**

- Effet de la dureté à T=50°C



**Figure C.48. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C en présence de 10ml d'inhibiteur**



**Figure C.49. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C en présence de 10ml d'inhibiteur**

### C.II.2.1.3.2. Effet de la température

#### a. Evolution du pH en fonction du temps

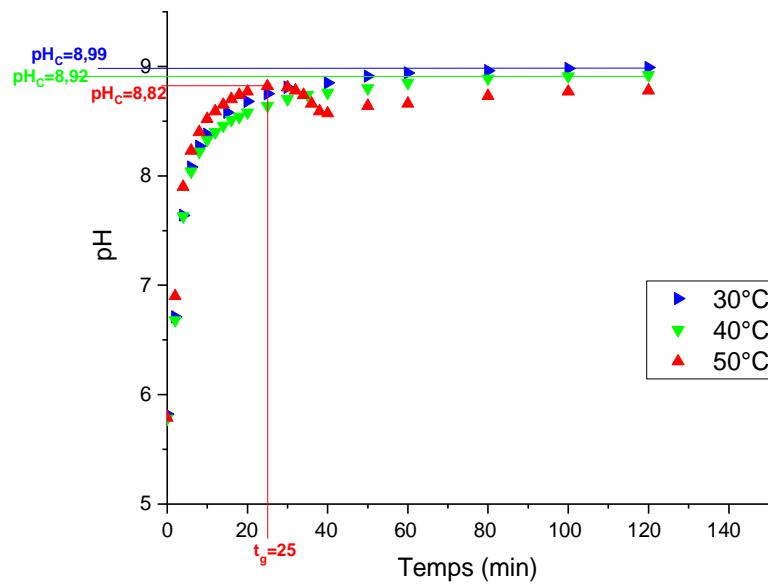
La figure C.47 représente l'évolution du pH en fonction du temps à 30°f et à différentes températures.

Nous observons que pour 10ml d'inhibiteur ajouté les trois courbes en presque la même allure au début, le pH enregistre une augmentation, qui se suit par une formation d'un palier pour 30 et 40°C.après à partir de 50 minute jusqu'à la fin de l'expérience. Par contre pour 50°C, l'augmentation du pH est suivit d'une chute à partir de 25min.

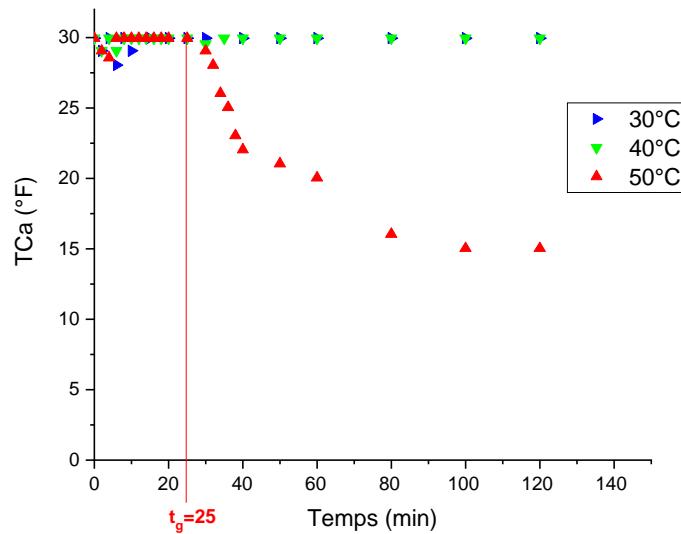
#### b- Evolution du titre calcique en fonction du temps

La figure C.48 représente l'évolution temporelle du titre calcique pour une eau CCP à 30°f et à différentes températures. Nous observons que pour 10ml ajouté, le titre calcique à 30 et 40°C reste constant tous le long de l'expérience, ce qui n'est pas le cas à 50°C où on enregistre une chute du titre calcique à partir de 25 min, pour atteindre à la fin de l'expérience un titre calcique final qui est de 15°f.

- Effet de la température à 30°F

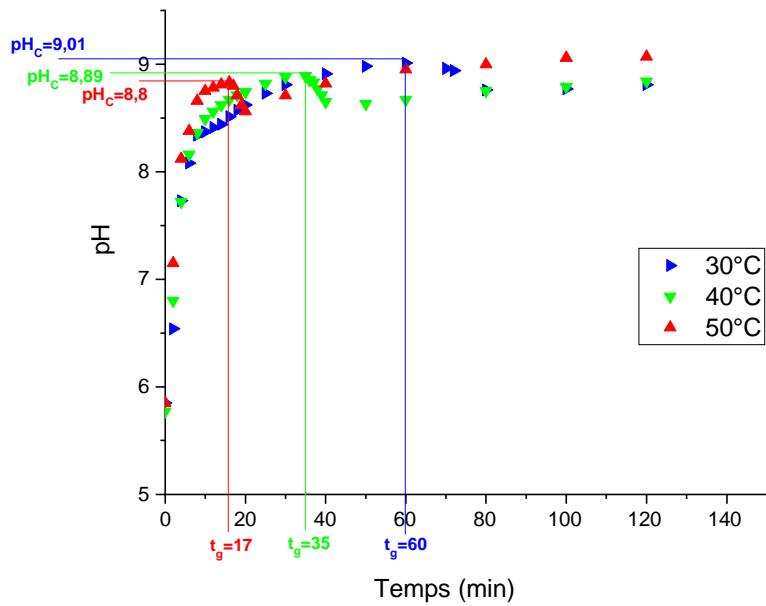


**Figure C.50.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes température

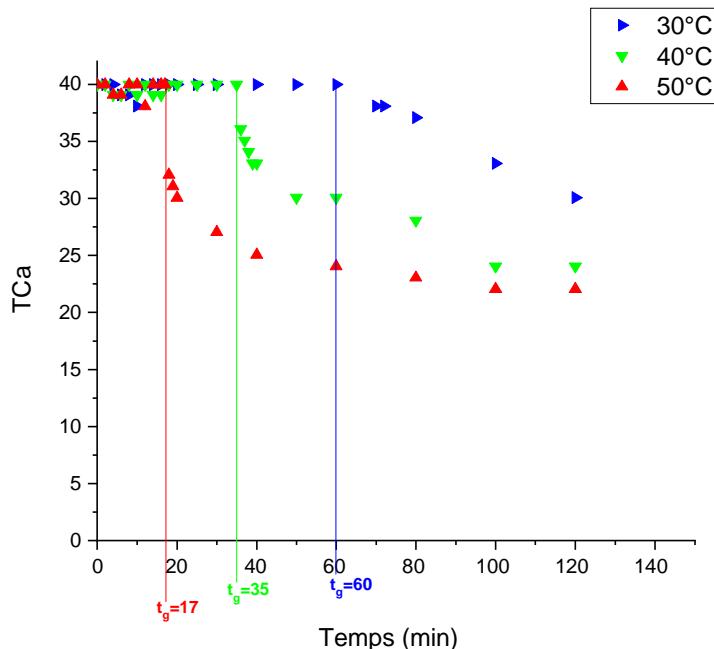


**Figure C.51.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°F en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes température.

- Effet de la température à 40°f

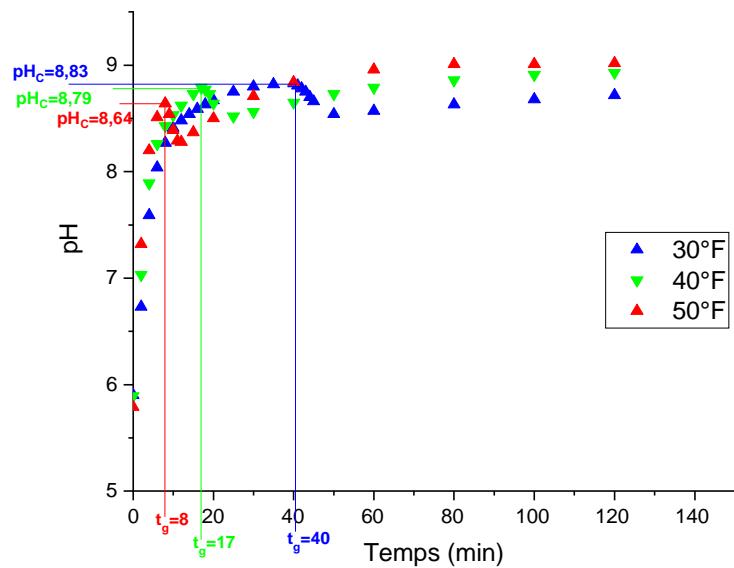


**Figure C.52.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes température.

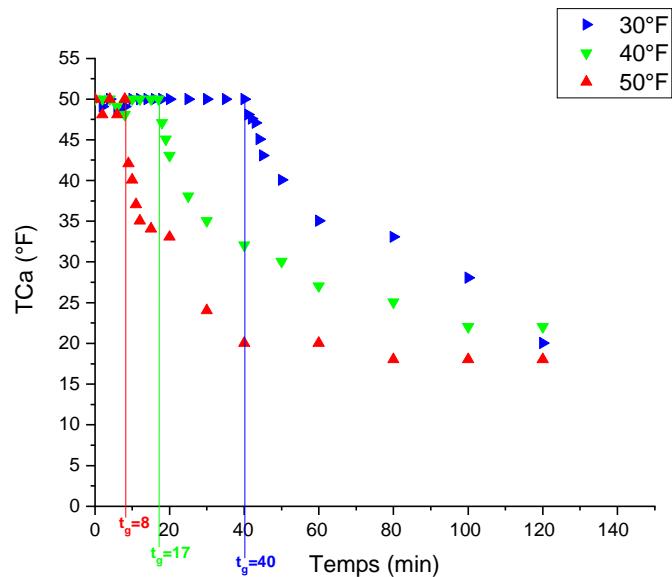


**Figure C.53.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 40°f en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes température

- Effet de la température à 50°F



**Figure C.54.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes température



**Figure C.55.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 50°F en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes température

Le tableau suivant représente les différents paramètres tirés de ces courbes présenté ci-dessous.

**Tableau C.9. Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés et pour 10ml d' $I_{FO}$  sur PE.**

<b>Dureté (°f)</b>	<b>Paramètres</b>	<b>Températures (°C)</b>		
		<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
<b>30</b>	<b><math>t_g</math> (min)</b>	-	-	25
	<b>pH<sub>C</sub></b>	8,99	8,92	8,82
	<b>TC<sub>a_f</sub> (°f)</b>	29,9598	29,9598	15,013
<b>40</b>	<b><math>t_g</math> (min)</b>	60	35	17
	<b>pH<sub>C</sub></b>	9,01	8,89	8,8
	<b>TC<sub>a_f</sub> (°f)</b>	30,06	24,048	22,044
<b>50</b>	<b><math>t_g</math> (min)</b>	40	18	8
	<b>pH<sub>C</sub></b>	8,83	8,77	8,64
	<b>TC<sub>a_f</sub> (°f)</b>	13,026	22,044	18,036

### a. Evolution du pH en fonction du temps

L'évolution du pH en fonction du temps pour tous les cas quelques soi la dureté et la température de l'eau et pour un volume de 10ml ajouté. Aux premiers instant on observe une augmentation du pH, atteint une valeur critique qui est inversement proportionnelle à la température et la dureté. Comme le montre le tableau ci-dessus. Par la suite, il accuse une chute à 50°C, indiquant que l'inhibiteur perd son efficacité à 50°C pour les trois duretés, et une chute est aussi observée pour 40 et 50°f pour les trois températures.

### b. Evolution du titre calcique en fonction du temps

Les tracés issus des essais précédents montrent que dans un premier temps, le titre calcique tient sa valeurs initiale, et jusqu'à la fin de l'expérience pour 30°f à 30 et 40°C. Par contre une chute a été observée à 50°C pour atteindre un titre calcique final qui est de 15°f. Ce qui est de même pour les deux autres duretés la vitesse de diminution du titre calcique augmente en augmentant la température.

D'après les résultats obtenus auparavant, on déduit que la concentration optimale requise pour empêcher la formation de tartre était de 10ml.

Si on tenait compte des résultats obtenus par la méthode du pH critique on devrait y aller un peu plus loin et essayer avec des volumes supérieurs pouvant aller jusqu'à 20 à 25ml.

Mais on s'est arrêté à 10ml car nous avons observé lors des essais à 10 ml que la solution CCP moussait, et changeait de couleur à différentes duretés et à différente températures.

Et nous observons aussi que la mousse formée et le changement de couleur augmentaient avec l'augmentation de la dureté et de la température.

Comme le montre les figures suivantes :



(j)

(k)

(l)

(m)



(n)

(o)

(p)

(q)

(j)- Changement de couleur pour une eau CCP à 30°f et 30°C pour un volume de 1ml ajouté.

(k)- Changement de couleur pour une eau CCP à 30°f et 50°C pour un volume de 5ml ajouté.

(l)- Changement de couleur pour une eau CCP à 40°f et 30°C pour un volume de 10ml ajouté.

(m)-Changement de couleur pour une eau CCP à 30°f et 40°C pour un volume de 10ml ajouté.

(n)-Formation de mousse pour une eau CCP à 50°f et 30°C pour un volume de 10ml ajouté.

(o)- Formation de mousse pour une eau CCP à 30°f et 50°C pour un volume de 10ml ajouté.

(p)- Formation de mousse pour une eau CCP à 40°f et 30°C pour un volume de 10ml ajouté.

(q)- Formation de mousse pour une eau CCP à 50°f et 50°C pour un volume de 10ml ajouté.

D'après les résultats obtenus précédemment, nous concluons que pour des volumes ajoutés de l' $I_{FO}$ , l'inhibition se fait correctement aux premiers moments mais tous finissent par perdre leurs efficacités avec le temps surtout pour des températures de 50°C.

### C.II.2.2. Effet de l'inhibiteur $I_{FF}$

- **Evolution du pH et du titre calcique en fonction du temps pour une eau CCP à différentes températures, différentes duretés et pour des volumes différents d' $I_{FF}$  ajoutés**

#### C.II.2.2.1. Effet de la dureté

##### a- Evolution du pH en fonction du temps

Sur la figure C.53 sont représentées les courbes du pH en fonction du temps obtenues dans l'eau CCP porté à la température 30°C en présence de 5ml d' $I_{FF}$  pour différentes duretés.

À 30°C, aucun effet notable de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur pour 30 et 40°F. En effet, les temps d'entraînements tendent vers l'infini. Et le pH critique enregistre une augmentation au début pour les trois courbes et reste relativement stable jusqu'à la fin de l'expérience pour 30 et 40°F pour des pH critiques de 9 et 9,13 respectivement.

Or pour 50°F, le pH chute à partir de 60 minutes, pour ensuite augmenter jusqu'à formation d'un palier vers la fin de l'expérience pour atteindre la valeur 8.98.

##### b. Evolution du titre calcique

Sur la figure C.54 est représentée l'évolution du titre calcique au cours du temps obtenus dans l'eau CCP à 30°C en présence de 5ml d' $I_{FF}$ .

Pour les trois solutions d'eau CCP, sur les trois figures on enregistre des perturbations au début, avec des valeurs de titres calciques supérieures aux valeurs initiales contenues dans l'eau.

Le TCa pour 30 et 40 °F reste inchangé jusqu'à la fin de l'expérience pour 30 et 40 °F, et enregistre une chute au bout de 60 minutes pour 50°F.

Cela est dû au pourcentage élevé de calcium, qui représente environ 35% de la masse minérale dans les parties aériennes de figuiers, ce qui reflète la capacité des figuiers à accumuler du calcium [43].

L'absorption pourrait avoir lieu via :

- une attraction électrostatique entre les particules chargées et les constituants chimiques chargés de l'extrait,
- une interaction de type dipolaire entre des paires d'électrons non partagés dans les molécules extraites et des particules en croissance,
- interaction avec les surfaces des particules,

-une combinaison de tout ce qui précède.

Ces cas d'absorption peuvent survenir car les constituants chimiques des feuilles de figuier contiennent des paires isolées d'électrons, des liaisons multiples et un système de liaison de type  $\pi$  conjugué. Par conséquent, les propriétés inhibitrices des constituants chimiques de l'extrait de feuille de figuiers dépendent en grande partie de la nature du groupe fonctionnel des ingrédients actifs, ainsi que de la structure du reste des molécules extraites. Ils ont conclu que l'extrait entrave la vitesse de formation de tartre en liant le constituant chimique de l'extrait aux cations présents dans la solution formant un complexe soluble ou en dispersant les solides en suspension par adsorption [43].

- Effet de la dureté à 30°C, 5ml I<sub>FF</sub>

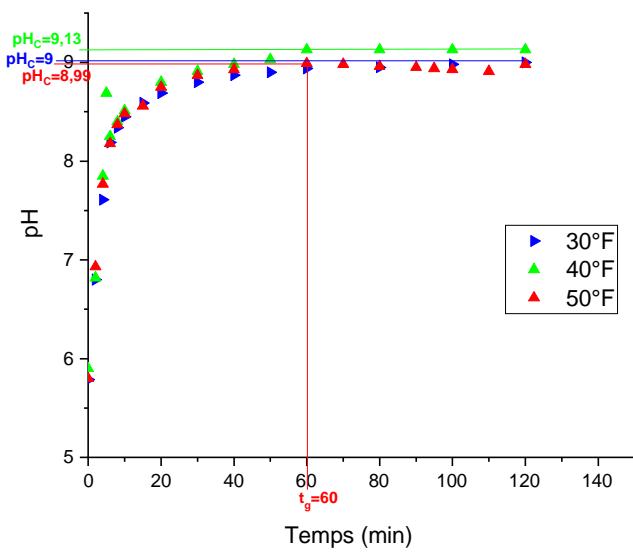


Figure C.56. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°C en présence de 5 ml et à différentes durées

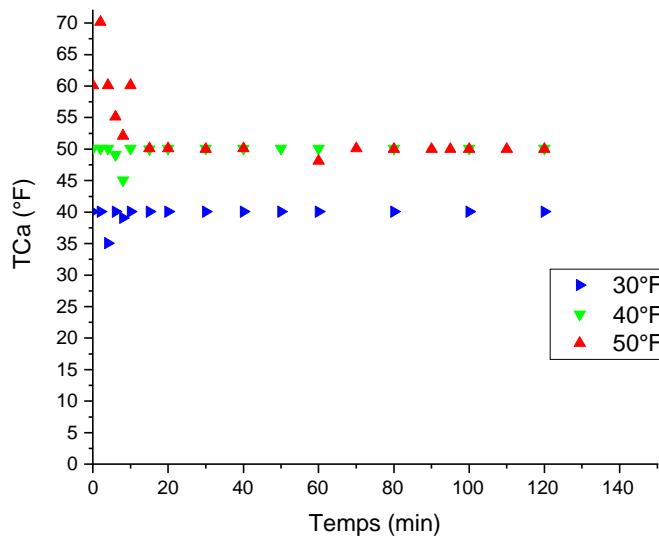
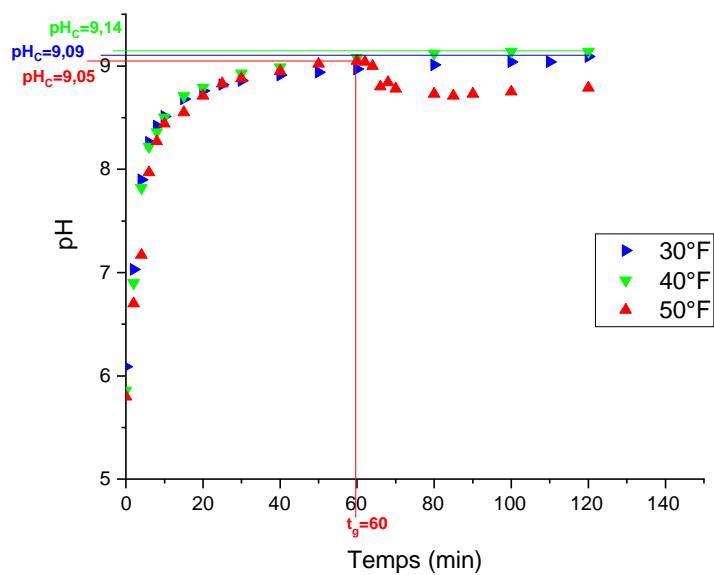
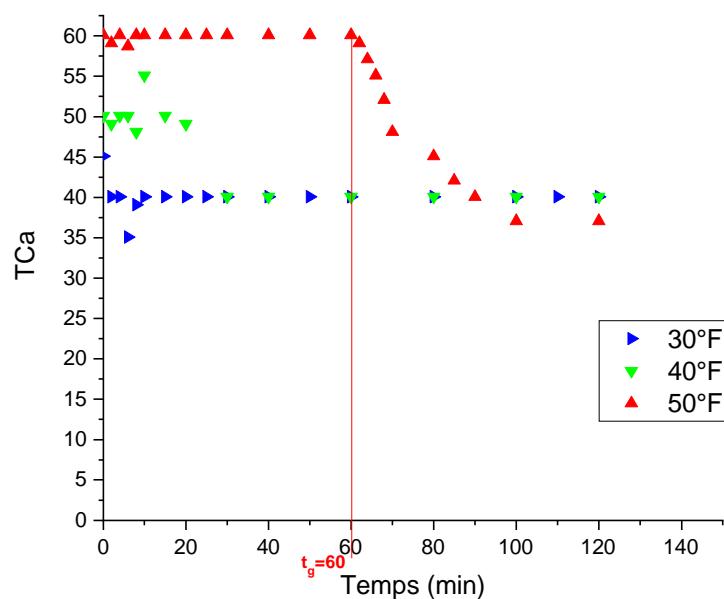


Figure C.57. Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°C en présence de 5 ml et à différentes durées

- Effet de la dureté à 40°C, 10ml I<sub>FF</sub>



**Figure C.58. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°C en présence de 10 ml et à différentes duretés**



**Figure C.59. Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 40°C en présence de 10 ml et à différentes duretés**

- Effet de la dureté à 50°C, 20ml I<sub>FF</sub>

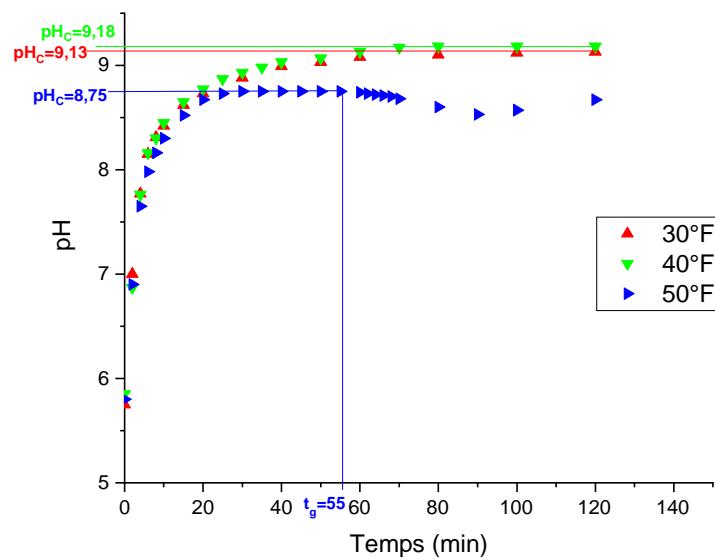


Figure C.60. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°C en présence de 20 ml et à différentes durées

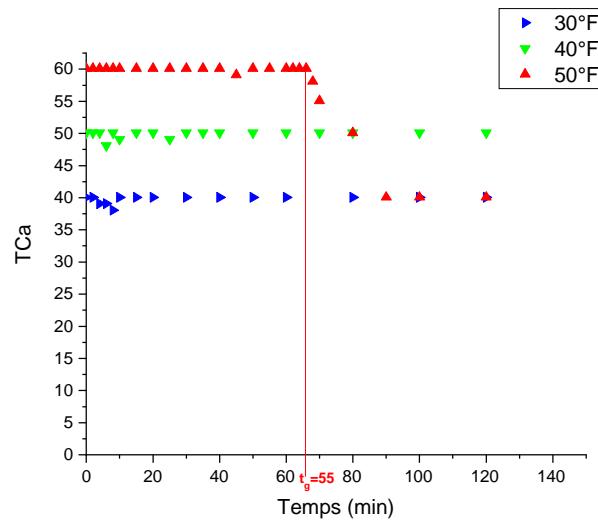


Figure C.61. Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 50°C en présence de 20 ml et à différentes durées

Le tableau suivant représente les différents paramètres tirés de ces courbes présenté ci-dessus.

**Tableau C.10. Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la dureté sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes températures et pour différents volumes d'I<sub>FF</sub> sur PE.**

<b>Température (°C)</b>	<b>Volume (ml)</b>	<b>Paramètres</b>	<b>Duretés (°f)</b>		
			<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
<b>30</b>	<b>5</b>	<b>t<sub>g</sub> (min)</b>	-	-	60
		<b>pH<sub>C</sub></b>	9	9,13	8,99
		<b>TCa<sub>f</sub> (°f)</b>	40,08	50,1	49,99
<b>40</b>	<b>10</b>	<b>t<sub>g</sub> (min)</b>	-	-	60
		<b>pH<sub>C</sub></b>	9,09	9,14	9,05
		<b>TCa<sub>f</sub> (°f)</b>	40,08	40,08	37,074
<b>50</b>	<b>20</b>	<b>t<sub>g</sub> (min)</b>	-	-	55
		<b>pH<sub>C</sub></b>	9,13	9,18	8,75
		<b>TCa<sub>f</sub> (°f)</b>	40,08	50,01	40,08

Au cours des différents essais réalisés avec cet inhibiteur, un changement de couleurs a été aussi observé pour les différentes duretés, températures et différents volumes ajoutés.

Sans oublier aussi de citer la formation de mousse ; mais elle est moins importante en la comparant avec celle formée en présence d'I<sub>FO</sub>.



(r)

(s)

(t)



(u)

(v)

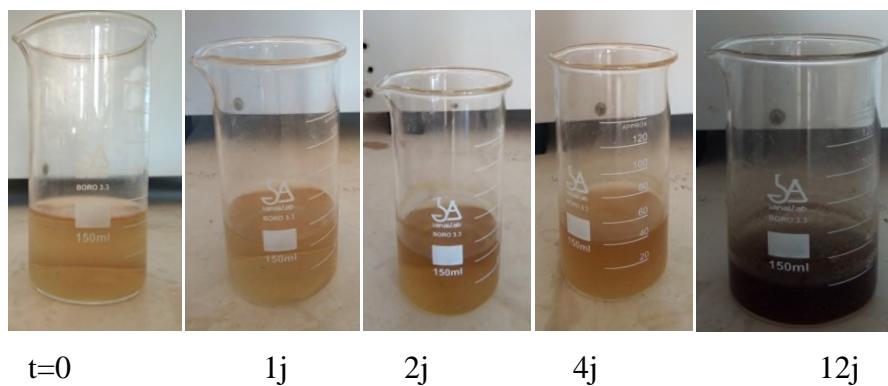
(w)

(x)

- (r) Formation de mousse pour une eau CCP à 40°F et 40°C pour un volume de 10ml ajouté.
- (s) Formation de mousse pour une eau CCP à 50°F et 50°C pour un volume de 10ml ajouté.
- (t) Formation de mousse pour une eau CCP à 30°F et 30°C pour un volume de 5ml ajouté.
- (u) Changement de couleur pour une eau CCP à 30°F et 30°C pour un volume de 5ml ajouté.
- (v) Changement de couleur pour une eau CCP à 50°F et 50°C pour un volume de 5ml ajouté.
- (w) Changement de couleur pour une eau CCP à 40°F et 30°C pour un volume de 5ml ajouté.
- (x) Changement de couleur pour une eau CCP à 50°F et 50°C pour un volume de 10ml ajouté.

En conclusion, les différents essais montrent que les deux inhibiteurs ajoutés à l'eau synthétique à des concentrations bien déterminées, et d'autres qui sont optimales, sont efficaces à 30 et 40°C mais, à 50°C ils perdent leurs efficacité, et la précipitation du carbonate de calcium n'est pas inhibée.

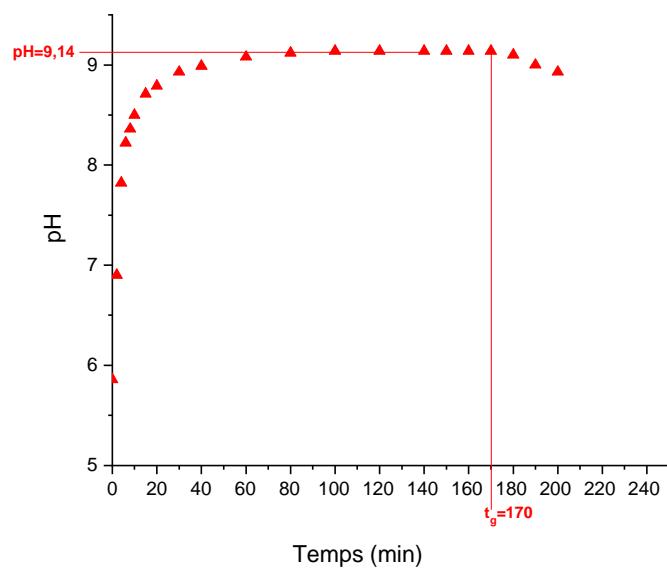
D'après tous les résultats obtenus par les deux méthodes et pour les deux inhibiteurs nous observons que pour chaque volume ajouté d'inhibiteur dans les conditions de travail citées ci-dessus, qu'il y a toujours un changement de couleur que nous n'avons pas expliqué. Cela est peut être dû au dégazage ou bien au dosage avec le NaOH. Or, un essai avec ajout de 2,5 ml d' $I_{FF}$  dans 50ml de solution, laissées à l'air libre a montré le même changement de couleur au cours du temps comme on peut le constaté sur les photos suivantes.



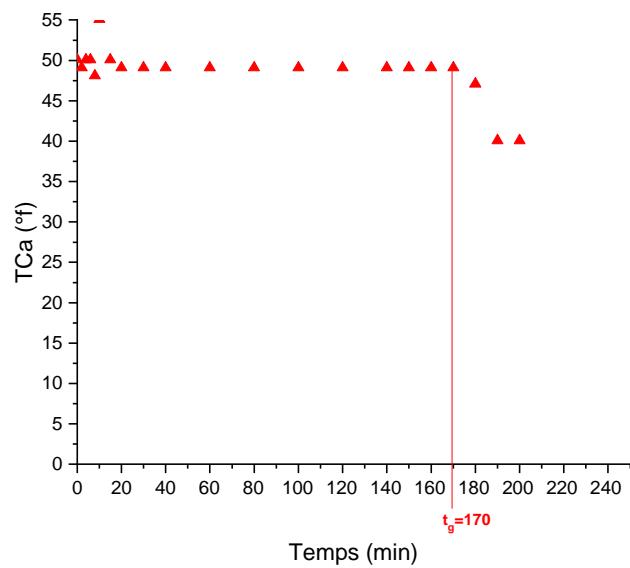
- Effet du temps de séjours sur l'efficacité des Inhibiteurs**

Pour voir l’Influence du temps de séjours de l’eau sur l’efficacité des Inhibiteurs, un essai a été effectué en prolongeant l’expérience jusqu’à 200 min, pour une eau CCP à 40°F à 40°C et pour un volume de 10 ml ajoutée de l’I<sub>FF</sub>.

Sur les deux figures ci-dessous où sont démontrés les résultats obtenus pour un temps de séjour de 200 min, aucune chute n’est enregistré au début de l’expérience pour les deux courbes du pH et du TCa (figure C.59) et (figure C.60) respectivement, jusqu’au moment où 170 min sont écoulées, et une légère chute est observée jusqu’à atteindre un pH de 8,93 à la fin de l’expérience.



**Figure C.62.** Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°C en présence de 10 ml d'I<sub>FF</sub>



**Figure C.63.** Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 40°C en présence de 10 ml d'I<sub>FF</sub>

**C.II.3. Comparaison entre les deux inhibiteurs ( $I_{FO}$  et  $I_{FF}$ )****C.II.3.1. Pour la méthode du pH critique**

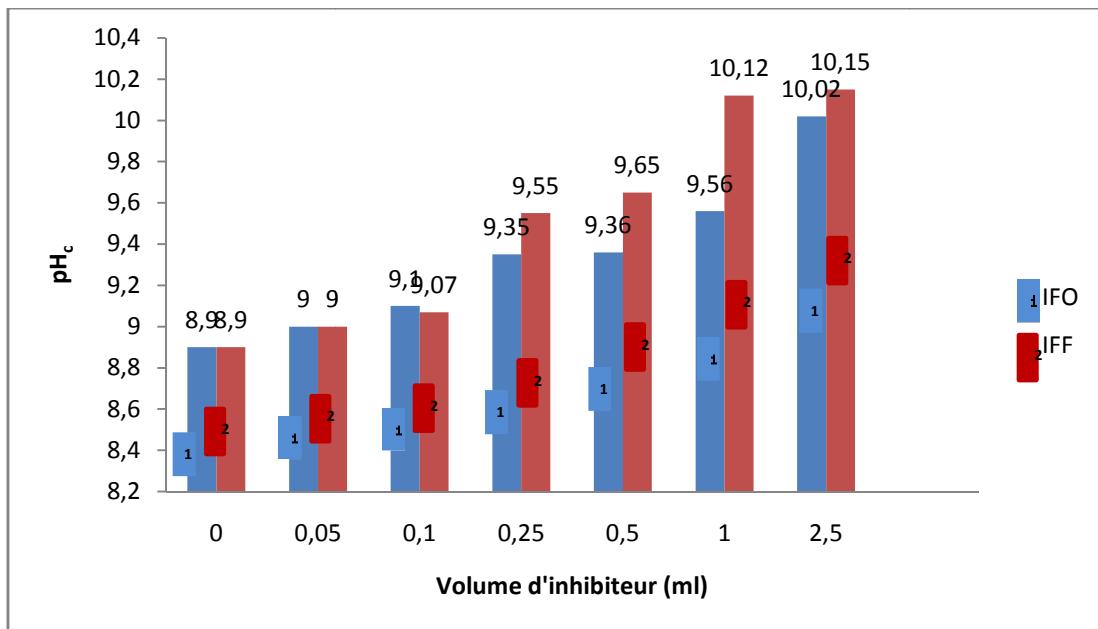
La comparaison de l'efficacité des inhibiteurs, contre la précipitation de  $\text{CaCO}_3$ , s'effectue sur la base des valeurs de  $\text{pH}_C$ . En effet plus le  $\text{pH}_C$  est élevé plus l'inhibiteur est efficace.

L'ensemble des résultats obtenus pour les deux inhibiteurs sont représentés sur la figure C.61.

Pour des volumes inférieurs 0,1 ml, les deux extraits ont le même effet. Avec un volume de 0,1 ml l'extrait de feuille d'olive apparaît comme étant le plus efficace. Par contre, à des volumes supérieurs à 0,25 ml l'extrait des feuilles de figuier semble le plus efficace.

En conclusion, l'extrait des feuilles de figuier semblent être plus efficace à volume élevés ( $>0,25\text{ml}$ ) alors qu'à 0,1 l'extrait de feuilles d'olivier devient le plus performant.

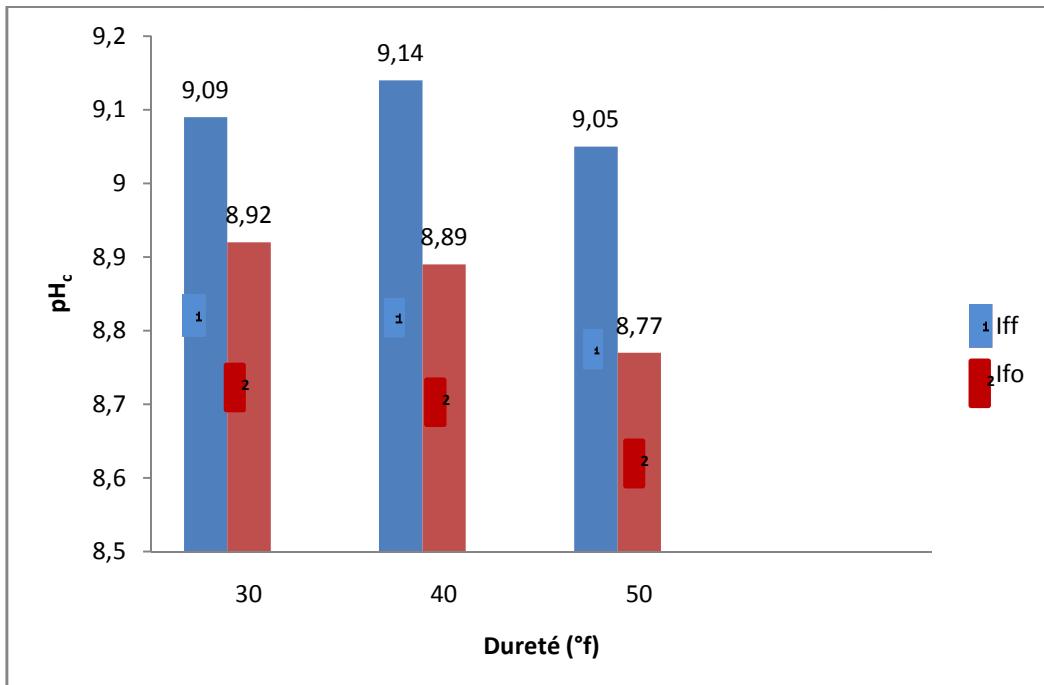
Etant donné qu'on ne connaît pas les proportions de la matière active des inhibiteurs verts, cette comparaison ne peut être que relative.



**Figure C.64. Comparaison des valeurs du pH, en présence d'inhibiteur à différents volumes**

#### C.II.3.2 Pour la méthode LCGE

- Pour une eau CCP à 40°C et en présence de 10 ml d' $I_{\text{FF}}$  et d' $I_{\text{FO}}$



**Figure C.65. Comparaison des valeurs du pH critique, en présence de 10ml d'inhibiteurs à différents duretés**

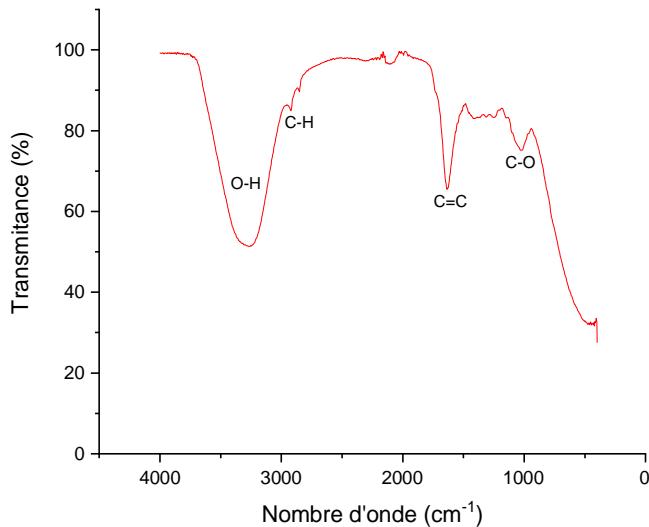
D'après la figure 62, les essais expérimentaux montrent que pour 10 ml de chaque inhibiteur ajouté, les valeurs du pH critique enregistré pour l' $I_{FF}$  sont plus supérieurs par rapport à l' $I_{FO}$  et cela pour les trois duretés. Donc dans ce cas l'extrait des feuilles de figue devient le plus performant et le plus rentable.

Cette étude a montré qu'il est possible de classer les inhibiteurs verts suivant leurs efficacités contre la formation du calcaire. Ce type de classement pourrait être d'une grande utilité, comme un outil de choix, pour les traitements d'eau.

Pour optimiser la quantité minimale nécessaire d'inhibiteur utilisé, on a intérêt à tenir compte des autres ions majeurs constituant l'eau réelle, et du temps de séjours des eaux.

#### **C.II.4. Caractérisation de poudre des feuilles d'oliviers par FTIR**

L'analyse de la poudre des feuilles d'olivier par FTIR, sont représentés sur la figure C.63 et le tableau C.11:



**Figure C.66. Spectre FTIR de la poudre des feuilles d'olivier**

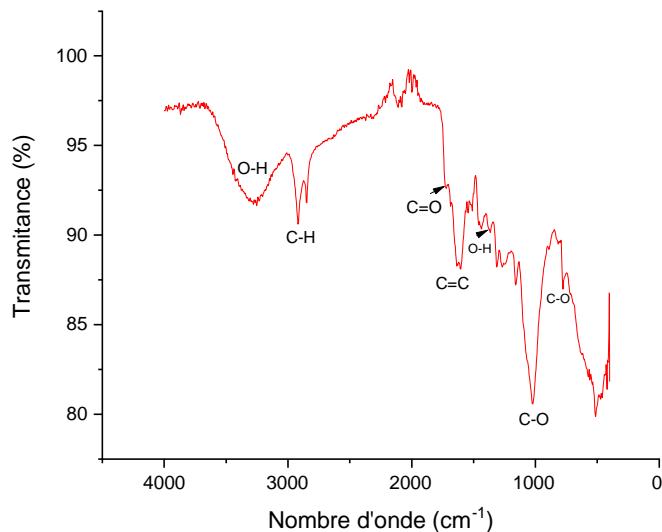
**Tableau C.11. Détermination des bandes caractéristiques de différents groupements fonctionnels de la poudre de feuilles d'olivier par FTIR.**

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaison	Mode de vibration	Intensité
3300-3450	O-H <sub>assoc.</sub>	Elongation	Forte et large
2900-2975	C-H	Elongation	Faible
1610-1650	C=C	Elongation	Forte
1300-1400	O-H	Déformation	Moyenne
1200-1240	C-O	Elongation	moyenne

L'attribution des bandes d'absorption montrent la présence de groupements fonctionnels hydroxyle et carbonyle.

Les résultats obtenus confirment la richesse de feuilles d'oliviers en carbohydrates et polyphénols.

#### C.II.5. Caractérisation des feuilles de figuier par FTIR



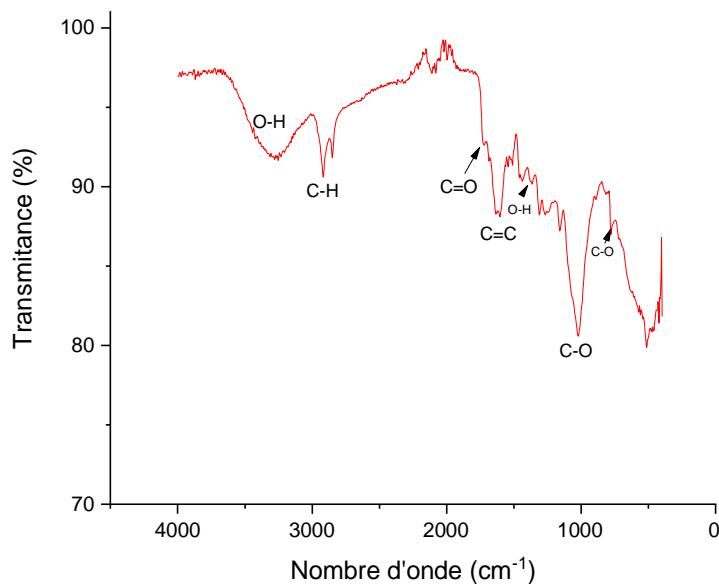
**Figure C.67. Spectre FTIR de la poudre des feuilles de figuier**

Les résultats obtenus pour les feuilles de figuier confirment aussi la présence de groupements fonctionnels hydroxyles, carbonyle, ainsi que leurs grandes richesses en carbohydrates et polyphénols, ce qui explique leur efficacité par rapport à l'extrait des feuilles d'olivier.

**Tableau C.12. Détermination des bandes caractéristiques de différents groupements fonctionnels de la poudre de feuilles de figuier par FTIR.**

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaison	Mode de vibration	Intensité
3300-3450	O-H <sub>libre</sub>	Elongation	Forte
2900-3000	C-H	Elongation	Moyenne
1690-1730	C=O	Elongation	Faible
1665-1695	C=C	Elongation	Faible
1585-1660	C=C	Elongation	Forte
1300-1400	O-H	Elongation	Faible
1100-1210	C-O	Elongation	Forte
750-800	C-O	Elongation	Faible

#### C.II.6. Caractérisation du gel d'Aloe Vera par FTIR



**Figure C.68. Spectre FTIR du gel d'Aloe Vera**

**Tableau C.13. Détermination des bandes caractéristiques de différents groupements fonctionnels du gel d’Aloe Vera par FTIR.**

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaison	Mode de vibration	Intensité
3300-3450	O-H <sub>libre</sub>	Elongation	Forte
2840-2975	C-H	Elongation	Moyenne
1690-1730	C=O	Elongation	Faible
1585-1660	C=C	Elongation	Forte
1300-1400	O-H	Elongation	faible
1100-1210	C-O	Elongation	Forte
750-800	C-O	Elongation	faible

Les bandes d’absorption montrent la présence de groupements fonctionnels hydroxyle et carbonyle.

Les résultats obtenus sont presque similaire à ceux des feuilles de figuier, ce qui confirme aussi confirme aussi la richesse du gel carbohydrates et polyphénols.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Le mécanisme d'entartrage des conduites et des circuits des installations d'eau par le carbonate de calcium, constituant majeur du tartre, a fait l'objet de beaucoup de travaux ces dernières années.

Le travail présenté dans ce mémoire, vise comme objectif principal, la compréhension du mécanisme d'entartrage et aussi le mécanisme de son inhibition. Différents paramètres qui influencent sur la formation du tartre ont été étudiés voire la dureté de l'eau et sa température.

Pour suivre la cinétique d'entartrage, deux techniques chimiques ont été utilisées : technique du pH critique et LCGE. Ainsi, une caractérisation des dépôts formés a été réalisée en utilisant la diffraction à rayon X (DRX), et ces analyses montrent que les dépôts récupérés sont presque formés uniquement de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  qui a précipité principalement sous forme de calcite.

Pour ce qui concerne le mécanisme d'inhibition, 3 inhibiteurs verts ont été mis en œuvre à savoir l'extrait des feuilles d'olivier et de figuier, ainsi que le gel d'Aloe Vera. Le temps de germination augmente lorsque la concentration en inhibiteur augmente, ce qui indique que ces derniers empêchent la germination et bloquent la croissance des cristaux.

L'ajout de ces inhibiteurs dans l'eau CCP apportent des modifications sur les courbes d'évolution du pH et du titre calcique en fonction du temps.

Le pH ainsi que le titre calcique de l'eau deviennent presque constants après l'ajout de la concentration efficace d'inhibiteur indiquant que la précipitation est retardée.

L'extrait des feuilles de figuier semble plus efficace par rapport à l'extrait des feuilles d'olivier, car il agit à faible concentration pour l'inhibition du phénomène de précipitation du carbonate de calcium. Le phénomène d'entartrage pour une solution CCP de 30°F à 30 et 40°C, a été inhibé à 100% pour un volume de 10ml pour  $I_{FO}$ , et pour 5ml pour  $I_{FF}$  dans les mêmes conditions. Ainsi, les résultats montrent que l'efficacité de l'inhibiteur vert diminue lorsque la température et la dureté augmentent.

Vu les changements rencontrés lors de l'utilisation des deux inhibiteurs (extrait de figuier et d'olivier), voir le changement de couleur et formation de mousse, nous n'a limité de ne pas dépassé quelques gammes de concentration pour inhiber des eaux CCP à forte dureté et à température élevée (50°F et 50°C). Pour ce qui concerne le troisième inhibiteur (Aloe Vera),

en raison des résultats obtenus par la méthode du pH critique, nous n'avons pas jugé nécessaire de le tester avec la technique LCGE, vu les quantités importante à utiliser.

Les valeurs de la concentration limite de l'inhibiteur diffèrent d'une technique à une autre. En effet, chaque technique provoque la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  d'une manière différente. Les valeurs trouvées avec la technique du pH critique sont plus faibles, en les comparant avec la technique LCGE, même si les quantités utilisées avec cette dernière sont plus grandes, elles semblent plus proches de la réalité.

Pour bien optimiser la quantité minimale nécessaire d'inhibiteur utilisé, on a intérêt à tenir compte des autres ions majeurs constituants l'eau réelle, du temps de séjours des eaux dans les circuits d'eau de refroidissements, conduites d'eau potable, les échangeurs de chaleur, voire même les membranes dans le cas du dessalement.

## Perspectives

Pour mieux cerner l'action des inhibiteurs verts, il serait souhaitable de compléter cette étude par :

- Une étude plus approfondie sur le mécanisme d'inhibition du dépôt de tartre.
- Des tests avec des eaux réelles, pour voir l'influence des autres ions sur les mécanismes d'inhibition.
- Des techniques d'analyses pour déterminer la concentration de chaque ion présent dans l'eau, pour suivre leurs évolutions au cours du temps.
- Effectuer des tests dans les champs pétroliers pour voir leurs comportements vis à vis du tartre composé de gypse ( $\text{CaSO}_4$ ), sulfate de Baryum ( $\text{BaSO}_4$ ), la fluorite (fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$ ).
- Faire des essais aussi pour voir l'influence de l'aspect biofilm sous tartre sur le comportement des inhibiteurs.

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1] F. KEMNER , J. McCALLIEN , G. GELOSI , E. SOULATGES , Ch. VIEULLE, « Manuel de l'eau ». Technique et documentation-Lavoisier, Paris (1984).
- [2] DGRÉMONT, « Mémento technique de l'eau ». Tom1, 2<sup>ème</sup> édition. Technique et documentation, France (1952).
- [3] J-P. DALPONT, S. BAIG, A.GRASMIK, J-L. ROUBATY, M. ROUBATY, M. ROUSTAN, J-M. ROVEL, « Eau propriétés, qualité, valeurs d'usage ».Technique de l'ingénieur, 4<sup>ème</sup> édition.
- [4] W. AYAD, « Evaluation de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux souterraines : cas des puits de la région d'Elharrouch (wilaya de Skikda) ». Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2017).
- [5] Fondation Nationale de la Santé, « Manuel pratique d'analyse de l'eau »,4<sup>ème</sup> édition, Brasilia (2013).
- [6] F. PROULX, M. RODRIGUEZ, J-B. SÉRODES, «Les goûts et les odeurs dans l'eau potable : revu des composés responsables et des techniques de mesure ». Revue des sciences de l'eau/ journal of water science, vol, 23, n°3, (2010), 303-323.
- [7] F. BOUCHEMA, « Diagnostic de la qualité des eaux souterraines et superficielles de la région de Biskra ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra (2017).
- [8] Y.BOULAHLIB née BENDAOUD, « contribution a l'étude des procédés électrochimiques d'adoucissement des eaux dures ». Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri, Constantine (2015).
- [9] H.ROQUES, « Fondement théoriques du traitement chimique des eaux ». Volume I. Technique et Documentation- Lavoisier, Paris (1990).
- [10] A. KOMBRESSRE, « L'accès à l'eau potable et les risques diarrhéiques dans les zones irrégulières d'Ouagadougou : les cas de Yamtenga ». Mémoire en ligne, Université d'Ouagadougou-Maitrise de Géographie, Ouagadougou (2007).
- [11] Décret exécutif n° 11-125 du 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
- [12] Environnement Canada, « Qualité des eaux de surface au Canada-un Aperçu. Direction de la qualité des eaux ». Direction des eaux intérieures (1997).

- [13] H. ELFIL, «Étude des mécanismes, de la prévention, et de la prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium ». Rapport de synthèse des travaux de recherche, École National d'Ingénieur de Gabes, (2005).
- [14] A.KERAR, « Étude electrochimique et physico-chimiques des conduites d'eaux potable ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif 1, Algérie (2016).
- [15] M.EDWARDS, C.SUNIL , S.FEL WANG, «Calcium carbonate formation in water distribution systems and autogenous repair of leaks by inert particule clogging ». Thesis of the Virginta Polytechnic Institute and State university in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science,Blacshburg (2016).
- [16] Y.HANAFI, « Caractérisation électrochimique de l'entartrage et inhibition par l'acide hydroxypropylenediphosphonique : cas de la pompe à vide de la papeterie de BABA-ALI ». Mémoire de magister, Boumerdès (2005).
- [17] M.SCHNEBELEN, « Étude de l'agglomération lors de la précipitation de carbonate de calcium par un procédé de carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium ». Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy (2015).
- [18] Z.BELARBI, « Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé : Utilisation d'inhibiteurs verts ». Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia (2009).
- [19] 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 (déminéralisation, conditionnement...) de ces eaux ». Thèse de doctorat, Université El-hadj Lakhdar-Batna, Algérie (2017).
- [20] R.SEMINE, « contribution a l'évaluation et l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux dures par plusieurs procèdes ». Mémoire de Magister, Constantine (2009).
- [21] Z.BELARBI, « identification et caractérisation de la formule inhibitrice d'un extrait végétal pour le blocage de la réaction germination-croissance du carbonate de calcium. Modélisation des dépôts formés ». Thèse de doctorat, Université de Bejaia (2014).
- [22] C.YANJIA, « détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible ». Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris(2016).
- [23] A. Antony, J.H. Low, S.Gray, A.E. Childress, P.Le-Clech,G.Leslie, « Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems ».Journal of Membrane Science 383 (2011) 1- 16.
- [24] F.MESSAI, « Effet du taux de traitement de surface et de comptabilisant sur les propriétés des composites à matrice thermoplastique/carbonate de calcium ». Mémoire de Magister de l'université Setif-1(2015).

- [25] K. Théophile, « Précipitation de carbonate de cations divalents dans les systèmes lacustres : intérêt, état des connaissances des mécanismes et suggestions (Revue critique de la littérature) ». Revue des sciences de l'eau 282 (2015) : B1-102.
- [26] R.AIDOUD, « étude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartrant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira ». Thèse de doctorat Université de Ferhat Abbas Setif-1, Algérie (2017).
- [27] H.ELFIL, « contribution à l'étude des eaux géothermales du sud Tunisien : étude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage ». Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Toulouse (1999).
- [28] R. KETRANE, L. LELEYTER, F. BARAUD, M.JEANNIN, O.GIL, B. SAIDANI, «Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation». Desalination xxx (2010) xxx–xxx.
- [29] R. Ketrane, « Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition: effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien ».Thèse de Doctorat, Université A.Mira Bejaia en cotutelle avec l'université de Caen-basse Normandie, France (2010).
- [30] S. CHAMEBREK, M. BEZZI, « Conception et réalisation d'une installation d'étude du phénomène d'entartrage par la méthode de dégazage contrôlé LCGE. Influence de certains paramètres ». Mémoire d'ingénieur d'état, Université Abderrahmane Mira, Bejaia (2005).
- [31] S.DEKKOUCHE, B.BECHAR, « Étude du phénomène d'entartrage et de son inhibition par un tartrifuge vert par la méthode de dégazage contrôlé du CO<sub>2</sub> ».
- [32] K. LABIOD, « Etude du caractère incristant des eaux et son inhibiteur par des essais chimique et d'électrodéposition». Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine (2010).
- [33] A. ZAHID, « Mineral scales in biological and industrial systems», Taylor & Franci Group, London New York (2014).
- [34] M.FLORIANE, « Compréhension des phénomènes interraciaux dans les composites à base de charges carbonate de calcium précipité. Influence du traitement de surface et du procédé de mise en œuvre ». Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard-LYON-1 (2006).
- [35] F. HUI, J. LÉDION, « Evaluation method for the scaling power of water », Journal European of Water Quality ( Journal Européen d'Hydrologie) T.33 Fasc. 1 (2002).
- [36] H. TEGHIDET, « Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite». Thèse de doctorat, Université Paris-Bejaia (2012).

- [37] B. ZRIBI, « Détection électrochimique en puce microfluidique : importance des transducteurs nanocarbonés». Thèse de doctorat, Université Paris- Saclay préparée à l'université Paris-Sud, (2016).
- [38] M. M. TLILI, H. ELFIL, M. BEN AMOR, H. ROQUES, «L'inhibition chimique de l'entartrage : détermination de la concentration efficace d'inhibiteurs par les techniques LCGE et CEG», Tunisi (2001).
- [39] E.B. ITUEN, JI. IME-SUNDAY, « Inhibition of Oilfield Scales using Plant Materials: A peep into green Future », Chemistry Research Journal, 2017, 2(5):284-292.
- [40] K. LABRAOUI- DJALLAL, « Etude de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts de sulfate de Baryum par les méthodes électrochimiques et gravimétrique». Thèse de doctorat, Université de M'Hamed Bougara, Boumerdes (2017).
- [41] R. KETRANEe, B. SAIDANI, O. GIL, L. LELEYTER, F. BARAUD, «Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration». Desalination 249 (2009) 1397–1404.
- [42] Z. BELARBI, J. GAMBY, L. MEKHLOUFI, B. SOTTA, B. TRIBOLLET, «Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea*». Journal of Crystal Growth, Elsevier, 2014, 386, pp.208-214.
- [43] A.M. ABDEL-GABER, B.A. ABD-EL-NABEY, E. KHAMIS, D.E. ABD-EL-KHALEK, «Investigation on fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for  $\text{CaCO}_3$ ». Desalination 230 (2008) 314-328.
- [44] L.A CASTILLO, E.V. TORIN, J.A. GARCIA, MM.A. CARRASQUERO, M. NAVAS, A. VILORIA, «New Product for Inhibition of Calcium Carbonte Scale in Natural Gas and Oil Facilities Based on Aloe Vera : Application in Venezuelan Oilfields ». Conference Paper, (2009).
- [45] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek, « A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution». Desalination, 278 (2011) 337-342.
- [46] A.M. ABDEL-GABER, B.A. ABDE-EL-NABEY, H. ABD-EL-RHMANN, H. AGLAN. A. Ludwick, «Green anti-scalant for cooling water systems». Int .J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 11930-11940.
- [47] H. CHEAP-CHAPENTIER, D. GELUS, N. PÉCOUL, H. PERROT, J.LÉDION, O.HORNER, J.SADOUN, X.CACHET, M.MITAUDON, F.ROUSSI, « Antiscalant properties of *Spergularia rubra* and *Parietaria officinalis* aqueous solutions ». Journal of crystal growth, (2016).

- [48] R.AIDOUN, A.KAHOUL, F.NAAMOUNE, « Inhibition of calcium carbonate deposition on stainless steel using olive leaf extract as a green inhibitor». Environmental Technology, (2016).
- [49] Y.WANG, A.L. YANG, «Effect of substitution degree and molecular weight of carboxymethyl starch on its inhibition». Desalination, 408 (2017) 60-69.
- [50] R. MENZRI, S. GHIZELLAOUI, M. TLILI, « Calcium carbonate inhibition by green inhibitors: Thiamine and Pyridoxine». Desalination, 404 (2018) 147-154.
- [51] A.V. FAKHREEVA, D.A. MANAURE, V.A. DOICHEY, A.I.VOLOSHIN, A.G.TELIN, Yu.V. TOMIOY and N.E.NIFANTIEV, «Environmentally safe oil-field reagents for development and operation of oil-gas deposits». IOP Conf. Series: Materials Science and engineering 347 (2018), 012029.
- [52] A. KARAR, E.NAAMOUNE, «Inhibition of calcium carbonate precipitation by citric acid». Material and Biomaterials Science.01 (2018) 019-023.
- [53] Z. MOHAMMADI, M. RAHSEPAR, « The use of green Bistorta Officinalis extract for effective inhibition of corrosion and scale formation problems in cooling water system». Journal of Alloys and Compounds, 770 (2018) 669-678.
- [54] E.KHALMIS, E. EL-RAFEY, A.ABDEL-GABER, A El-HAFNAWAY, and M SALAH EL-DIN, « Arghel Extract as an Environmentally Friendly Anti-Corrosion and Anti-Scalent in industrial Water Systems»,IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 301(2018) 012149.
- [55] S. DJAOUZI, N. DJERROUD, «Optimisation de l'enrichissement de l'huile d'olive par les principes actifs des margines». Diplôme d'ingénieur d'Etat, Université Abderrahmane MIRA, Bejaia (2013).
- [56] F. AOUIDI, « Etude et valorisation des feuilles d'olive Olea Europaea dans l'industrie Agro-Alimentaire ». Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie (2012).
- [57] N. IGUERGAZIZ, « Essais d'élaboration d'un alicament sous forme de comprimés de dattes entières et/ou dé-sucrés addidionnés d'extrait aqueux des feuilles d'olivier algérien ». Mémoire de magister, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012.
- [58] S. VEILLET, « Enrichissement nutritionnel de l'huile d'olive : Entre Tradition et Innovation ». Thèse de doctorat, Université d'Avignon et des Pays de Vauclu Avignon (2010).

- [59] Z-E. BENETTAYEB, « Caractérisation moléculaire et morphologique du figuier ( *Ficus carica* L.) d'Algérie ». Université Mohamed Bodiaf, Oran (2018).
- [60] S. BOUAKKAZ, «Métabolites secondaire du figuier *Ficus Caica* L.,Isolement, identification structurale, dosage par HPLC couplée à la spectrométrie de masse et activités biologiques ». Université 8 mai 1945 de Guelma, Algérie (2013).
- [61] E. MORIN, « *Aloe vera* (L.) Burm.f. : Aspects pharmacologiques et cliniques ». Thèse de doctorat, Université de Nantes, France (2008).
- [62] M. ROULLIER, « Le gel d'*Aloe vera* en usage topique et ses vertus cicatrisantes ». Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne, France (2015).
- [63] M-C. KOUASSI, « Polysaccharides fonctionnalisée par des composés d'origine naturelle aux propriétés antioxydantes et antibactériennes ». Thèse de doctorat, Université de Normandie, France (2018).
- [64] A. ChETOUDANI, « Elaboration et Bioévaluation de nouvelles classes d'hydrogels à base de pectine avant et après son oxydation par le periodate et/o par le chlore actif et étude de leurs effets sur les comportements physico-chimiques et biologiques de la gélatine et du chitosane ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif-1, Algérie (2015).
- [65] T. BIBIENNE, « Alliages cubiques centrés TB.V-X (X=Cr ou Mn) pour le stockage de l'hydrogène » Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières, Canada (2015).
- [66] L. MAECHELER, « Dépôts de film organosiliciés réalisés par décharge à barrière diélectrique homogène à la Pression Atmosphérique-Application aux films multicouches ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France (2010).
- [67] A. BELLANDRAS, « Apport et limitation de la spectroscopie infrarouge à la compréhension du phénomène de physisorption sur les zéolithes de topologie MFI». Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France (2011).

# **Annexe**

**Annexe****Détermination du titre calcique par dosage volumétrique :****Principe:**

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

**Produits chimiques :**

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

**Mode opératoire :**

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

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

**Mode de calcul :**

Si on appelle C la concentration du calcium en mol/L, et VEDTA le volume d'EDTA versé on a d'après la stoechiométrie de la réaction :

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

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

$$\text{TCa(}^{\circ}\text{f)} = \frac{0,001 * \text{VEDTA} * 40,08 * 1000}{1(\text{ml}) * 4} = \frac{10,02 * \text{VEDTA (ml)}}{1(\text{ml})}$$

## RÉSUMÉ

### ÉTUDE CINÉTIQUE DU PHÉNOMÈNE D'ENTARTRAGE DU CaCO<sub>3</sub> PAR DÉGAZAGE DE CO<sub>2</sub>. EFFET DES INHIBITEURS

Le tartre composé principalement du carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>, constitue le principal problème des eaux en Algérie.

Dans cette étude nous nous intéressons à la précipitation du carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> dans une eau calcocarbonique pure (CCP). La formation accélérée du tartre est induite par voie chimique, et l'influence de la dureté et de la température, ont été étudiés. La cinétique d'entartrage est suivit par la méthode du pH critique et LCGE.

Ces mesures sont appuyées par la caractérisation des dépôts formés par diffraction des rayons X (DRX), et qui révèle que le précipité obtenu est constitué principalement de la calcite.

De nouveaux inhibiteurs à base d'extraits de plantes ont été testés et analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Cette étude est basée sur l'utilisation d'extrait de feuilles d'oliviers (I<sub>FO</sub>), de figuiers (I<sub>FF</sub>), et le gel d'Aloe Vera (I<sub>AV</sub>) en tant qu'inhibiteurs pour la formation de tartre sur PE.

L'inhibition de l'entartrage a été aussi étudié par les 2 méthodes chimiques citées auparavant, par analyse de l'effet de la température, de la dureté et de la concentration en inhibiteur sur l'efficacité de ce dernier. Les résultats obtenus pour I<sub>FF</sub> et I<sub>FO</sub> démontrent chimiquement une inhibition moyenne de la calcite pour un volume de 5ml par la méthode LCGE, et un volume de 2,5 ml pour le pH critique, et que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en extrait. Cette efficacité est considérablement réduite par augmentation de température. Pour ce qui concerne le gel d'Aloe Vera, plusieurs essais ont été réalisés, et à partir des résultats obtenus, nous estimons que les résultats d'inhibition avec I<sub>AV</sub> sont non concluants.

**Mots clés :** entartrage, eau CCP, inhibiteur vert, carbonate de calcium, titre calcique, pH, dureté, coefficient de sursaturation

## ABSTRACT

### KINETIC STUDY OF THE SCALING PHENOMENON OF CaCO<sub>3</sub> BY CO<sub>2</sub> DEGASSING. EFFECT OF INHIBITORS.

Scal composed mainly of calcium carbonate CaCO<sub>3</sub>, is one of the main problem of water in Algeria.

In this study we are interested in the precipitation of calcium carbonate CaCO<sub>3</sub> in calcocarbonically pure water. The accelerated formation of scale is chemically induced, and the influence of hardness and temperature, have been studied. The kinetics of scaling is followed by the critical pH method and LCGE. These measurements are supported by the characterization of the deposits formed by X-ray diffraction (DRX), and which reveals that the precipitate consists mainly of calcite.

New inhibitors based on plant extracts were tested and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIF).

This study is based on the use of olives leafs extract, figs, and Aloe Vera gel as inhibitors for PE scale formation. The inhibition of scaling was also studies by the 2 chemical methods mentioned previously, by analysis of the effect of temperature, hardness and inhibitor concentration on the effectiveness of the latter. The results obtained for I<sub>FF</sub> and I<sub>FO</sub> chemically demonstrate an average inhibition of calcite for a volume of 5ml by the LCGE method, and a volume of 2,5m for the critical pH, and the efficiency of the inhibition increases with the increasing in the concentration of this extract. This efficiency is considerably reduced by increasing the temperature. With regard to the Aloe Vera gel, several tests have been performed, and from the results obtained, we estimate that the inhibition results with I<sub>AV</sub> are inconclusive.

**Key words:** scaling, CCP water, green inhibitor, calcium carbonate, pH, hardness, super-saturation coefficient.