

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 comparative de l'effet d'inhibiteurs verts de la précipitation du carbonate de calcium par la méthode de dégazage contrôlé du CO₂

Présenté par :

M^{elle} Guissi Celia

M^{elle} Merad Manel

Soutenu le : 10/ 09/ 2020

Devant le jury composé de :

Mr S. Haddad

Maitre de conférence

Président

Mme N. Aliouane

Maitre de conférence

Examinatrice

Mr R. Ketrane

Maitre de conférence

Encadrant

Septembre 2020

Avant-propos

Ce mémoire a été réalisé en pleine pandémie de covid-19

Remerciements

Avant tout nous remercions Dieu « ALLAH » le tout puissant de nous avoir accordé
la force, le courage et la patience pour terminer ce travail,

La réalisation d'un mémoire est la somme d'un travail collectif où l'apport de chacun

Aussi anodin soit-il, est toujours indispensable et précieux,

Cela nous permet de dire que rien n'est impossible et que l'union fait la force !

Un grand merci à notre encadrant M^r Ketrane Rachid que nous remercions pour sa gentillesse, sa disponibilité, sa patience et surtout son écoute, le fait qu'il soit toujours ouvert à toutes suggestions lors des discussions, à ses conseils ce qui nous a permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions malgré les conditions exceptionnelles de cette année.

Pour tout cela et aussi pour son aide, sa confiance et son soutien moral, nous le remercions
vivement.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail

À tous nos proches et familles, il est finalement plus facile d'écrire le mémoire entier que de témoigner en quelques lignes de toute l'affection, l'amour et l'amitié que nous avons envers vous, merci d'avoir été présents et de toutes les choses que des simples mots n'expriment pas:

Nos parents, nos racines, vous nous avez transmis tant de choses, la persévérance, l'honnêteté, le goût de la vie, de la science et des valeurs qui donnent de la richesse à l'existence.

À ceux qui viennent et ceux qui sont partis, ces âmes pleines de grâce, ce mémoire vous est dédié.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

*Aux deux être les plus chers au monde, qui ont souffert nuit et jour
pour en couvrir de leur amour, mes parents.*

*A celui qui a sacrifié pour mon éducation, qui est ma source de bonheur,
de tendresse et de confiance mon père .*

*A ma mère la prunelle de mes yeux, qui ma entourée avec sa tendresse et qui n'a cessé
de prier pour moi.*

que le bon ALLAH vous garde en bonne santé.

A mes chers frères " Imad " et " Amine "

*Je vous souhaite un avenir plein de joie, bonheur, la réussite dans votre vie .je
m'exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.*

Ainsi que pour tous mes amis

A tous ceux que j'aime et que je respecte.



Manel

Dédicaces

*A mes chers parents qui ont fait de moi ce que je suis
qui nous ont couvés de leur amour et douceur*

*A ceux qui ont fait tous ce qui était en leurs pouvoir et même plus pour remplir chaqu'un de nos
jours de joie et de bonheur*

*Les mots ne seront jamais suffisants pour vous exprimer mon amour, ma reconnaissance. Que
dieux vous garde pour moi*

A vous mes modèles dans la vie.

A mes chers sœurs : Lydia, Inès et Hanane

*Je veux vous exprimer mon affection et mon attachement. Que dieux remplisse vos vie de joie de
bonheurs et de réussite.*

*A Manel, bien que te connaissant depuis peu. Avoir traversé se chemin ensemble par ses haut et
ses bas resterons des souvenirs mémorables*

Merci pour ta patience et ton dévouement afin de pouvoir achever se mémoire

A tous mes amis

Aux souvenirs de tous les bons moments que nous avons passé ensemble

A ces amies avec qui j'ai partagé des fous rires, des moments inoubliables

Je vous souhaite une vie pleine de joie et de réussite

Celia

Liste des abréviations

CA : Chronoampérométrie
 β : coefficient de sursaturation
CaH : calcium hexahydraté
CaM: calcium monohydraté
CEG : Chronoélectrogravimétrie
CMI : Carboxyméthyluline
DRX : Diffraction des rayons X
EDTA : Ethylène diamine tétra acétique
EDTMP : éthylène diamine- -tétré-méthylènéphosphonique
FTIR : Fourier Transformed Infra red Spectroscopy
(H_2CO_3)₂ : activité du CO_2 libre.
H : coefficient d'Henry
HEs : huiles essentiels
I : indice entartrant
I_{F.O} : Inhibiteur de feuilles d'olivier
I_{F.F} : Inhibiteur de feuilles de figuier
I_{H.H} : Inhibiteur de Herniaire Hirsuta
K_e : constant d'ionisation de l'eau.
K_s : produit de solubilité
LCGE : Laboratoire de Chimie et de Génie de l'Environnement
MEB : Microscope électronique à balayage
NTA : acide nitriotriacétique
NUT : Néphélométric turbidity unit
OMS : Organisation mondial de la santé
PCO₂ : pression du dioxyde de carbone
PCR : précipitation contrôlée
PEHD : polyéthylène haute densité
PESA : acide polyepoxysuccinique
SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
TAC : Titre alcalimétrique complet
T_e : temps d'entartrage
TH : Titre hydrométrique

T_{Ca} : titre hydrométrique calcique

T_{Mg} : titre hydrométrique magnésien

UAE : Extraction assistée par ultrasons

V_0 : vitesse de croissance minimum

V_{op} : Volume optimal

V_e : vitesse entartrante

Liste des tableaux

Tableau A.I.1 : Normes algériennes du ministère des ressources en eau

Tableau C.I.1 : Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la concentration de l' $I_{F,O}$ et de la température sur la cinétique de l'entartrage pour une eau CCP a 30°f sur PEHD avec la méthode LCGE

Tableau C.I.2 : Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage pour une eau CCP à différentes duretés et pour 10ml d' $I_{F,O}$ sur PEHD

Tableau C.II.3 : Paramètres obtenues après l'étude de l'effet de la dureté sur la cinétique d'entartrage sur des eaux CCP à différentes températures et pour différents volumes d' $I_{F,F}$ sur PEHD.

Tableau C.IV.4 : Volumes optimaux pour les inhibiteurs à différentes conditions expérimentaux

Tableau C.IV.5 : tableau récapitulatif des volumes optimaux des inhibiteurs verts

Liste des Figures

- Figure A.II.1** : Dépôts de tartre de carbonate de calcium dans la canalisation.
- Figure A.II.2** : différentes façon des variétés cristallographique du carbonate de calcium.
- Figure A.III.1** : Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH .
- Figure A.III.2** : Interaction entre les trois phases du système CO_2 - H_2O - CaCO_3 .
- Figure A.IV.1** : Courbe chrono ampérométrique a une électrode tournante de platine (eau de Paris).
- Figure A. IV.2** : Courbe chrono électro gravimétrie type : variation en fonction du temps de la masse de carbonate de calcium déposée sur l'électrode d'or.
- Figure A.IV.3** : Variation du pH en fonction de l'addition de NaOH .
- Figure A.IV.4** : Test de la potentialité d'entartrage par la méthode par évaporation .
- Figure A.IV.5** : Montage expérimental de la méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR).
- Figure A.IV.6** : Principe du test en continu sur tubes.
- Figure A.V.1** : Schéma de l'installation pour le traitement magnétique de l'eau en circulation.
- Figure A.V.2** : Structure chimique de l'acide citrique.
- Figure A.VI.1** : Appareil de Soxhlet .
- Figure A.VI.2** : Montage de l'hydro distillation.
- Figure A.VI.3** : Montage de l'entraînement a la vapeur.
- Figure A.VI.4** : Montage de l'extraction par micro-onde.

-
- Figure B.I.1** : Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai.
- Figure B.II.1** : Schéma de l'installation de la méthode LCGE.
- Figure B.II.2** : Cellule de travail.
- Figure B.VII.1** : Diffractomètre a rayon X de type Rigaky (Mini Flex).
- Figure B.VII.2** : Spectromètre IR a transformé de Fourier (CARY).

-
- Figure C.I.1** : Evolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP de 30°f à 30°C en présence d'inhibiteur F.O.
- Figure C.I.2** : Evolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP de 30°f à 40°C en présence d'inhibiteur F.O.
- Figure C.I.3** : Evolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP de 30°f à 50°C en présence d'inhibiteur F.O.
- Figure C.I.4** : Evolution temporelle du pH et du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C en présence de 10 ml d'inhibiteur.
- Figure C.I.5** : Evolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 30°f en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes températures.
- Figure C.II.1** : Evolution du pH et du TCa en fonction du temps pour une solution de 40°f à 40°C et en présence de 10 ml d' I_{FF} .
- Figure C.III.1** : Évolution temporelle du pH et du TCa à d'une eau CCP à 30°f et à 30°C en présence d'inhibiteur.
- Figure C.III.2** : Évolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 30°f et à 40°C en présence d'inhibiteur.
- Figure C.III.3** : Évolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 40°f et 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.III.4 : Évolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 40°f et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.III.5 : Évolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 50°f et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.III.6 : Évolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 50°f et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure C.IV.1 : Evolution temporelle du pH et du TCa en fonction du temps d'une eau CCP à 30°f et 30°C pour les différents inhibiteurs.

Figure C.IV.2 : Evolution temporelle du pH et du TCa en fonction du temps d'une eau CCP à 30°f et à 40°C pour les différents inhibiteurs.

Figure C.IV.3 : Evolution temporelle du pH et du TCa en fonction du temps d'une eau CCP à 40°f et 30°C pour les différents inhibiteurs.

Figure C.IV.4 : évolution du pH et du TCa pour une solution CCP de 40°f à 40°C en présence de différents inhibiteurs verts.

Figure C.IV.5 : Evolution du pH et du TCa en fonction du temps pour une solution CCP de 50°f et à 30°C en présence d'inhibiteurs verts.

Figure C.IV.6 : Evolution du pH et du TCa en fonction du temps pour une solution CCP de 50°f et à 40°C en présence d'inhibiteurs verts.

Sommaire

Introduction	1
Partie A : Rappels théoriques et analyse bibliographique	
Chapitre A.I : Généralités sur l'eau	
A.I.1 Définition de l'eau	3
A.I.2 Principaux composants des eaux naturelles	3
A.I.2.1 Eléments minéraux	3
A.I.2.2 Gaz dissous	3
A.I.2.3 Sels minéraux	3
A.I.3 Paramètres caractéristiques de la qualité des eaux	4
A.I.3.1 Paramètres organoleptiques	4
A.I.3.2 Caractéristiques physico-chimiques.....	4
A.I.3.3 Classification de l'eau selon sa dureté	6
A.I.4 Normes algériennes de l'eau potable	6
Chapitre A.II : Phénomène d'entartrage et cristallographie du carbonate de calcium	
A.II.1 Définition du phénomène d'entartrage	8
A.II.2 Causes de l'entartrage	8
A.II.2.1 Causes d'ordre thermodynamique	8
A.II.2.2 Causes d'ordre cinétique	8
A.II.3 Conséquences de l'entartrage	9
A.II.4 Cristallisation du carbonate de calcium	9
A.II.4.1 Formes anhydres	9
A.II.4.1.1 Calcite	9
A.II.4.1.2 Aragonite	10
A.II.4.1.3 Vatérite	10
A.II.4.2 Formes hydratées	10
A.II.4.2.1 Carbonate de calcium amorphe	10
A.II.4.2.2 Carbonate de calcium hexa hydraté (CCaH).....	10
A.II.4.2.3 Carbonate de calcium monohydraté (CCaM)	10
A.II.5 Germination (nucléation)	11
A.II.5.1 Germination homogène	11
A.II.5.2 Germination hétérogène	11
A.II.6 Paramètres influençant l'entartrage	11

A.II.6.1 Dureté	11
A.II.6.2 Température	11
A.II.6.3 pH	12
A.II.6.4 Agitation	12

Chapitre A.III : Equilibre calcocarbonique

A.III.1 Interface gaz/liquide	14
A.III.2 Phase liquide	14
A.III.3 Interface solide/liquide	15

Chapitre A.IV : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant

A.IV.I Méthodes électrochimiques	16
A.IV.I.1 Chronoampèrometrie	16
A.IV.I.1.1 Principe	16
A.IV.I.1.2 Interprétation d'une courbe chronoampérométrique	17
A.IV.I.1.2.a Temps d'entartrage	17
A.IV.I.1.2.b Indice d'entartrage	17
A.IV.I.2 Chronoélectrogravimetrie (CEG).....	18
A.IV.I.2.1 Principe	18
A.IV.I.2.2 Interprétation de la courbe CEG	19
A.IV.I.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	19
A.IV.II Méthodes chimiques	20
A.IV.II.1 Méthode du pH critique	20
A.IV.II.2 Méthode du dégazage contrôlé du CO ₂ (LCGE)	21
A.IV.II.3 Méthode d'évaporation	21
A.IV.II.4 Méthode de Précipitation Contrôlée (PCR)	22
A.IV.II.5 Méthode d'entartrage sur polymère	23
A.IV.II.6 Méthode du test en continu sur tube	23
A.IV.II.7 Double décomposition	24
A.IV.III Méthode thermique	24

Chapitre A.V : Inhibition du tartre

A.V.1 Traitement physiques	25
A.V.1.1 Traitement magnétique	25
A.V.1.2 Traitement électromagnétique	25
A.V.1.3 Traitement électrolytique	26
A.V.1.4 Traitement électrostatique	26

A.V.1.5 Traitement ultrasonique	26
A.V.2 Traitement chimiques	26
A.V.2.1 Décarbonatation	26
A.V.2.2 Vaccination acide	27
A.V.2.3 Adoucissement	27
A.V.2.4 Séquestration	27
A.V.3 Inhibiteur de tartre	28
A.V.3.1 Mode d'action	28
A.V.3.1.a Inhibition de la nucléation (germination)	28
A.V.3.1.b Inhibition de la croissance des cristaux	28
A.V.3.2 Classification des inhibiteurs	28
A.V.3.2.1 Phosphate Inorganique	29
A.V.3.2.2 Polyphosphonates	29
A.V.3.2.3 Polycarboxylates	30
A.V.3.3 Autres types d'inhibiteurs	30
A.V.3.3.1 Inhibiteurs polymériques	30
A.V.3.3.2 Amines grasses filmantes	31
A.V.3.3.3 Inhibition du tartre par l'argile	31
A.V.4 Inhibiteurs verts	31
A.V.4.1 Inhibiteurs dérivés de la pétrochimie	32
A.V.4.1.1 Inhibition avec carboxyméthyluline	32
A.V.4.1.2 Inhibition par le polyaspartate	32
A.V.4.1.3 Inhibition par l'acide polyepoxysuccinique (PESA)	32
A.V.4.1.4 Inhibition par les polyacrylates	33
A.V.4.2 Molécules organiques naturelles comme inhibiteurs	33
A.V.4.2.1 Acide citrique	34
A.V.4.2.2 Mdm2 riche en cystéine	34
A.V.4.2.3 Utilisation de vitamine comme inhibiteur	34
A.V.4.2.4 Utilisation des molécules de xanthane (XC)	34
A.V.4.3 Utilisation d'extraits de plantes comme inhibiteurs de tartre	34
Chapitre A.VI : Méthodes d'extraction	
A.VI.1 Définition	37
A.VI.1.1 Principaux paramètres d'extraction	37
A.VI.2 Operations d'extraction	37

A.VI.2.1 Macération	37
A.VI.2.2 Soxhlet.....	37
A.VI.2.3 Décoction	38
A.VI.2.4 Infusion	38
A.VI.2.5 Hydrodistillation	38
A.VI.2.6 Entraînement à la vapeur d'eau	39
A.VI.2.7 Enfleurage à froid	40
A.VI.2.8 Enfleurage à chaud	40
A.VI.2.9 Extraction assistée par ultrasons (UAE)	41
A.VI.2.10 Extraction par CO ₂ supercritiques	41
A.VI.2.11 Extraction assistée par micro-ondes	41
Partie B : Mise en œuvre expérimentale	
B.I Déroulement d'un essai	43
B.II Description du dispositif expérimental	44
B.III Produits chimiques	46
B.IV Conditions opératoires	46
B.V Procédures expérimentales	46
B.VI Préparation des solutions calcocarboniquement pure (CCP)	47
B.VII Méthodes d'analyse	48
B.VII.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	48
B.VII.1.1 Principe de la DRX	48
B.VII.1.2 Appareillage	48
B.VII.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	48
B.VII.2.1 Principe	48
B.VII.2.2 Appareillage	49
B.VII.2.3 Conditions d'analyse	50
Partie C : Résultats et discussion	
C.I Extraits de feuilles d'olivier en tant qu'inhibiteur de tartre	51
C. I.1 Effet de l'inhibiteur I _{FO}	51
C. I.1.1 Effet de la concentration de l'inhibiteur ajouté à 30°f et à 30°C	51
C. I.1.1.a Evolution du pH en fonction du temps	52
C. I.1.1.b Evolution du titre calcique en fonction du temps	52
C. I.1.2 Effet de la température sur l'efficacité d'I _{FO} ajoutés pour une eau CCP à 30°f et à différentes températures.....	52

C.I.1.3 Effet de l'inhibiteur à concentration optimale	54
C.I.1.3.1 Effet de la dureté	54
C.I.1.3.1.a Évolution du pH en fonction du temps	54
C. I.1.3.1.b Evolution du titre calcique en fonction du temps	55
C. I.1.3.2 Effet de la température	55
C. I.1.3.2.a Evolution du pH en fonction du temps	55
C. I.1.3.2.b Evolution du titre calcique en fonction du temps	55
C. II Extraits de feuilles de figuier en tant qu'inhibiteur de tartre.....	57
C. II.1 Relation entre les différents paramètres	57
C. II.2 Influence du temps de séjour sur l'efficacité de l'extrait de feuilles de figuier	58
C. III Extraits d'Herniaire Hirsuta en tant qu'inhibiteur de tartre	59
C. III.1 Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 30°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur	59
C.III.2 Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 40°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur	61
C.III.3 Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 50 °f et à différentes températures en présence d'inhibiteur	61
C.IV Etude comparative des inhibiteurs verts.....	62
Conclusion.....	69
Références bibliographiques.....	70

Introduction

Introduction

L'eau est l'élément essentiel de vie (l'eau c'est la vie). Elle recouvre plus de 71% de surface de la terre. Elle rentre dans toutes les compositions de la matière vivante. Elle est aussi responsable et indispensable à toute activité biologique et chimique [1].

L'usage de l'eau implique l'utilisation de récipients, canalisations et mécanismes qui mettent en contact un matériau avec une eau naturelle douce ou salée, le développement d'une couche à l'interface est couramment observé. Son parcours dans la nature et ses propriétés physico-chimiques font d'elle un excellent amorceur du phénomène d'entartrage.

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

En effet la faible conductivité thermique de la croûte solide s'oppose aux échanges thermiques et le plus souvent réduit le rendement des échangeurs de chaleur et peut même provoquer des défaillances graves dans ces installations industrielles. De même, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de tartre entraîne des réductions de débit pouvant aller jusqu'à l'obstruction totale des circuits de refroidissement, la croissance des micro-organismes peut détériorer les échangeurs de chaleurs, de plus elle peut provoquer le grippage des dispositifs de contrôle et d'arrêt (vannes et robinets).

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

L'entartrage étant un phénomène lent, pour pouvoir étudier sa cinétique et son mécanisme de dépôt, il est nécessaire de le provoquer d'une manière contrôlée et accélérée ; ceci est possible par

utilisation des méthodes chimiques et électrochimiques. Les méthodes électrochimiques s'avèrent être efficace sur les substrats métalliques, mais cela n'est pas le cas pour les substrats non métallique tel que : PVC, PEHD, Dans notre cas les méthodes chimiques sont les plus adéquates parce qu'elles permettent de travailler sur une large gamme de substrat (dans notre cas le PEHD)

Le présent mémoire est subdivisé en trois parties.

La partie A, constituée de six chapitres, est consacrée à la synthèse bibliographique et à l'approche théorique du problème d'entartrage :

- Chapitre A.I : Généralités sur l'eau ;
- Chapitre A.II : Phénomène d'entartrage et cristallographie du carbonate de calcium ;
- Chapitre A.III : Equilibre calcocarbonique ;
- Chapitre A.IV : Méthode d'évaluation du pouvoir entartrant ;
- Chapitre A.V : Inhibition du phénomène d'entartrage ;
- Chapitre A.VI : Méthodes d'extraction des plantes

La partie B traite la technique expérimentale utilisée et la description du montage réalisé afin d'étudier le phénomène d'entartrage par la méthode de dégazage contrôlé LCGE, ainsi que les conditions opératoires.

Enfin, dans la dernière partie de ce mémoire, sont présentés et englobés l'ensemble des résultats obtenus dans les travaux antérieurs ainsi que leurs discussion et le mémoire ce 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 l'eau

A.I.1 Définition de l'eau

L'eau désignée sous le nom de « solvant universel », de formule chimique H_2O , est une molécule qui résulte de l'union d'un atome d'oxygène chargé négativement avec 2 atomes d'hydrogène chargés 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 » [5].

C'est en raison de la présence d'eau liquide sur terre que la vie, dans la forme sous laquelle nous la connaissons, a pu apparaître. Car c'est à partir d'eau, de gaz carbonique, de sels minéraux et d'un apport d'énergie (solaire en l'occurrence) que la matière vivante s'est constituée. L'eau est par ailleurs indissociable de l'ensemble des êtres vivants, dont elle est un des principaux constituants [6].

A.I.2 Principaux composants des eaux naturelles

A.I.2.1 Eléments minéraux [7]

L'eau de mer contient approximativement entre 30 à 40 g/l de sels dissouts. Il y a six ions majeurs qui composent plus de 99% des sels dissouts dans l'eau de mer : Il s'agit des ions sodium (Na^+), chlorure (Cl^-), sulfate (SO_4^{2-}), magnésium (Mg^{2+}), calcium (Ca^{2+}) et potassium (K^+).

A.I.2.2 Gaz dissous [6]

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

A.I.2.3 Sels minéraux

Ils proviennent de la dissolution des roches rencontrées par l'eau au cours de son infiltration ainsi que des rejets principalement industriels [8].

L'eau en réalisant son cycle entraine avec elle des minéraux se trouvant sur son chemin (roches, sols, ...) à cause de leur bonne solubilité dans l'eau. Ce sont généralement des sulfates, des chlorures, les bicarbonates de sodium voire de potassium ainsi que les oxydes de calcium et de magnésium.

A.I.3 Paramètres caractéristiques de la qualité des eaux

A.I.3.1 Paramètres organoleptiques

Ces caractères sont ceux qui sont immédiatement observés et appréciés par le consommateur d'une eau de distribution publique [7].

• Turbidité

La turbidité de l'eau est due à la présence de matériaux solides en suspension qui réduisent sa transparence. Elle peut être également 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 [10].

• Couleur

La couleur de l'eau provient le plus souvent de matières organiques dissoutes ou colloïdales, comme par exemple les substances humique, 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 est aussi appelée degré Hazen [9,10].

• Goût et 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 [11].

A.I.3.2 Caractéristiques physico-chimiques

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

• Température [12]

L'eau est l'un des éléments qui présente une température d'ébullition extrêmement élevée comparée aux autres composés naturels celle-ci étant de 100 °C à 1 atm, mais l'eau aux conditions standards de température et de pression est à 25 °C. En augmentant la température au-delà de 25 °C les propriétés de l'eau changent et cela est dû à l'influence de la température sur les liaisons OH⁻. Cette dernière influe sur plusieurs caractéristiques :

- vitesse de réaction chimique et biochimique
- Solubilité des sels dans l'eau
- Degré de saturation en oxygène

La température dépend de l'augmentation de la consommation d'eau, de la fluoration, de la solubilité et de l'ionisation des substances coagulantes, du changement du pH, de la désinfection...

• 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 [12].

• Salinité

La salinité totale d'une eau correspond à la somme des cations et des anions présents exprimée en mg/l [10].

•Alcalinité

L'alcalinité d'une eau correspond à sa capacité à réagir avec les ions hydrogène (H^+) qui est due à la présence des ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-), carbonate (CO_3^{2-}) et hydroxyde (OH^-) [13].

•Titre alcalimétrique (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC)

Parmi les éléments fondamentaux (les bicarbonates (HCO_3^-), carbonates (CO_3^{2-}), hydroxydes (OH^-)) traduisent directement l'alcalinité d'une eau. Cette alcalinité se décompose en deux parties [16].

-Titre alcalimétrique simple (TA)

C'est la teneur en ions hydroxyde et en ions carbonates.

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

-Titre alcalimétrique complet (TAC)

Qui définit les teneurs en hydroxyde, carbonates et bicarbonates.

$$TAC = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

Titre hydrotimétrique (TH)

Le titre hydrotimétrique TH correspond aux sels de calcium et de magnésium dissous dans l'eau, sous forme de cations Ca^{2+} et 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 CO_2 , provenant de l'atmosphère et des couches superficielles du sol [5, 13, 16].

•Dureté des eaux [14]

Une eau est dite « dure » lorsqu'elle est chargée en ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) et, par opposition, "douce" lorsqu'elle contient peu de ces ions. La dureté d'une eau s'exprime en degrés français (°f). Un degré français correspond à une teneur en calcium et magnésium équivalente à 10 mg/l de $CaCO_3$

Il existe plusieurs types de dureté [14, 15] :

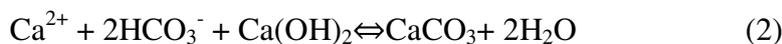
➤ **Dureté calcique et magnésienne**

Elle correspond aux ions calcium Ca^{2+} (dureté calcique) et magnésium Mg^{2+} (dureté magnésienne) liés aux anions étrangers (tels que : CO_3^{2-} , SO_4^{2-}).

➤ **Dureté carbonatée et non carbonatée**

On considère que la dureté carbonatée correspond à la partie de la dureté totale chimiquement équivalente à la quantité de bicarbonates présente dans une eau. Puisque la mesure de la quantité de bicarbonates (exprimée en CaCO_3), correspond en général à l'alcalinité de l'eau, on peut dire que l'alcalinité de la plupart des eaux est égale à leur dureté carbonatée.

Les ions bicarbonates ont une certaine importance, puisqu'ils constituent une source d'ions carbonates, lesquels favorisent la précipitation de Ca^{2+} sous la forme de CaCO_3 lorsque la température est élevée. Cette précipitation, qui a lieu dans des bouilloires, est régie par les équations suivantes :



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

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

A.I.3.3 Classification de l'eau selon sa dureté [17]

Le degré de dureté de l'eau potable peut être classé comme suit, en fonction de la concentration de carbonate de calcium (CaCO_3) :

- 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

A.I.4 Normes algériennes de l'eau potable [18]

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

Tableau A.1 : Normes algériennes du ministre des ressources en eau (depuis 22 mars 2011) [19].

Groupe de paramètres	Paramètres	Unités	Valeurs indicatives
Paramètres Organoleptiques	Couleur	mg/ l platine	15
	Turbidité	NUT	5
	Odeur à 12 °C	Taux de dilution	4
	Saveur à 25 °C	Taux de dilution	4
Paramètres Physico – chimiques	Alcalinité	mg/l en CaCO ₃	500
	Calcium	mg/l en CaCO ₃	200
	Chlorures	mg/l	500
	Concentration en ions hydrogène	Unité pH	≥ 6,5 et ≤ 9
	Conductivité	µs/cm	2800
	Dureté	mg/l en CaCO ₃	200
	Potassium	mg/l	12
	Résidu sec	mg/l	1500
	Sodium	mg/l	200
	Sulfate	mg/l	400
Température	°C	25	

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

A.II.1 Définition du phénomène d'entartrage

L'entartrage est la formation de dépôts sur les parois internes des conduites et ouvrages qui véhiculent les eaux [20]. Les dépôts formés sont constitués principalement de carbonates de calcium et de magnésium issus de la décomposition thermique des bicarbonates correspondants [16]. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles, selon l'origine de l'eau, la température, les traitements qu'elle a subis, la nature des canalisations et leur état de corrosion. Il s'agit, principalement des composés suivants : CaSO_4 , SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [24].

L'élévation de la température diminue en général la solubilité de ces sels [22].

A.II.2 Causes de l'entartrage

Le principal moteur de toute précipitation du carbonate de calcium est essentiellement l'échange de CO_2 entre la phase liquide (l'eau) et la phase gazeuse (l'air) [23].

Le CO_2 passe en solution sous forme d'hydrogénocarbonate et le bicarbonate se transforme en carbonate qui est moins soluble à cause de la rupture de l'équilibre carbonique [24].

Le tartre est constitué fréquemment de composés de [25-27] :

- Carbonate de calcium CaCO_3
- Sulfate de calcium CaSO_4
- Hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- Silicates de calcium dont le plus simple est le CaSiO_3
- Silicate de magnésium dont le plus simple est le MgSiO_3

A.II.2.1 Causes d'ordre thermodynamique [28]

- 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_2 entre les deux phases liquide/gaz.
- Modification de la composition d'eau due au mélange de deux eaux incompatibles, c'est-à-dire deux eaux contenant des ions capables de former un précipité après mélange.

A.II.2.2 Causes d'ordre cinétique [28]

Les deux processus cinétique sont la germination et la croissance cristalline.

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.

A.II.3 Conséquences de l'entartrage

Les conséquences de l'entartrage sont principalement de trois types : hydraulique, thermique et mécanique [28].

- Hydrauliques : par réduction des sections de passage des tubes qui entraîne une augmentation des pertes de charge [22].
- 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 [22].
- Thermiques : le tartre ayant un mauvais coefficient de transfert thermique, diminue considérablement la qualité des échanges [22].



Figure A.II.1 : Photos des dépôts de tartre de carbonate de calcium dans la canalisation [16]

A.II.4 Cristallisation du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est le principal constituant du tartre. Il est à priori l'un des minéraux les plus répandus dans l'écorce terrestre [28]. Il se présente sous plusieurs formes qu'on peut diviser en deux groupes [18].

A.II.4.1 Formes anhydres

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

A.II.4.1.1 Calcite

La calcite est la forme la plus fréquemment observée dans la nature et la plus stable thermodynamiquement à température ambiante. Sa maille élémentaire est rhomboédrique. Les cristaux sont incolores ou blancs (Figure A.II.2) [31].

A.II.4.1.2 Aragonite

L'aragonite est le polymorphe du carbonate de calcium qui se forme à haute température et à haute pression. C'est la variété la moins stable et se présente généralement sous forme d'aiguilles plus ou moins allongées (Figure A.II.2) [32, 33].

A.II.4.1.3 Vaterite

Le vaterite cristallise dans le système hexagonal et elle est très instable au contact de l'eau à température ambiante. Elle est pratiquement inexistante à l'état naturel et n'est observable qu'à des températures basses (Figure A.II.2).

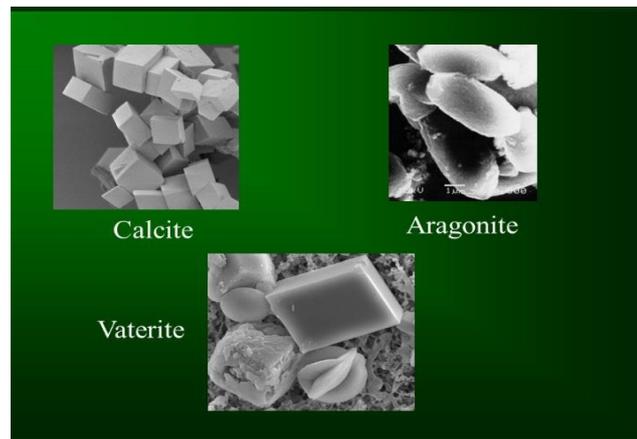


Figure A.II.2 : Différents faciès des variétés cristallographiques du carbonate de calcium (source Google)

A.II.4.2 Formes hydratées

On distingue le carbonate de calcium amorphe, le carbonate de calcium hexa hydraté et le carbonate de calcium monohydraté [22].

A.II.4.2.1 Carbonate de calcium amorphe

Ce composé est décrit comme la première phase lors de la précipitation du carbonate de calcium à partir de solution fortement saturée en carbonate de calcium. La stabilisation de l'amorphe en milieu aqueux est possible après l'addition dans le milieu réactionnel de réactifs tels que, ceux qui possèdent un groupement phosphate [34].

A.II.4.2.2 Carbonate de calcium hexa hydraté (CCaH)

Se cristallise dans le système monoclinique ou bien milieu naturel ou au laboratoire à une température proche de 0°C. Il se transforme en phase anhydre à la température ambiante [35].

A.II.4.2.3 Carbonate de calcium monohydraté (CCaM) [36, 37]

Le carbonate de calcium monohydraté ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), peut être synthétisé au laboratoire et est aussi rencontré en milieu naturel. Il peut être obtenu par déshydratation des cristaux d'ikaïtes ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),

6H₂O). En milieu naturel, ce composé semble se former de préférence dans les milieux fortement magnésiens.

A.II.5 Germination (nucléation)

La formation d'un germe cristallin suppose la présence, au même instant et en un même lieu de la phase liquide, d'un certain nombre d'ions libres en solution tels que Ca²⁺, CO₃²⁻ dans la configuration qui permet d'amorcer l'empilement ordonné qui constituera le futur cristal. Cette phase commence par l'agglomération de ces ions libres hydratés provoquée par une variation des paramètres physico-chimiques du milieu. La germination se déroule selon deux processus différents, homogène et hétérogène [18].

A.II.5.1 Germination homogène

La germination est dite homogène lorsqu'elle se produit au sein de la solution sursaturée, si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique créent une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal [38]. L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu.

A.II.5.2 Germination hétérogène

Dans le cas où la germination s'effectue sur un corps étranger (substrat, particules étrangères), la germination est dite hétérogène [38]. D'une façon générale, une germination hétérogène est plus facile donc plus rapide qu'une germination homogène. La germination de carbonate de calcium est à prédominance homogène si le produit de solubilité du CaCO₃ amorphe est atteint. Alors que si le produit d'activité ionique (Ca²⁺)(CO₃²⁻) au moment de la germination se stabilise entre le produit de solubilité du CaCO₃, H₂O et celui de l'amorphe, la germination est à prédominance hétérogène.

A.II.6 Paramètres influençant l'entartrage

Il existe quelques paramètres qui contribuent à la précipitation des sels. Ces paramètres sont les suivants [39] :

A.II.6.1 Dureté [39]

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

A.II.6.2 Température

La réaction chimique qui provoque la précipitation du carbonate de calcium est largement favorisée par l'élévation de la température, qui en libérant du gaz carbonique, accélère la précipitation du

tartre. En revanche, les circuits d'eaux chaudes sanitaires représentent un terrain favorable à l'entartrage [15].

A.II.6.3 pH

La vitesse de germination et de croissance cristalline augmente avec l'augmentation du pH de la solution. L'alcalinisation d'une solution peut induire la formation de carbonate de calcium, alors que l'acidification peut entraîner la dissolution de CaCO_3 solide [40].

A.II.6.4 Agitation

Les conditions hydrodynamiques au voisinage de la surface peuvent avoir de grandes conséquences sur la nature du dépôt, sa vitesse de formation et ses qualités d'adhérence. En effet, elles conditionnent le débit de renouvellement des espèces formant le tartre et agissent sur l'épaisseur de la couche limite proche du substrat.

Chapitre A.III : Equilibre calcocarbonique

Parmi les éléments fondamentaux des eaux naturelles, seuls les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont susceptibles de s'associer pour constituer un composé solide, selon la réaction réversible suivante [40,22].



Cet équilibre, dit calcocarbonique, est régi par la loi d'action de masse, qui établit entre les concentrations des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} la relation suivante [43] :

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

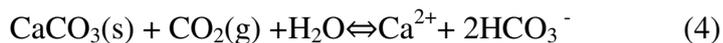
K_s' dépend de la température et de la force ionique de la solution. Elle dépend aussi de la variété cristallographique. Dans les conditions usuelles et à température ordinaire, on adapte souvent la valeur $K_s' = 10^{-8.3}$ si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium. On définit un coefficient β de sursaturation [22,41] :

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

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

$\beta > 1$: L'eau est sursaturée, elle peut déposer du carbonate de calcium.

On dit qu'elle est calcifiante. La solubilité de CaCO_3 augmente lorsque le pH diminue et elle augmente avec la teneur en dioxyde de carbone selon l'équilibre [44,42].



C'est ainsi que l'on explique que la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue quand la température s'élève du fait de dégagement du CO_2 (moins soluble à chaud) [41, 44].

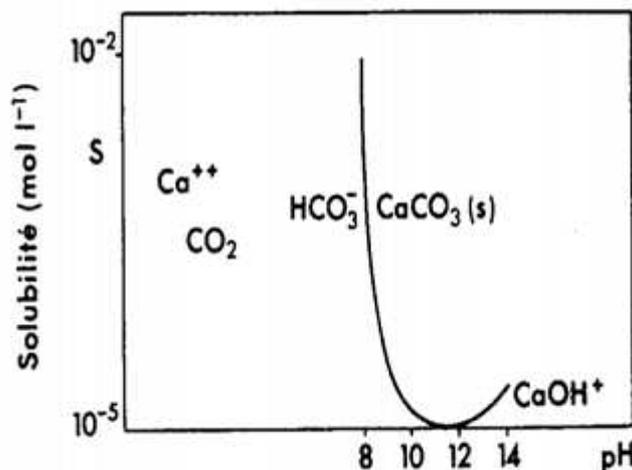


Figure A.III.1 : Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH [43]

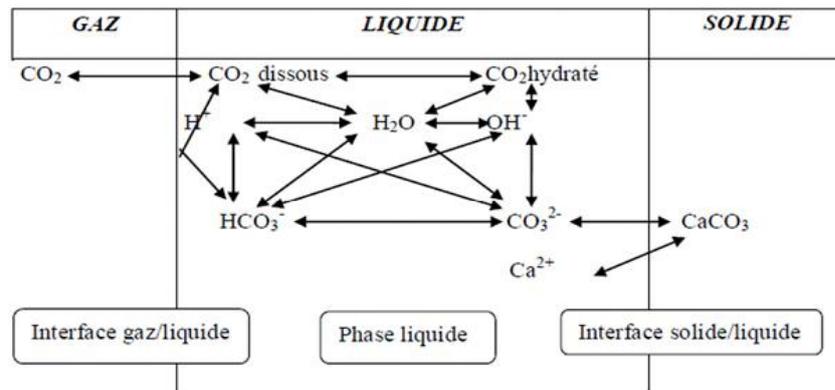


Figure A.III.2 : Interaction entre les trois phases du système $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ [47].

A.III.1 Interface gaz/liquide

On parle d'un équilibre d'adsorption-désorption de CO_2 qui sera décrit par la loi d'Henry suivant cette relation d'équilibre [14, 46].

$$P_{\text{CO}_2} = H \cdot (\text{H}_2\text{CO}_3)$$

Avec :

H : coefficient d'Henry,

P_{CO_2} : pression de CO_2 et

(H_2CO_3) : activité du CO_2 libre.

Pour les eaux naturelles, les pressions partielles de CO_2 varient de $3 \cdot 10^{-4}$ atm (P_{CO_2} atmosphérique), valeur avec laquelle se trouve en équilibre toutes les eaux douces de surface, à des valeurs plus élevées correspondant à la P_{CO_2} d'eau profonde et à la P_{CO_2} rhizosphérique pour les eaux de nappes ou de circulation souterraine ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-1}$ atm) [14, 38, 46].

A.III.2 Phase liquide

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

- La dissolution et l'hydratation du CO_2 [46] :



- La dissociation de l'acide carbonique ainsi obtenu



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

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Avec K_1 et K_2 sont respectivement, les constantes de la 1^{ère} et de la 2^{ème} dissociation de l'acide carboxylique [20].

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

$$K_e = (H_3O^+)(OH^-)$$

K_e : constante d'ionisation de l'eau.

A.III.3 Interface solide/liquide [38]

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

$$(Ca^{2+}).(OH^-)^2 = P$$

$$(Ca^{+2}).(HCO_3^-)^2 = B$$

$$(Ca^{+2}).(CO_3^{-2}) = \pi$$

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

Rupture des équilibres [14,38] :

- La rupture de ces équilibres peut résulter d'un échange de CO_2 entre la phase gazeuse au contact de laquelle cette eau est manipulée.
- D'un changement de température (échauffement) modifiant la valeur des constantes d'équilibre et des solubilités de différentes variétés de $CaCO_3$.
- D'une vaporisation partielle de la phase liquide .
- Ou de l'association de plusieurs de ces causes.

Chapitre A.IV : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant

L'entartrage est un phénomène assez lent à se produire, il tarde avant d'être visible dans les installations industrielles et domestiques. Il est donc important de trouver un moyen pour pouvoir l'étudier en laboratoire en un laps de temps assez court. Cela permet d'étudier le pouvoir entartrant d'une eau, l'efficacité d'un traitement physique ou chimique ou bien encore l'étude de l'influence d'un paramètre sur ce phénomène. Plusieurs méthodes ont été développées durant les 20 dernières années [48]. Ces méthodes sont principalement divisées en trois familles : électrochimiques, chimiques et thermiques.

A.IV.I Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques ont été mises au point en 1985 par Ledion [49]. Elles se basent sur la formation contrôlée d'un dépôt de carbonate de calcium sur une électrode sur une électrode indicatrice et cela par la réduction de l'oxygène dissous dans la solution en hydroxydes selon la réaction suivante :



Le pH près de l'électrode s'élève jusqu'à l'ordre de 12 ce qui conduit à la précipitation du carbonate de calcium suivant cette réaction [50] :



Les méthodes développées sous cette technique sont : la chronoampérométrie, la chronoélectrogravimétrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltampérométrie.

A.IV.I.1 Chronoampérométrie

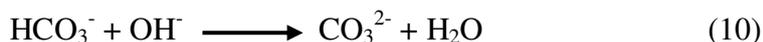
Elle a été imaginé par Ledion et Hui. C'est l'une des premières méthodes mises au point, par la suite plusieurs autres méthodes ont en été dérivées.

A.IV.I.1.1 Principe

Un potentiel suffisamment négatif est imposé à une électrode plongé dans l'eau à étudier. Il peut se produire deux réactions électrochimiques : soit la réaction de réduction de l'oxygène dissous (selon réaction (1)), soit la réduction de l'eau selon la réaction suivante :



Il a été montré que la réaction de réduction de l'oxygène dominer pour un potentiel de -1V/ECS [51]. Des ions (OH^-) sont générés puis entraine la formation du CO_3^{2-} selon la réaction (10) faisant augmenter le pH. Il y'a ainsi précipitation du carbonate de calcium après augmentation du produit (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) [52].



A.IV.I.1.2 Interprétation d'une courbe chronoampérométrique

La courbe est obtenue en traçant l'intensité du courant en fonction du temps (Figure A. IV.1). On obtient une courbe décroissante dont la pente représente la vitesse de recouvrement du métal et dans notre cas la vitesse d'entartrage. La diminution du potentiel est due au recouvrement progressif de l'électrode par le carbonate de calcium ce qui l'isole progressivement. Cette courbe peut servir à déterminer deux paramètres : le temps d'entartrage et l'indice d'entartrage [53].

A.IV.I.1.2.a Temps d'entartrage

Le temps d'entartrage est déduit en traçant une tangente au point d'inflexion. Le temps d'entartrage correspond à l'intersection de la tangente avec l'axe des abscisses et il représente la durée au bout de laquelle l'électrode est totalement recouverte. Plus ce temps est court plus l'eau est entartrante [53].

A.IV.I.1.2.b Indice d'entartrage

Il permet d'estimer le pouvoir d'une eau, il est défini comme suit :

$$I(\text{min}^{-1}) = 1000/t_E(\text{min})$$

L'eau est classée par rapport à l'indice d'entartrage selon ce qui suit :

- Eau extrêmement entartrante : $100 < I < 1000$
- Eau très entartrante : $15 < I < 100$
- Eau moyennement entartrante : $5 < I < 15$
- Eau peu entartrante : $0.5 < I < 5$

Plusieurs paramètres influent sur cet indice (nature de l'électrode, vitesse d'agitation, mode de polissage, température ... etc.), les valeurs de ce dernier doivent être considérées avec précaution.

Il peut tout de même servir à la détermination de l'indice d'efficacité [54] :

$$I_E = \frac{t_E(\text{eau traitée}) - t_E(\text{non traitée})}{t_E(\text{eau traitée}) + t_E(\text{eau non traitée})} \cdot 100$$

Le courant résiduel (I_{Res}) peut aussi apporter des informations liés à la quantité de dépôt (compacité, adhérence), plus le tartre est compacte plus l'isolation est forte ce qui conduit à un courant résiduel faible.

Quand le dépôt est suffisamment compact il bloque la réduction de l'oxygène en OH^- . Cela arrête la croissance du dépôt et l'intensité résiduelle est minimale, le tartre obtenu est bien cristallin. En revanche si le dépôt est poreux, il y'a toujours réduction d'oxygène même si celle-ci reste très faible cela indique que le dépôt croît toujours menant ainsi à une intensité de courant résiduel élevé et une mauvaise cristallisation du tartre déposé [55, 49].

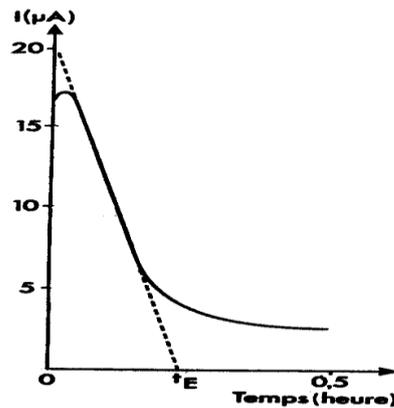


Figure A.IV.1 : Courbe chronoampérométrique à une électrode tournante de platine (Eau de Paris) [51]

A.IV.I.2 Chronoélectrogravimétrie (CEG)

La chronoélectrogravimétrie a d'abord été développée au Japon en milieu électrolytique pour analyse [56], puis développée pour l'électrochimie aux Etats-Unis [57] et finalement adaptée à l'entartrage permettant ainsi de mesurer la masse des dépôts de carbonate de calcium en fonction du temps [58].

Elle résulte du couplage de la méthode de chronoampérométrie avec potentiel contrôlé et la mesure de masse du carbonate de calcium en continu grâce à une microbalance à quartz [8].

A.IV.I.2.1 Principe

L'électrode a un disque en quartz recouvert d'une pellicule d'or et d'une piste électrique elle aussi en or qui assure le contact avec l'oscillateur. Ce dernier vibre principalement de manière transversale [53].

Si le cristal de quartz est excité par une oscillation électronique de même fréquence de résonance, la fréquence de vibration du quartz variera proportionnellement avec la masse du CaCO_3 [59]. La fréquence diminue en présence de dépôt. Si on considère que les forces de cisaillement sont négligeables et que la masse est faible par rapport à celle de la lame en quartz la relation suivante peut être appliquée [60] :

$$\Delta F = -\frac{2F^2}{\rho V} \Delta m, \quad \text{avec :}$$

F : fréquence de la vibration du quartz en absence de dépôt

V : vitesse de l'onde traversant perpendiculairement la lame de quartz

ρ : densité du quartz

Δm : masse du CaCO_3

A.IV.I.2.2 Interprétation de la courbe CEG

Ce type de courbes est divisé en trois parties :

La première partie (I) : la masse du tartre augmente très lentement, c'est la phase de germination des premiers cristaux [53].

La deuxième partie(II) : la phase de croissance des cristaux ou ils grossissent jusqu'à atteindre une dimension du même ordre que l'épaisseur de la couche de diffusion ou existe de gradient de pH [8]. Ici la masse croit de manière linéaire en fonction du temps.

La troisième partie (III) : la surface de l'électrode est entièrement recouverte de tartre si il est suffisamment compact, la masse augmente très lentement ce qui donne un palier horizontal ou très légèrement incliné [53].

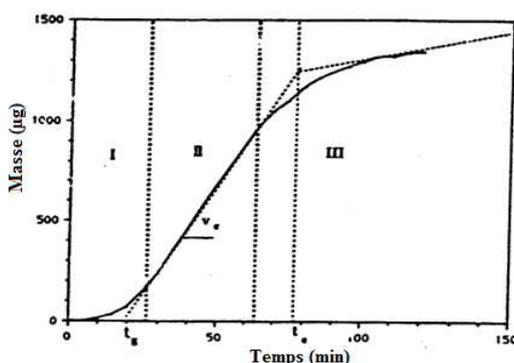


Figure A.IV.2 : Courbe chronoélectrogravimétrie type : variation en fonction du temps de la masse de carbonate de calcium déposée sur l'électrode d'or [53]

De la courbe on peut accéder aux informations suivantes [53] :

- Le temps de germination : cela en traçant l'intersection de la partie linéaire avec l'axe des abscisses (t_g).
- La vitesse d'entartrage v_e ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) : représente la pente de la partie linéaire.
- Le temps d'entartrage t_e (s) : déterminer par l'intersection de la pente linéaire et du palier.

A.IV.I.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

C'est une méthode non stationnaire qui on renseigne sur les étapes élémentaires du processus. Elle se base sur le fait d'appliquer un signal électrique alternatif de faible amplitude sur l'électrode et l'enregistrement de la réponse du signal. Les phénomènes rapides seront sollicités par de hautes fréquences, quant aux phénomènes lents ils demandent de basses fréquences. Une tension sinusoïdale $\Delta E(t)$ est superposée à une tension continue de polarisation E_0 , le ΔE doit être suffisamment faible pour ne pas modifier le système [53].

A.IV.II Méthodes chimiques

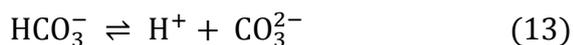
Généralement utiliser pour éliminer tout risque d'entartrage, elles permettent de suivre l'étape de germination du carbonate de calcium, comme il est possible d'étudier l'influence des sels étrangers sur le comportement thermodynamique, la cinétique (temps de germination) de la formation des germes et la nature du premier précurseur permettant de déclencher la précipitation [30].

Baser sur la précipitation par dégazage du CO₂ dissous dans la solution. Les méthodes aboutissent à un entartrage plus proche du naturel suite au dégazage atmosphérique [53].

On peut citer les méthodes suivantes : le pH critique, le dégazage contrôlé du CO₂ (méthode LCGE), méthode d'évaporation, la précipitation contrôlée, l'entartrage sur polymère, test continu sur tube et double décomposition.

A.IV.II.1 Méthode du pH critique

Cette méthode a été proposée par Feitler [61], se basant sur l'existence d'un pH critique au-dessus duquel l'entartrage a lieu. Quand le pH réel de la solution dépasse le pH critique, un précipité se forme dans la solution. Les réactions suivantes sont impliquées dans la formation du tartre :



L'ajout à l'eau permet de neutraliser les H⁺ grâce au OH⁻ (suivant la réaction (11)), comme il élimine les H⁺ des réactions (12) et (13) les faisant se déplacer dans le sens direct générant ainsi des CO₃²⁻ libres. A mesure que le NaOH est ajouté le pH augmente et les CO₃²⁻ continue à se libérer jusqu'à ce qu'il y en ait suffisamment pour que le carbonate de calcium puisse se précipiter. Une fois précipité, l'équilibre de la réaction (13) est perturbé. Afin de le rétablir, la réaction se déplace vers la formation de CO₃²⁻ et en même temps de H⁺ supplémentaires. Les H⁺ font baisser le pH au fur et à mesure que la soude est ajoutée.

Le pH critique est déterminé en traçant le pH résultant de lors de l'ajout du NaOH (Figure A.IV.3). Il représente le point sur l'extension de la courbe juste au-dessus de la première baisse de la courbe du pH [48].

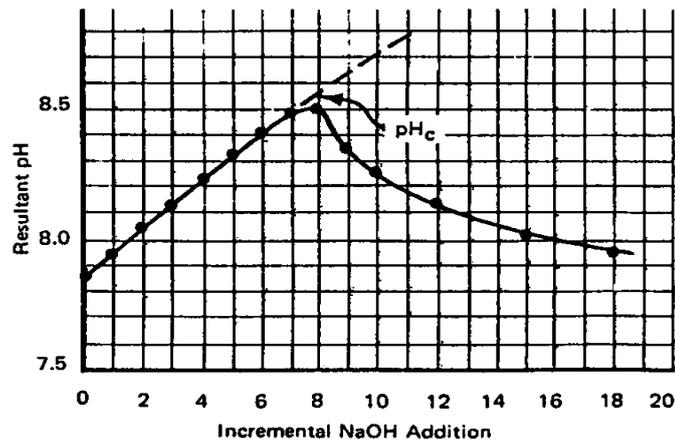


Figure A.IV.3 : variation du pH en fonction de l'addition de NaOH [61]

A.IV.II.2 Méthode du dégazage contrôlé du CO₂ (LCGE)

Mise au point par Roques et ses collaborateurs [62, 63] dans le Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement (LCGE). La précipitation du carbonate de calcium est dû au dégazage (l'équilibre calcocarbonique est déplacé dans le sens de formation du CaCO₃ de l'eau étudiée par un gaz de travail, généralement de l'air atmosphérique. La description complète de la cinétique de précipitation et cela en relevant les valeurs du pH et la concentration à la cour du temps [64]. Le gaz de stripping est remplacé par un mélange air-CO₂ où la pression du CO₂ est inférieure à celle de pression d'équilibre du CO₂ (P_{CO₂}) de la solution calcocarboniquement pure. La sursaturation conduit à la nucléation et à la précipitation du CaCO₃. L'amplitude de sursaturation est ajustée en fonction de la concentration initiale de la solution [48].

A.IV.II.3 Méthode d'évaporation

Elle se base sur l'évaluation du nombre de cristaux (N) se trouvant dans un échantillon d'eau sursaturée [65]. L'échantillon est concentré dans un évaporateur rotatif avec une pression de vide de 25 mbar, l'eau est recueillie dans un bécher en verre fermé puis placé dans une étuve à 20 °C pour une période de 24 h, l'échantillon est filtré et subit les analyses suivantes :

- Une analyse chimique où la masse du précipité de carbonate de calcium est déterminée.
- Une analyse morphologique où les caractéristiques moyennes des cristaux sont déterminées (diamètres, forme, ... etc.).

Il est possible de calculer le nombre de cristaux comme suit :

$$N = \frac{M}{4r^3\rho Q_a/3}$$

N : le nombre de cristaux présents par mole de Ca^{2+}

M : la masse du précipité (g)

Q_a : la quantité de CaCO_3 contenue dans l'échantillon avant concentration

r : le rayon moyen des particules (cm)

ρ : La masse volumique de la variété cristalline présente dans l'échantillon (g/cm^3)

Lorsque les échantillons d'eau traitée et non traitée sont comparés, le test indique si le dispositif a entraîné ou non une modification de la cristallogenèse du CaCO_3 . Quantitativement, l'effet du dispositif est déterminé comme suit :

$E = [(N_t/N_n) - 1] \times 100$, Où :

N_t : le nombre de cristaux présents dans un échantillon d'eau traitée

N_n : le nombre de cristaux présents dans un échantillon d'eau non traitée

Le dispositif a un effet positif s'il augmente la formation de cristaux dans le liquide, c'est-à-dire si N_t est supérieur à N_n [48].

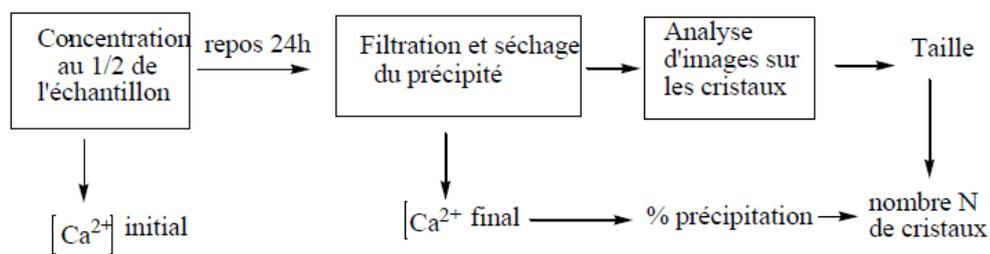


Figure A.IV.4 : Test de la potentialité d'entartrage par la méthode par évaporation [53].

A.IV.II.4 Méthode de précipitation contrôlée (PCR)

Proposé par Ledion et al, elle consiste à dégager le CO_2 de l'eau à étudier par une agitation modérée avec un agitateur magnétique. Dans cette méthode la nucléation et la croissance du CaCO_3 se fait de façon similaire à l'entartrage naturel. La capacité d'entartrage de l'eau est caractérisée par la mesure du pH et de la résistivité en fonction du temps. Des essais parallèles sont effectués sur les échantillons prélevés en même temps pour pouvoir tenir compte des variations inévitables (température, pCO_2 ,...). Cette méthode est très sensible, elle a été utilisée pour évaluer l'efficacité d'un traitement magnétique de l'eau résiduel d'un traitement électrique après dix semaines de stockage de l'eau traitée [66].

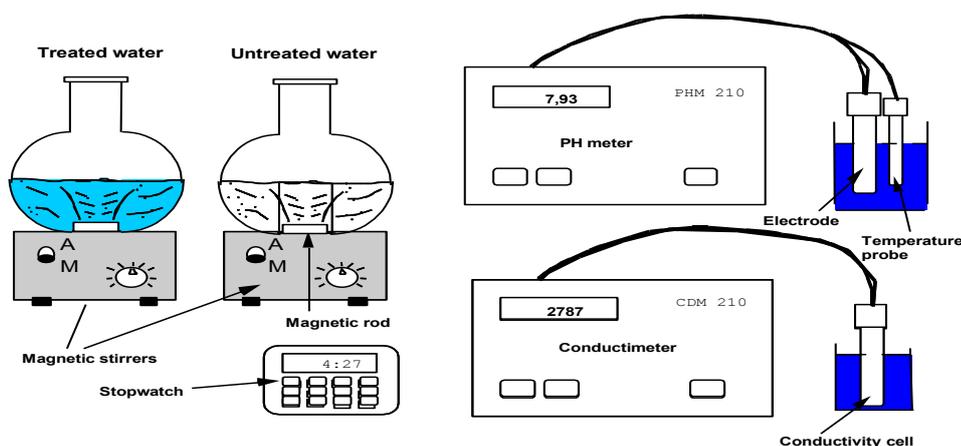


Figure A.IV.5 : Montage expérimental de la méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR) [66]

A.IV.II.5 Méthode d'entartrage sur polymère

En suivant la même procédure de dégazage du CO_2 , cette méthode de gravimétrie appelée « test de mise à l'échelle des polymères ». Elle se base sur le fait de piéger les noyaux de CaCO_3 de manière électrostatique par une paroi isolante en polyéthylène. L'échantillon (tube en polyéthylène) est immergé dans un béccher en acier inoxydable austénitique contenant l'eau d'essai qui est dégagé par agitation magnétique. L'échantillon d'essai et de référence sont nettoyées avant utilisation puis peser sur une balance d'une précision d'un dixième de milligramme. Après essai, les échantillons sont retirés des couvercles des bécchers, séchés puis stabilisé dans la salle de la balance puis peser. Le gain de poids dû au dépôt est déterminé en tenant compte de la variation de poids de l'échantillon de référence [67].

A.IV.II.6 Méthode du test en continu sur tube

Dans le but de simuler la procédure de mise à l'échelle réelle dans les circuits d'eau chaude un système d'essai appelé « banc d'essai continu » a été conçu (Figure A.I.V.6). Il a été conçu pour que l'eau commence à se précipiter doucement, ce qui permet de réaliser des essais conduisant à la mise à l'échelle de matériaux. Les tubes sont montés en série avec des joints en plastiques, leurs position sont modifiés régulièrement par permutation circulaire afin de compenser la variation de concentration en Cu^{2+} possible qui peuvent apporter des modifications du potentiel entartrant. Le débit de sortie est maintenu à environ 35 l/h. les expériences durent 30 jours avec 8 h d'exploitation par jour pour éviter une nucléation indésirable par évaporation d'eau dans les échantillons, ils sont donc retirer après chaque période [48].

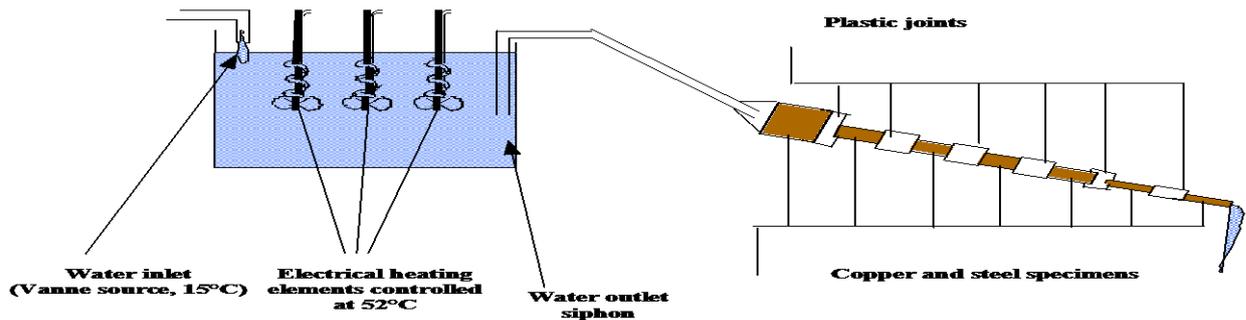


Figure A.IV.6 : Principe du test en continu sur tubes [48].

A.IV.II.7 Double décomposition

Cette méthode repose sur l'évolution spontanée d'une solution sursaturée par double décomposition. Pour cela une solution de CaCl_2 est mélangé à une de Na_2CO_3 (ou Na_2CO_3 et NaHCO_3), on obtient une solution composé d'ions de calcium, bicarbonate mais aussi sodium et chlore en teneurs très élevé. Elle peut renseigner sur le mécanisme de croissance du carbonate de calcium ainsi que sur l'influence des additifs sur ce dernier [30].

A.IV.III Méthode thermique

En situation réelle les dépôts de tartre sont formés par effet thermique. Le chauffage de l'eau diminue la solubilité du CO_2 causant l'augmentation du pH et finalement conduit à la précipitation du CaCO_3 [48].

Duffau a développé un détecteur de tartre qui a été commercialisé [68]. Basé sur la mesure de la température de la paroi d'un tube dans lequel circule l'eau d'essai ce dernier étant chauffé par une résistance électrique entourée à l'extérieur. Quand le dépôt se forme sur les parois le transfert de chaleur vers l'eau ralenti causant une augmentation de la température. Cette variation est mesurée avec un thermocouple. L'inconvénient de ce dispositif est l'utilisation de grandes quantités d'eau.

Une autre méthode a été mise au avec un capteur thermique et la technique d'impédance électrochimique [69,70] ils ont abouti à un dispositif identique à celui de la chronoampérométrie sauf que l'électrode à disque en fer est insérée par le fond de la cellule à jet submergé (SIG) et qu'une sonde de température miniaturisée est située près de la surface active de l'électrode.

Chapitre A.V : Inhibition du tartre

La formation de tartre qui généralement se dépose sur les parois ou surface en contact avec l'eau cause des problèmes aussi bien au niveau industriel qu'au niveau domestique. Ce dernier entraîne des pertes économiques, des dysfonctionnement des installations qui vont des conduites et chaudières industrielles au chauffe-bain ou robinetterie à la maison. Face à ce phénomène plusieurs procédés ont été mis en place et ils peuvent être divisés en deux catégories : physique et chimique.

A.V.1 Traitements physiques

Les procédés physiques se basent sur les grandeurs physiques (électrostatique, électromagnétique, magnétique, ...etc.). Il ne cause aucun changement dans la composition de l'eau [71]. Les propriétés physico-chimiques de l'eau reste inchangées (pH, dureté, résistivité,... etc.) de même pour sa potabilité. Les traitements physiques n'ont aucune influence sur l'environnement, consomme peu d'énergie, ne demande pas trop d'entretien et généralement peu coûteux. Néanmoins leurs mode de fonctionnement reste flou ce qui restreint le développement de ces derniers [72].

A.V.1.1 Traitement magnétique

L'eau passe par une succession d'aimant. Ce traitement a pour but d'empêcher l'accumulation des dépôts de tartre sur les parois. Des études ont montrées que cette méthode favorise la précipitation homogène et elle cause aussi l'augmentation du pH et la vitesse d'écoulement [73, 74]. Une autre étude a montré que le traitement magnétique aurait un effet sur la vitesse de croissance des faces externes des cristaux, cela cause des modifications morphologiques conduisant à une prépondérance de l'aragonite [75].

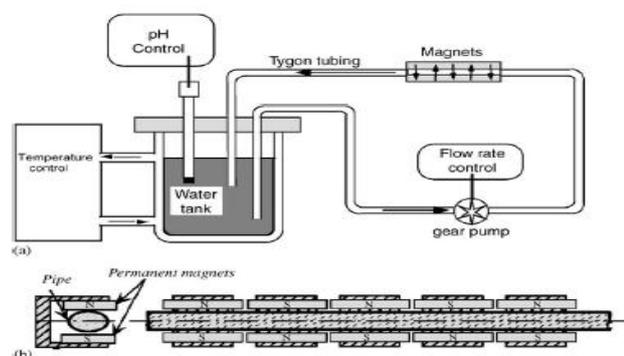


Figure A.V.1 : Schéma de l'installation pour le traitement magnétique de l'eau en circulation. (a) mise en place et (b) disposition des aimants permanents [73].

A.V.1.2 Traitement électromagnétique

L'eau à traiter passe dans une conduite autour de laquelle une antenne est bobinée. Des ondes électromagnétiques de fréquences moyennes (KHz) génèrent un champ magnétique et cela conduit à la génération de germes de carbonate de calcium de grande taille rendant l'eau moins incrustante [75]. Ce procédé favorise la cristallisation sous forme d'aragonite diminuant la force d'accrochage [76].

A.V.1.3 Traitement électrolytique

Cette méthode consiste à créer un champ électrique entre deux électrodes immergées dans l'eau. Il a été constaté que le procédé électrolytique génère des noyaux de CaCO_3 dans l'eau favorisant ainsi l'entartrage homogène et ce dernier est plus efficace que le traitement magnétique [77].

A.V.1.4 Traitement électrostatique

Le traitement électrostatique est apparu suite au développement technologique qui cherche à régler le problème avec le moins de coûts possible et à moindre risque [78]. Un champ statique est distribué dans les systèmes industriels. Il élimine le tartre préexistant et empêche son dépôt sur les parois. Elle a pour avantages : sa faible consommation d'énergie, travail en continu et ne nuit pas à l'environnement [76].

A.V.1.5 Traitement ultrasonique

Il n'y a pas eu beaucoup de travaux réalisés on peut citer : Lefrançois et Ravorini en 1990 [79], Eliassen et al. en 1958 [80], Leroy en 1987 [82]. Les bases scientifiques ainsi que leurs principes de fonctionnement restent ambigus et aucune théorie n'est à découler [53].

A.V.2 Traitements chimiques

Les traitements chimiques sont couramment utilisés. Dans ces traitements, on agit soit sur la germination soit sur l'évolution de la germination.

La germination peut être évitée et cela en empêchant le produit $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ de dépasser le produit de solubilité K_s de la réaction, on peut aboutir à ce résultat de quatre manières : vaccination acide, adoucissement, décarbonatation à la chaux et séquestration [83].

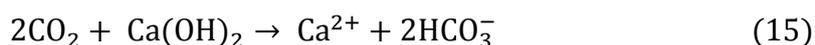
A.V.2.1 Décarbonatation

La chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est le réactif alcalin le plus utilisé et cela pour des raisons économiques.

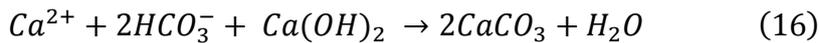
Le carbonate de calcium peut être précipité soit par réduction de la dureté carbonatée ici on parle de décarbonatation à la chaux ou par réduction des deux duretés carbonatée et non carbonatée ici on utilise la décarbonatation avec chaux et soude [84]

Les réactions suivantes sont causées par la décarbonatation [64] :

- Le CO_2 agressif vis-à-vis du calcaire est neutralisé comme suit :



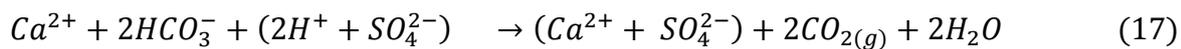
- Le carbonate de calcium est précipité comme suit :



A.V.2.2 Vaccination acide

La vaccination acide diminue la valeur du coefficient de sursaturation β de l'équilibre calcocarbonique principalement en abaissant le pH et le titre alcalimétrique complet (TAC) [76]. Elle consiste à transformer l'hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone, cela en ajoutant un acide fort à l'eau que l'on souhaite traiter, généralement de l'acide sulfurique [85]. Quand l'acide sulfurique est ajouté l'équilibre HCO_3^-/CO_2 est déplacé vers la formation du CO_2 selon la réaction

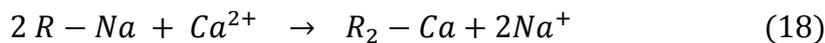
suivante :



Le risque de déposition du sulfate de calcium est minime car sa solubilité est très élevée par rapport à celle du $CaCO_3$. Ce traitement augmente la salinité, comme il peut conduire à la corrosion si on l'utilise à long terme [53].

A.V.2.3 Adoucissement

C'est un procédé de traitement qui diminue la dureté de l'eau par échange d'ions, l'eau passe sur une résine cationiques chargée d'ions de sodium (Na^+) qui échange ses ions par des ions de calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) selon :



Une fois que la résine est sursaturé la régénération est réaliser avec du chlorure de sodium ($NaCl$) sous forme de pastille. Les ions Na^+ se fixent sur la résine et les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont éliminés sous forme de chlorure de calcium et de chlorure de magnésium [64].

A.V.2.4 Séquestration

La séquestration ou complexation consiste à ajouter des ions ayant des propriétés complexantes, une fois ajouté ils forment des complexes très stables [64]. Les complexes formés ont un rôle préventif vis-à-vis du tartre.

Cette méthode a été élaborée par Dominguez, basé sur la formation de molécules avec des cations métalliques (Fe^{2+} , Fe^{3+} , ... etc.) mais aussi Ca^{2+} et Mg^{2+} leurs stabilité vient de l'effet chélate et ainsi elle empêche la précipitation du carbonate de calcium [86].

La famille des acides polyaminocarboxyliques contient la quasi-totalité des complexant en cite : l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA), l'acide nitriotriacétique (NTA) [64]. Ce type de traitement est rarement utilisé pour des raisons économique car la complexation demande de grande quantités mais aussi par le fait de sa toxicité vis-à-vis de l'environnement [77].

A.V.3 Inhibiteurs de tartre

Les inhibiteurs de tartre sont des produits chimiques qui ont la capacité de ralentir ou de réduire la formation des cristaux de carbonate de calcium, leur ajout à l'eau les rend plus efficace [87]. Les premiers travaux effectués datent des années 60 et cela sur des polymères naturels [88].

Les inhibiteurs doivent posséder un certain nombre de propriétés essentielles. Ils doivent donc être stables dans le domaine de température auquel ils sont destinés. Être efficace pour des teneurs très faibles (quelques ppm). Mais surtout être peu onéreux et rentable par rapport aux économies réalisées par rapport à cette méthode [89].

A.V.3.1 Mode d'action

Bien que l'efficacité des inhibiteurs soit certaine, leur mode d'action cependant ne reste pas très clair. Pour cela plusieurs modes ont été envisagés : ils peuvent agir sur la germination en la retardant, limiter la vitesse de croissance des cristaux, favoriser la germination homogène par rapport à la germination hétérogène ou bien déformer les cristaux les rendant friable et les empêchant d'adhérer aux parois [89, 90].

Les inhibiteurs ont un mode de fonctionnement différent de celui de la complexation, du fait que les inhibiteurs agissent à une concentration inférieure à 1/1000 de celle du calcium alors que la complexation a besoin d'une quantité stœchiométrique [91].

A.V.3.1.a Inhibition de la nucléation (germination)

La stabilité thermodynamique des nucléons est modifiée en cristallisation homogène. Les inhibiteurs s'adsorbent ce qui cause la dissolution des cristaux. Le temps de germination t_g augmente avec la concentration d'inhibiteur, cependant il existe une concentration pour laquelle l'augmentation de t_g devient insignifiante.

Il y a deux manières possibles d'agir : soit par modification du rayon critique (germination homogène), soit en s'adsorbant sur les surfaces des sites de nucléation hétérogène [92].

A.V.3.1.b Inhibition de la croissance des cristaux

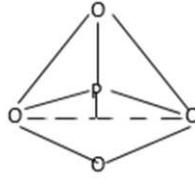
La croissance des cristaux est bloquée, cela par le fait que les molécules d'inhibiteurs s'adsorbent de manière irréversible sur les sites de croissance actifs ce qui entraîne leur blocage [93]. Il peut y avoir plusieurs effets : la diminution de la vitesse de croissance maximum V_0 , élever le faciès des cristaux ou diminuer l'adhérence des cristaux formés sur les surfaces [92].

A.V.3.2 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs usuels sont généralement dérivés de trois grandes familles chimiques : les polyphosphates, les organophosphates, et les polyélectrolytes. Comme ils peuvent être classés soit en inhibiteurs inorganiques (hexamétaphosphate de sodium, polyphosphates de sodium) ou organiques (esters de phosphate et phosphonates) [87].

A.V.3.2.1 Phosphate inorganique

Le phosphore en s'associant à quatre atomes d'oxygène forme un tétraèdre [81].



Ce sont les premiers inhibiteurs utilisés à l'échelle industrielle. Ils ont permis de mettre en évidence l'effet de seuil, dans une étude il a été remarqué qu'une quantité de 10 ppm était suffisante pour inhiber la précipitation dans une solution sursaturée en carbonate de calcium [94].

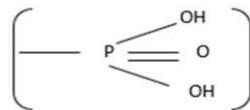
L'association de plusieurs atomes donne une gamme de produits les plus intéressants sont [64] :

- Les mono phosphates (orthophosphate) : Na_3PO_4 , Na_2HPO_4
- Les polyphosphates, des regroupements linéaires de tétraèdres PO_4^{3-} : $\text{Na}_4\text{P}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.
- Les cyclo phosphates (méthaphosphates) : composé de motifs cyclique de PO_4^{3-} : $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $(\text{NaPO}_3)_n$.

Certains considèrent que ce type d'inhibiteurs s'adsorbent de manière superficielle sur la calcite [95, 96]. Alors que d'autre précisent que les PO_4^{3-} substituent les CO_3^{2-} ce qui bloque la croissance des cristaux [97,98]. cependant ils pensent que les poly phosphates inorganiques s'hydrolyse rapidement en ions orthophosphate nocifs pour l'environnement [77, 90].

A.V.3.2.2 Polyphosphonates

Les polyphosphonates possèdent tous un ou plusieurs groupements d'acide phosphorique H_2PO_3^-



Associer à un radical organique grâce à une liaison $\text{>N-CH}_2\text{-}$

Ils ont une moindre sensibilité à l'hydrolyse et peuvent être efficace jusqu'à 80°C [28]. Il a aussi été observé qu'il agissait sur la germination en changeant la morphologie des cristaux [99].

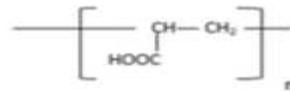
Les phosphonates sont stables chimiquement, possèdent une bonne résistance à la température élevée de l'eau et avec une haute alcalinité [100].

On peut citer [53] : L'acide amino-tri-méthylènéphosphonique (ATMP), L'acide éthylènediamine-tétracritique, l'éthylène diamine-tétre-méthylènéphosphonique (EDTMP)

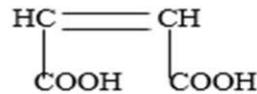
A.V.3.2.3 Polycarboxylates

Les polycarboxylates sont des polymères organiques linéaires possédant un grand nombre de groupement carboxyliques, obtenu par polymérisation de l'acide acrylique ($\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$)

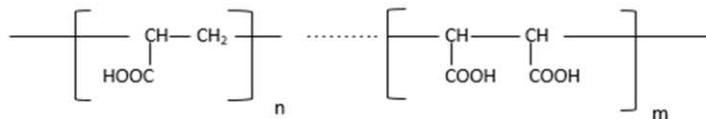
Donnant un homopolymère dont la structure est :



Puis la copolymérisation de l'acide acrylique et de l'acide maléique de structure :



On aboutit au polymère suivant :



Ils sont efficace pour une valeur de $(n+m) \geq 20$ ce qui correspond à une masse moléculaire de 2 kg/mol, tout comme ils sont insensible à la température [101].

Il a été montré par modélisation moléculaire que le polyacrylate s'adsorbe sur les cristaux de carbonate de calcium grâce à leurs groupement fonctionnel chargé négativement bloquant ainsi la croissance de ces derniers [102]. Les polycarboxylates ont aussi une influence sur la structure cristalline, la taille et la morphologie des particules de CaCO_3 en réduisant leurs tailles [103].

A.V.3.3 Autres types d'inhibiteurs

A.V.3.3.1 Inhibiteurs polymériques

Les polymères empêchent la précipitation pour des doses bien inférieures à la valeur stœchiométrique nécessaire à la séquestration, ils agissent sur la période de formation du tartre (germination, croissance) [104]. Les dépôts de tartres sont généralement formés de cristaux avec une charge de surface qui dépend du pH. Les additifs chimiques agissent grâce à l'ionisation de leurs groupements fonctionnels changeant la distribution des charges électriques sur la surface des particules suspendus [104]. Possédant un pouvoir inhibiteur élevé au début du temps de séjours mais diminue progressivement. Il a été suggéré qu'il inhibe la germination. Qu'il retarde la croissance mais ne la bloquait pas, il devient donc moins efficace avec le temps car il est consommé dans le réseau cristallin [92].

A.V.3.3.2 Amines grasses filmantes

Les amines filmantes forment une couche mono moléculaire (chaines assez longues) agissant comme barrières. La partie hydrophobe s'encre sur la surface métallique à protéger par biais du site actif de l'amine. Si l'amine est en excès, il peut y avoir formation d'une deuxième couche avec des liaisons faibles avec la molécule ou en micelle à cause de l'effet tensioactif cationique de ces

molécules [89]. Les amines modifient l'énergie de surface du métal ce qui peut réduire la germination du carbonate de calcium [28].

A.V.3.3.3 Inhibition du tartre par l'argile

L'argile est généralement composée de silicates d'aluminium plus ou moins hydraté. Il y'a trois grandes familles : les kaolinites, les illites et les smectites. C'est l'une des matières premières les plus utilisées pour l'inhibition du tartre grâce à son abondance dans la nature et sa qualité d'absorption à cause de sa structure fibreuse, sa surface importante qu'elle développe. La présence des charges électriques sur surface et l'échangeabilité des cations compensateurs, sont les éléments responsables de l'hydratation, du gonflement de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophile, leur efficacité reste relative [105].

A.V.4 Inhibiteurs verts

A la fin des années 80 à 90, la chimie verte a émergé et a conduit au développement de plusieurs inhibiteurs non phosphatés respectueux de l'environnement et biodégradables deviennent la direction principale de la recherche dans le traitement des eaux [106].

Les polymères biodégradables sont éliminés par l'environnement bioactif par action enzymatique des micro-organismes tels que les bactéries champignons ou encore algues [107]. Comme ils peuvent être éliminés par des procédés non enzymatiques (hydrolyse chimique) ou ils sont convertis en CO₂, eau, méthane, biomasse et autres substances naturelles par biodégradation, ils sont aussi éliminés par des procédés biologiques [87].

Les inhibiteurs dit verts doivent répondre à des exigences : une excellente inhibition du tartre, une faible toxicité vis à vis des organismes aquatiques et humains, avoir une biodégradabilité élevée, un faible impact sur la qualité des eaux et un bon rapport qualité/ prix. Le stockage et l'utilisation à long terme sont limités par la biodégradabilité et cela à cause de micro-organismes. La dégradation peut être empêchée par ajout de biocides et d'agents stabilisants et cela peut rendre certains extraits plus efficaces [108].

Les inhibiteurs peuvent être de plusieurs natures : dérivés de la pétrochimie, molécules organiques naturelles ou encore extraits de plantes.

A.V.4.1 Inhibiteurs dérivés de la pétrochimie

Ces inhibiteurs sont synthétisés à partir de composés issus du pétrole.

A.V.4.1.1 Inhibition avec carboxyméthyluline

La carboxyméthyluline (CMI) est un poly-carboxylate à base de polysaccharide biodégradable et non toxique, obtenu à partir de l'inuline par synthèse chimique. Elle a un effet significatif sur l'inhibition du tartre de par son groupement d'acide carboxylique [109]. Verraest et al. ont étudié l'effet du CMI (de 0,1 à 200 mg/l) sur la cristallisation du CaCO₃. Ils ont conclu que le CMI est un

bon inhibiteur qui agit par modification de la morphologie du cristal. Ils ont aussi démontré qu'il agissait sur la cinétique de germination à une composition fixe et à la constante de sursaturation. Ils ont aussi suggéré qu'avec un grand degré de saturation et de polymérisation, il était le plus efficace. A une température de 25°C et à pH=8, l'inhibition a atteint 95% obtenue à l'aide d'un inhibiteur CMI-25 avec une concentration de $1,5 \cdot 10^{-9}$ mol/l. Ils ont conclu que plus le nombre de groupement chargé négativement est élevé, plus l'inhibition est meilleure, ce qui est cohérent avec les résultats précédents [110].

A.V.4.1.2 Inhibition par le polyaspartate [111]

Le polyaspartate est un polypeptide dérivé de l'acide aspartique, une amine naturellement présente dans les protéines, Il existe plusieurs méthodes pour l'obtenir soit par condensation thermique soit la polymérisation catalysée ou bien par la polymérisation thermique de l'acide maléique et l'hydroxyde d'ammonium. Ces trois réactions nous donnent un composant intermédiaire qui est le polysuccinimide qui va se transformer par la suite en polyaspartate par un alcalin hydrolysé. La variation de la structure chimique et les caractéristiques du polyaspartate dépendent de la méthode de son obtention. Le polyaspartate est très biodégradable cela dépend de la méthode de synthèse et aussi de la linéarité de la chaîne polymérique. Ce composant est l'un des inhibiteurs de la précipitation du carbonate de calcium. La masse moléculaire optimale pour l'inhibition de CaCO_3 est de 2 à 4 kg/mol. Il agit à des concentrations très supérieures à la stœchiométrie.

A.V.4.1.3 Inhibition par l'acide polyepoxysuccinique (PESA) [106]

Le PESA est un inhibiteur vert biodégradable et sa structure ne contient ni phosphore ni azote. La valeur de n est comprise entre 2 et 50, M peut être un ion H^+ ou des cations solubles dans l'eau, tels que Na^+ , K^+ , etc.

Le PESA possède une grande résistance contre l'alcalinité et une bonne performance inhibitrice. En le combinant avec l'atome d'oxygène, il devient plus efficace que les inhibiteurs organiques tels que le polyacrylate de sodium, l'acide polymaléique ou l'acide tartrique. Il présente une bonne solubilité thermique et une forte chélation de Ca^{2+} .

Il est utilisé dans plusieurs applications, tels que le dessalement d'eau de mer et la séparation membranaire.

A.V.4.1.4 Inhibition par les polyacrylates [112]

Il a été constaté pour tous les pH et les températures de l'expérience, l'efficacité de l'inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration de polymère. Pour un dosage de 30 ppm l'efficacité atteint le maximum 100% pour les trois températures et les 3 pH considérés.

Khalil [8,113] a testé un polyacrylate commercial, et a remarqué que l'entartrage est d'autant plus faible que la concentration en inhibiteur croît : pour 6 mg/l de polyacrylate le tartre est nulle. Il n'agit pas par effet complexant comme le cas des phosphonates.

Une étude, réalisée en utilisant la modélisation moléculaire, a montré que le polyacrylate s'adsorbe sur les cristaux de CaCO_3 par leur groupement fonctionnel chargé négativement. L'additif adsorbé empêche la croissance des cristaux [114].

A.V.4.2 Molécules organiques naturelles comme inhibiteurs

Plusieurs recherches ont été réalisées sur ce genre de molécules du fait qu'elles soient acceptables du point de vue environnemental comparées aux inhibiteurs classiques. Dans ce qui suit, nous nous intéressons à quelques travaux relatifs à ces molécules.

A.V.4.2.1 Acide citrique

L'acide citrique (Figure A.V.5) à une concentration de 13 mg/l se révèle être un bon inhibiteur avec une concentration totale de 800 mg/l de calcium. La croissance est inhibée grâce à l'adsorption de cet acide sur la surface du CaCO_3 . Une étude réalisée sur plusieurs acides carboxyliques (acide humique, acide maléique, acide tartrique...) a avancé que la conformation de l'acide carboxylique avait un rôle dans l'inhibition [115].

Reddy et al. ont montré qu'avec une composition constante d'acide citrique (10 mg/l, à 25 °C et à pH =8,55) la vitesse de croissance de la calcite diminue légèrement pour une concentration de Ca^{2+} de 76 mg/l. Cela est dû au fait que l'acide citrique soit linéaire alors il a suggéré que travailler avec des acides cycliques serait plus intéressant [116]. Les mêmes résultats en été constatés pour d'autres composés comme l'acide glutamique [117] ou la leucine [118].

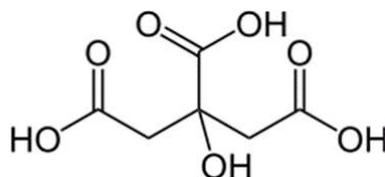


Figure A.V.5 : structure chimique de l'acide citrique

A.V.4.2.2 Mdm2 riche en cystéine

La Mdm2 est une substance physiologique (peptide) qui bouge librement dans la circulation sanguine ainsi que dans tous les tissus et vertèbres. Cette étude réalisée à 25 °C et à pH = 8,5 a été montrée que l'inhibition avait un rendement allant de 22 à 58 % en sa présence avec une concentration totale de calcium ente 80 et 120 mg/l. Il a été suggéré que les sites actifs de croissance du CaCO_3 ont été bloqués par adsorption des peptides. Les fragments de cette peptide

interagissent avec le CaCO_3 , soit avec le groupement carboxylique soit en créant des liaisons hydrogène [119].

A.V.4.2.3 Utilisation de vitamine comme inhibiteur

RS1600 est un mélange de deux vitamines Thiamine 50% (B1) et pyridoxine 50% (B6). Une étude a montré qu'il pouvait retarder la cinétique de germination avec la nucléation d'un temps équivalent à 72 minutes en présence de 160 mg/l de Ca^{2+} avec la méthode de dégazage de CO_2 . De plus, ce dégazage se fait par barbotage de nitrogène a montré qu'il faut augmenter la teneur de l'inhibiteur pour inhiber la germination des cristaux. Ce mélange est considéré comme inhibiteur vert destiné au traitement des eaux potable [120].

A.V.4.2.4 Utilisation des molécules de xanthane (XC)

La cristallisation du CaCO_3 a été étudiée dans une solution de pH=9 avec les concentrations initiale de Ca^{2+} et CO_3^{2-} respectives de 2664 mg/l et 2544 mg/l avec des concentration de XC allant de 100 à 1000 mg/l . Dans les conditions de travail précédentes, il a été montré que les particules de CaCO_3 été des cristaux de calcite qui s'empilent les uns sur les autres en présence de cet inhibiteur. Le degré d'empilage diminue avec l'augmentation de la concentration de (XC). Les chercheurs ont suggéré que le groupement carboxylique du XC dispersait les particules de carbonate de calcium les empêchant ainsi de s'agréger [121].

A.V.4.3 Utilisation d'extraits de plantes comme inhibiteurs de tartre

Les extraits de plantes qui contiennent plusieurs familles de composés organiques naturelles (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins ...), étant écologiques, disponibles dans la nature, obtenues par des procédés simples et peu coûteux, peuvent avoir des propriétés inhibitrices de tartre. Les extraits de plantes en tant qu'inhibiteurs sont devenus une matière de recherche.

- **Chanvre (Cannabis Sativa L) [122]** : le chanvre séchée est contient des celluloses, des hémicelluloses, des pectines et de la lignine, en faisant un inhibiteur de tartre prometteur. Les hémicelluloses sont des polymères court et ramifiée (par de pentoses tels que xylose, arabinose). Il renferme aussi des acétyles et des acides, ces derniers sont moins polymérisé que la cellulose. Grace à ces acides ferriques, l'hémicellulose forme des liaisons covalentes avec la lignine qui agit comme une matrice dans la fibre de la plante. Toutes ces molécules font office de polymère organique ce qui fait du chanvre un inhibiteur de tartre efficace.
- **La plante de chicorée [122]** : les principaux composants des racines de chicorée sont les carbohydrates (saccharose, glucose, fructose, fructooligosaccharides, polyphénols et inuline). L'inuline dont la teneur et de 21% en moyenne est une chaîne constituer d'environ 100 unités de D-fructofuranose reliev par des glucosidique β -(2,1). La Carboxymethylinuline (CMI) formé par la carboxylation d'un carboxylate naturel obtenu à partir de la chicorée, il est considéré comme

un bon antitartre. La chicorée étant principalement constituée d'inuline (de 60 à 80%) peut être considérée comme un bon inhibiteur.

- **Topinambour [122]** : le topinambour a une forte teneur en inuline (80%). Il est aussi composé de protéines, de fructose et de glucose ce qui en fait un bon inhibiteur de tartre du fait que la Carboxyméthylinuline peut être dérivée à partir de l'inuline qu'il contient.
- **Radis (*Raphanussativus* L) [123]** : l'extrait de radis contient principalement d'isothiocyanate (39,1%), de phénols (10,9%), anthocyanidines (13,6%) et d'acide gras saturés (8,9%). Les tests d'entartage thermiques ont montré que pour une concentration de 10 ml/l le tartre a été réduit de 4,7 fois que sans utilisation d'inhibiteur. Les analyses par SEM et FTIR ont confirmé la présence d'un film dont les composants principaux sont les phénols et les isothiocyanates partiellement polymérisés.
- **Gypsophilairetoïdes [124]** : cette plante possède des phénols et des agents moussants qui pourraient être à l'origine de l'inhibition du tartre. Pour une concentration de 10% (p/v) dans une solution saline, il a été constaté qu'aucune précipitation de CaCO_3 n'a été retrouvée sur l'électrode en acier utilisée lors de l'expérience selon l'imagerie MEB.
- **Paronychia Argentea** : l'extrait de cette plante agit sur la germination qu'il bloque ainsi que sur la croissance des cristaux. Son mode d'action empêche complètement le dépôt de tartre. Une étude a montré que pour une concentration de 150 ppm l'inhibition du carbonate de calcium est totale et cela sous toutes ses formes (homogène et hétérogène) [125]. Mais cependant l'extrait ne peut pas être utilisé pour des températures dépassant 45°C, il a été aussi constaté que son efficacité diminue à partir de 60°C [126].
- **Faux cotonnier (petite ouate) [127]** : ces extraits agissent principalement sur l'étape de nucléation. Il a été montré que pour une concentration de 50 ppm en extraits augmente le temps de nucléation retardant la formation du tartre. L'inhibiteur est absorbé sur les sites de croissance des cristaux et en modifie la morphologie. L'extrait a aussi été comparé à un inhibiteur chimique ou il a été constaté qu'il présentait les mêmes résultats, cela en fait un bon inhibiteur.
- **Extraits de feuilles de figues** : avec l'ajout d'extrait de feuilles de figuier une diminution de la précipitation du CaCO_3 avec augmentation de la concentration de l'extrait jusqu'à 75 ppm qui représente la concentration critique. Cette extrait augmente le temps de nucléation ce qui empêche la formation du carbonate de calcium. Son efficacité atteint les 85 % [128].
- **Extrait de feuilles d'olivier** : l'extrait aqueux de la feuille olive (*Oléa europaea* L) se compose au moins de 30 composés phénoliques (Tyrosol, Hydroxytyrosol, polyphénol ...). Les composés phénoliques adsorbent sur la surface de l'acier forment un film isolant. Cet arrangement des atomes d'oxygène peut mener à la conclusion que le composé phénolique est

forcé pour être adsorbé horizontalement sur une surface en acier. l'efficacité élevée d'inhibition a pu être obtenue en employant des concentrations relativement basses de l'extrait. Pour une concentration critique de 50 ppm une inhibition de 83% est observée, elle peut être attribuée à la formation complexe des molécules extraites avec les ions de calcium. Le mécanisme anti-incrustant n'est pas connu en détail [128].

- **Extrait de *Punica granatum* (grenadier) :** l'effet des extraits de coque et de feuille de grenadier sur le tartre a montré l'extrait des coques à donner de meilleurs résultats comparés à l'extrait des feuilles. Polyphénols punicaline et punicalagine deux constituant majeurs de la coque pourrait bien être impliqués dans l'inhibition du processus. L'étude microscopique du film formé sur la surface de l'électrode en acier utiliser lors de l'expérience, indique que cela pourrait se faire par modification de la surface .la densité de courant a augmenter pour atteindre 87% cela quand la concentration de l'extrait à augmenter de 10 mg/l à 100 mg/l. Cela prouve que l'extrait de coque de grenadier est un inhibiteur efficace. Il a aussi été noté que avec une concentration de 50 mg/l l'inhibiteur été toujours efficace et cela à 5°C et après 28 jours [129].
- **L'orange [130] :** De ce travail il a été conclu que les agents inhibiteurs présents dans la pelure d'orange avaient les mêmes effets que l'acide citrique. Il a aussi été remarqué que pour 5ml d'extrait, la solubilité du CaCO_3 augmente de 14 mg/l à 60 mg/l avec un pH avoisinant les 6,2. On a aussi constaté que pour une solution de 1g/l la formation de carbonate de calcium peut être altérée de manière efficace. Enfin, les pelures d'oranges peuvent être une excellente alternative aux inhibiteurs chimiques classiques toute en participant à la protection de l'environnement.

Chapitre A.VI : Méthodes d'extraction

A.VI.1 Définition

L'extraction est une technique qui consiste à séparer sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange sur la base de propriétés chimiques et physiques. Il existe ainsi différentes façons d'extraire les principes actifs d'une plante.

A.VI.1.1 Principaux paramètres d'extraction [131]

Les principaux paramètres à prendre en compte dans les opérations fondamentales d'extraction de matières premières naturelles aromatiques sont :

- La volatilité – L'adsorption
- La solubilité – La taille et la forme des molécules constitutives ;

A.VI.2 Opérations d'extraction

A.VI.2.1 Macération

La macération est la méthode d'extraction solide-liquide la plus simple qui consiste à mettre en contact prolongé le matériel végétale avec un solvant, pour permettre aux constituants actifs de bien diffuser. C'est une extraction qui se fait à température ambiante afin de préserver les substances thermosensibles [132].

Cette technique permet d'extraire lentement les principes actifs de plantes fragiles dont les températures élevées risqueraient d'altérer. Elle consiste à verser de l'eau, de l'alcool ou de l'huile, tout dépend du but recherché, à température ambiante sur la substance végétale réduite en morceaux et broyés, et la laisser reposer quelques heures ou bien un ou plusieurs jours voir un mois, suivant les espèces concernées. Au cours de cette période, il y a lieu d'agiter de temps à autre le mélange. A la fin, on filtre soigneusement ce mélange, en pressant les végétaux macérés [133].

A.VI.2.2 Soxhlet

C'est une méthode simple et convenable qui consiste à placer le matériel végétal dans une cartouche placée dans un extracteur contenant le solvant. Lorsque le liquide est amené à l'ébullition, les vapeurs du solvant passent par le tube de distillation et rentrent dans le réfrigérant pour être liquéfiées. Ensuite, le condensat retombe dans le corps de l'extracteur sur la cartouche, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant. Lorsque le solvant condensé atteint le sommet du tube-siphon, il retourne dans le ballon de distillation, transportant les substances extraites. Le solvant continue alors de s'évaporer, tandis que les substances extraites restent dans le ballon. L'opération est répétée jusqu'à ce que l'extraction soit complète [134].

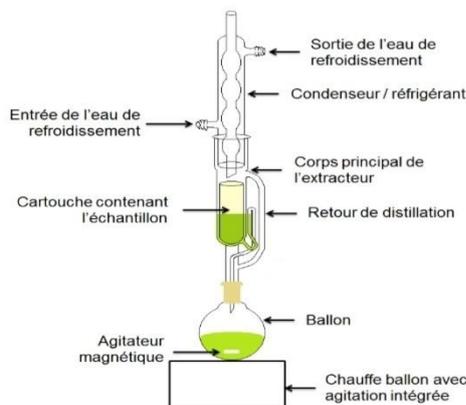


Figure A.VI.1 : Appareil de Soxhlet [135]

A.VI.2.3 Décoction

Décrite par [135], elle est utile lorsque l'on utilise les parties compactes, dures et ligneuses de la plante qui cèdent difficilement leur principes actifs (racines, graines, écorces). On place la racine ou l'écorce d'une plante dans de l'eau froide, le tout est porté à ébullition et les constituants se dissolvent dans l'eau. La décoction dure de 2 à 10 min, dès le commencement de l'ébullition de l'eau, en fonction de la substance de la plante ou le gout que l'on souhaite obtenir.

Pour extraire les principes actifs des racines, de l'écorce, des tiges et de baies, il faut généralement leur faire subir un traitement plus énergétique qu'aux feuilles ou aux fleurs. Une décoction consiste à faire bouillir dans de l'eau les plantes séchées ou fraîches, préalablement coupées en petits morceaux ; puis à filtrer le liquide obtenu (le décocté). On peut la consommer chaude ou froide.

A.VI.2.4 Infusion

Ce type d'extraction est recommandé dans le cas où l'on utilise les parties fragiles, nobles de la plante telles que les fleurs, les feuilles, etc. L'infusion consiste à recouvrir la partie dont on veut extraire le principe actif d'un solvant initialement bouillant, en général de l'eau et de le laisser infuser quelques minutes.

Selon la plante que l'on utilise, le temps d'infusion peut varier car plus les feuilles sont fines, plus l'infusion est rapide. Il est préconisé de couvrir l'infusion pour que les principes actifs ne s'évaporent pas [136].

A.VI.2.5 Hydrodistillation

Il s'agit de la technique la plus simple et de ce fait la plus anciennement utilisée, dont le principe consiste à immerger la matière végétale dans un ballon, lors d'une extraction au laboratoire, ou dans un alambic industriel rempli d'eau placé sur une source de chaleur. Sous l'effet de la chaleur, les molécules odorantes contenues dans les glandes sécrétrices des végétaux sont libérées en formant avec la vapeur d'eau un mélange azéotropique. Les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant.

Au niveau des laboratoires, le système utilisé pour l'extraction des HEs en accord avec la pharmacopée Européenne est le Clevenger. En effet, ce système permet le recyclage de la phase aqueuse du distillat dans le bouilleur par cohobage. Ainsi l'eau et les molécules odorantes sont séparées par leur différence de densité en une phase aqueuse (hydrolat) et une phase organique surnageante (HE).

La durée d'une hydrodistillation peut considérablement varier, pouvant atteindre ainsi plusieurs heures et ce, selon le matériel utilisé et la matière végétale à traiter. Cette dernière influe non seulement sur le rendement mais également sur la composition de l'extrait [137].

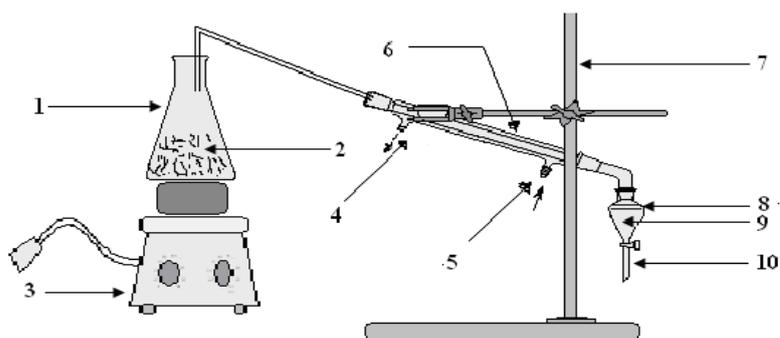


Figure A.VI.2 : Montage de l'hydrodistillation [135]

- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| 1- Le Flacon Erlenmeyer | 6- réfrigérant |
| 2- l'eau + la plante | 7- le support de réfrigérant |
| 3- chauffe-ballon | 8- l'huile essentielle |
| 4- la sortir de l'eau | 9- l'eau aromatique |
| 5- l'entrée de l'eau | 10- l'ampoule à décompter |

A.VI.2.6 Entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles des plantes aromatiques. A la différence de l'hydrodistillation, cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter [138]. La vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle » (Figure A.VI.3). Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique (l'huile essentielle).

L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile [139].

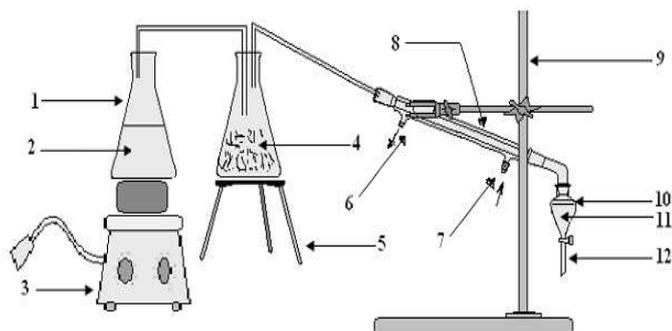


Figure A.VI.3 : le montage de l'entraînement à la vapeur [135]

1- Le Flacon Erlenmeyer	2- l'eau	3- chauffe-ballon	4- la plante
5- le support de Le Flacon Erlenmeyer	6- la sortir de l'eau	7- l'entrée de l'eau	
8- réfrigérant	9- le support de réfrigérant	10- l'huile essentielle	
11- l'eau aromatique	12- l'ampoule décomptée		

A.VI.2.7 Enfleurage à froid

Ce processus d'extraction qui n'est plus trop utilisé est réservé aux huiles florales de très grande qualité. Les senteurs particulièrement délicates peuvent également être capturées par enfleurage dans de la graisse froide. Pour ce faire, le mieux est de suspendre simplement les plantes dans un linge immergé dans de l'huile froide et de changer celui-ci après 12 à 24 heures.

Pour pouvoir utiliser la fragrance à la fin, il convient de la délayer de la graisse avec de l'alcool puis de distiller finalement cet alcool selon ses besoins afin de concentrer davantage la senteur. L'enfleurage constitue en quelque sorte la part royale dans le domaine de la confection de parfums, car il permet également de préserver des senteurs particulièrement délicates dans leur haute qualité et leur pureté. La macération dans l'alcool est sensiblement plus simple et moins dispendieuse ; toutefois, cette méthode n'est en rien comparable à l'extraction des senteurs par enfleurage au niveau de la qualité [140].

A.VI.2.8 Enfleurage à chaud

Alternativement à la macération, il est également possible de procéder par l'enfleurage à chaud dans la graisse. Pour cela, il convient de chauffer une graisse animale clarifiée (à défaut de la vaseline ou de la paraffine, substances plus modernes) dans une chaudière en cuivre à 60 degrés. Les plantes y sont incorporées et détrempées pendant 12 à 24 heures. Afin d'obtenir un résultat de qualité, il faut pressurer les plantes et remplir de nouveau la chaudière. Ce processus est répété autant de fois que

nécessaire pour assurer le passage d'un maximum d'arômes dans la graisse. Ensuite une opération de filtration est nécessaire pour séparer la graisse des fleurs. Une pâte parfumée appelée « pommade » qui va être traitée avec la même technique d'extraction que pour un enfleurage à froid [140].

A.VI.2.9 Extraction assistée par ultrasons (UAE)

Les ondes sonores (> à 20 kHz) sont des vibrations mécaniques pouvant se propager dans un solide, un liquide et un gaz. Lorsqu'elles sont transmises à travers un milieu liquide elles impliquent des cycles d'expansion (basse pression) et de compression (haute pression) [141]. Cette différence de pression génère des mouvements moléculaires au sein du milieu aboutissant à la formation des bulles de cavitations [142]. Les bulles formées, grossissent et implosent près d'une surface solide, l'implosion de la cavité est asymétrique et produit des jets de liquide à grande vitesse ce qui perturbe les parois des cellules biologiques, facilitant ainsi la libération du contenu [141].

A.VI.2.10 Extraction par CO₂ supercritique

L'originalité de cette technique d'extraction réside dans le type de solvant employé : le CO₂ supercritique. Au-delà du point critique (P = 73,8 bars et T = 31,1 °C), le CO₂ possède des propriétés intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz ce qui lui confère un bon pouvoir d'extraction, qui plus est, facilement modulable en jouant sur les conditions de température et de pression. Cette technique présente énormément d'avantages. Tout d'abord, le CO₂ supercritique est un solvant idéal puisqu'il est naturel, inerte chimiquement, ininflammable, non toxique, sélectif, aisément disponible et peu coûteux. De plus, il s'élimine facilement de l'extrait sans laisser de résidus. Outre ces avantages, le principal point fort est la qualité irréprochable de l'extrait puisqu'aucun réarrangement ne s'opère lors du processus. Son unique point faible est le coût très élevé de son installation. En jouant sur les conditions de température et de pression, il est possible de rendre l'extraction plus sélective aux composés odorants et ainsi obtenir des extraits de composition tout à fait semblable aux huiles essentielles, non chargés en molécules non volatils. Ainsi, la température et la pression à ne pas dépasser pour extraire uniquement les principes volatils est 60 °C et 60 bars. Cette technique est aujourd'hui considérée comme la plus prometteuse car elle fournit des extraits volatils de très haute qualité et qui respecterait intégralement l'essence originelle de la plante [143].

A.VI.2.11 Extraction assistée par micro-ondes

Les rayonnements micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière. Elles sont caractérisées par une fréquence comprise entre 300 MHz et 30 GHz, c'est-à-dire par une longueur d'onde comprise entre 1 m et 1 cm. Sur le spectre

électromagnétique (Figure A.VI.4), elles sont situées entre les radiofréquences et les infrarouges [144]

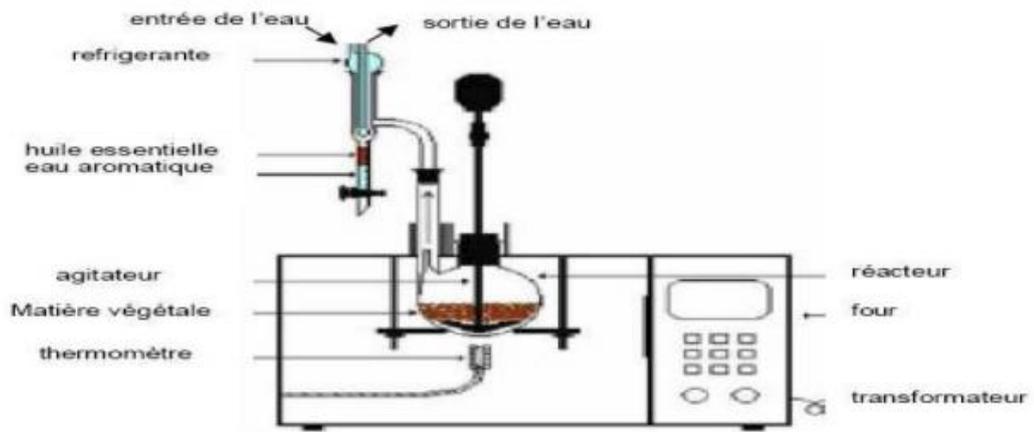


Figure A.VI.4 : Montage de l'extraction par micro- onde [135]

Partie B :

Mise en œuvre expérimentale

Objectif

Dans ce mémoire nous procéderons à l'étude de la précipitation accélérée du carbonate de calcium et ce par la méthode de dégazage contrôlé du CO_2 (LCGE), tout comme sera testé l'effet de trois inhibiteurs verts tous issus d'extrait de plantes locales.

La méthode LCGE permettra d'étudier l'influence des paramètres suivants sur la précipitation du carbonate de calcium :

- Dureté de l'eau : 30, 40 et 50 °f
- La température : 30, 40 et 50 °C
- L'effet des inhibiteurs verts testés ($I_{F.O}$, $I_{F.F}$ et $I_{H.H}$)

La concentration des inhibiteurs a ensuite été optimisée en fonction de la dureté et de la température de l'eau.

B.I Déroulement d'un essai

L'expérience suit le cheminement présenté par la figure ci-dessous (Figure B.I.1). Le graphe représente l'équilibre $\{P_{\text{CO}_2}, \text{TCa}\}$, la concentration en calcium est exprimé en titre hydrométrique (°f) que l'on note TCa. Il est divisé en deux parties selon la courbe d'équilibre de la calcite (zone de sursaturation et zone de sous saturation).

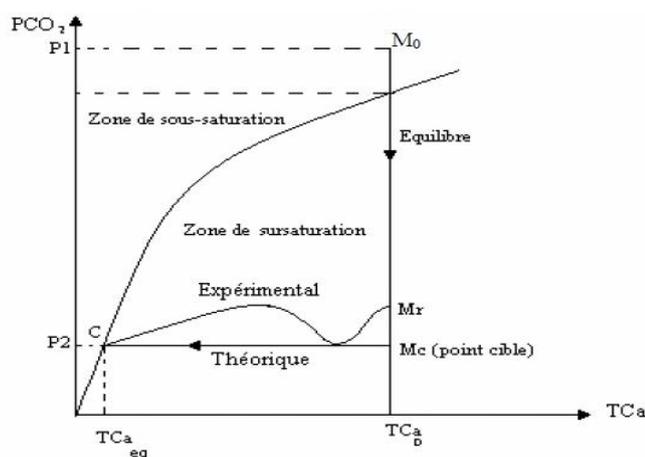


Figure B.I.1 : Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai [47]

Le point M_0 du graphe représente les valeurs initiales de la concentration en calcium et de pression partielle du gaz de bullage initial.

Le gaz de travail (ici l'air) est choisi de telle sorte que le système évolue très rapidement vers le point cible M_c situé sur la zone de sursaturation. Mais expérimentalement la précipitation se produit au point M_r avant dégazage complet.

Après un temps de séjour au voisinage du point M_r égal au temps de germination, la vitesse de formation de CO_2 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 (Figure B.I.1), puis diminue vers le point C qui correspond à la valeur d'équilibre notée TCa_{eq} .

Donc, il est nécessaire de définir le taux de sursaturation δ tel que :

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

β Varie à partir de valeurs faibles (<1) dans la zone de sous-saturation, 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 Description du dispositif expérimental

L'installation déjà réalisée [145] est schématisée par la figure ci-dessous :

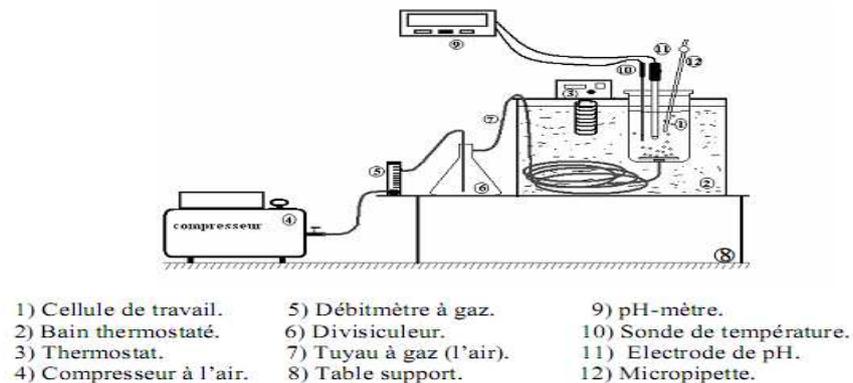


Figure B.II.1 : schéma de l'installation de la méthode LCGE [145]

• Cellule de travail

Plusieurs études [146, 147] ont montré que la nature du matériau de la cellule (substrat) a une influence sur le phénomène d'entartrage.

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est un matériau qui est de plus en plus utilisé dans les canalisations d'eau potable. A cet effet, les tests seront réalisés sur une cellule en PEHD 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 l'agrandissement du diffuseur de la base de la cellule :

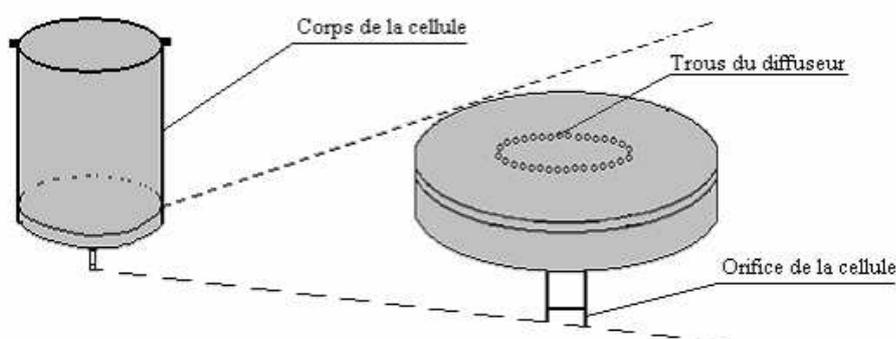


Figure B.II.2 : Cellule de travail [146]

- **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 du 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 son entrée dans la cellule.
- **Thermostat :** C'est un appareil électrique qui assure le chauffage de l'eau dans le bain à une température désirée.
- **Compresseur d'air :** Le compresseur est de marque Balma et de type HP 1,5. Il a une capacité de 24 litres et une puissance de 1,1 KW. Il génère une pression maximale 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.
- **Débitmètre à gaz :** Le débitmètre utilisé est préalablement étalonné. Il a un débit maximum de 500 l/h. Il est lié en amont au tuyau venant du compresseur et en aval au divisculeur. Pour nos essais, le débit est maintenu constant à 480 l/h [145].
- **Divisculeur :** C'est un piège de gouttelettes d'eau. Il est constitué de deux sorties, l'une à la partie supérieure reliée au débitmètre et l'autre à la partie inférieure liée à l'orifice de la cellule.
- **pH-mètre avec sonde de température :** C'est un appareil qui est couplé au dispositif expérimental pour le suivi de la cinétique de formation du tartre. Lors de nos essais, on a utilisé un pH-mètre 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.
- **Micropipette :** Afin de suivre la cinétique de l'entartrage dans la cellule, des échantillons sont prélevés par une micropipette de volume très précis de 1 ml.

B.III Produits chimiques

- **Solution de l'EDTA à 0,001M**

Utilisée pour le titrage complexométrique qui est fondé sur la formation des complexes entre les cations Ca^{2+} et l'anion éthylendiaminetetraacétique (EDTA), qu'on symbolise par Y^{4-} selon la réaction suivante :



Pour préparer cette solution, il faut dissoudre 368,52 mg d'EDTA de masse molaire $M=372,24$ g/mol et de pureté de 99 % dans 1 l d'eau distillée.

- **Indicateur coloré (Net)**

L'indicateur coloré pour dosage est le noir d'ériochrome, préparé en dissolvant 1 g de noir d'ériochrome (Net), dans 25 ml d'eau distillée et de 75 ml de triéthanolamine [148].

- **Solution tampon d'ammoniaque de pH=10**

Dans une fiole de 50 ml, sont mélangés 3,375 g de NH_4Cl ; 0,063 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,025g de K_2CrO_4 ; 0,0465 g d'EDTA et 45 ml NH_3 complétés avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. [146].

- **Solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,02 M**

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.IV Conditions opératoires

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

- Température de 30, 40 et 50°C
- Eau CCP à 30, 40 et 50°F.
- Débit de gaz 8 l/min (480 l/h).
- La durée de l'expérience est fixée à 120 minutes.
- Une cellule de travail en PEHD.
- Un volume de solution très précis de 1000 ml

B.V Procédures expérimentales

Après avoir branché tous les appareils, la température du thermostat est réglée de telle sorte à avoir la température souhaitée de l'eau à analyser.

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 1000 ml, nous la versons dans la cellule de travail. Quand la température de l'échantillon se stabilise à température désirée, on fait le premier prélèvement nous fixons le débit du gaz à 8 l/min. La solution est donc en barbotage, et au même temps en déclenchant le chronomètre.

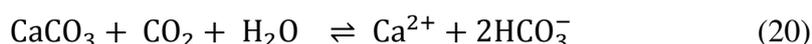
Un prélèvement à la micropipette est effectué au bout de chaque minute, nous faisons à l'aide d'une micropipette des prélèvements pendant les 20 premières minutes, puis chaque 5 et 10 minutes selon la variation du pH. Chaque échantillon prélevé est dosé par titrage à l'EDTA afin de déterminer le titre 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 25 ml. Ce dernier a des propriétés de se complexer avec les ions calcium pour former des composés solubles.

A chaque solution prélevée 2 à 3 goûtes d'indicateur coloré le Net, et 2 goûtes de tampon à pH 10 sont ajoutées. Le dosage est décelé 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. Après chaque usage nous remplissons la cellule deux fois avec l'acide sulfurique à 0,02M pendant 20 min, puis lavée avec l'eau de robinet et rincée à l'eau distillée et ceux pour la protégé du phénomène d'entartrage.

B.VI Préparation des solutions calcocarboniquement pure (CCP)

Une eau calcocarboniquement pure est une eau qui ne contient uniquement que des ions Ca^{2+} , CO_3^{2-} et HCO_3^- . Dans le but d'éviter l'influence des ions étrangers au système l'eau CCP est utilisée comme solution expérimentale.

La solution CCP est préparée en faisant passer une quantité connue de $CaCO_3$ ultra pure (selon la dureté d'eau souhaité avec 1°f correspond à 10 mg/l de $CaCO_3$) dans de l'eau dionisée par barbotage de CO_2 pur avec une légère agitation selon la réaction suivante :



Selon la dureté de la solution voulue le temps de barbotage varie de 6 à 10 h. le barbotage s'arrête lorsque la solution devient limpide (il n'y a plus de carbonate de calcium en suspension) et le pH de la solution est à 5,7

Le pH acide de la solution est dû à la présence d'ions HCO_3^- . L'étape suivante consiste à agiter légèrement avec un agitateur magnétique cela pour dégazer le CO_2 mettant ainsi l'eau en équilibre peu à peu avec le CO_2 atmosphérique.

B.VII Méthodes d'analyse

B.VII.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse non destructive par diffraction des rayons X est une technique puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques dès lors que les matériaux considérés sont cristallins [149].

Elle peut être en effet utilisée pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité), dans les cimenteries, les fabriques de céramique, mais aussi dans l'industrie pharmaceutique. Cela sert notamment à vérifier que l'on a bien obtenu le produit sous la forme cristallographique désirée (polymorphisme) ou qu'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (isomérisme) [150].

B.VII.1.1 Principe de la DRX [150]

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$2d \sin q = n\lambda \quad \text{où :}$$

d est la distance interréticulaire,

q est l'angle d'incidence des rayons X,

n est un entier

λ est la longueur d'onde des rayons X.

B.VII.1.2 Appareillage

Le diffractomètre MiniFlex de la marque Rigaku a été utilisé pour effectuer les analyses de DRX.

La DRX a été utilisée pour réaliser l'étude cristallographique du carbonate de calcium. Pour ce faire, la solution est filtrée sous vide avec un microfiltre millipore (0,45 μm). Le filtrat est ensuite séché sur le microfiltre puis placé sur une lame de verre pour pouvoir effectuer l'analyse. Cette dernière est réalisée juste après séchage de l'échantillon de quelques minutes.



Figure B.VII.1 : Diffractomètre a rayon X de type Rigaky (MiniFlex) [151]

B.VII.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou FTIR (Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy en anglais) se base sur le fait qu'un matériau absorbe un rayonnement infrarouge. Elle permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans un matériau à analyser par détection des liaisons chimiques existantes dans ce dernier [152].

B.VII.2.1 Principe

La FTIR repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon quand la longueur d'onde ou l'énergie du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine de travail correspond au domaine de vibration de la majorité des molécules. Ce domaine varie entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (ou $2,5\mu\text{m} - 25\mu\text{m}$) [153].

Le rayonnement provenant de la source infrarouge frappe la séparatrice semi-transparente, celle-ci divise le faisceau en deux une partie se reflète sur le miroir fixe tandis que l'autre sur le miroir mobile. Une variation de trajet est induite. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés sur la séparatrice, puis le nouveau faisceau traverse l'échantillon avant de se diriger vers un détecteur (reçoit l'intensité lumineuse globale) à la sortie un interférogramme est obtenu. Les informations sont mathématiquement traitées par transformée de Fourier par ordinateur et on aboutit à un spectre classique [154].

B.VII.2.2 Appareillage

L'appareil utilisé pour effectuer les analyses est le modèle CARY 630 FTIR de la société Agilent Technologie (figure B.VII.2). Une fois qu'une petite quantité d'échantillon est déposée, le spectre est directement enregistré.

Les analyses sont effectuées au niveau du Département de Génie des Procédés de l'Université de Bejaïa.

B.VII.2.3 Conditions d'analyse

Une petite quantité des différentes poudres des plantes est disposé sur un accessoire puis sont pressés grâce à une enclume. Entre les analyses de chaque échantillon, la surface de l'accessoire ayant touchée la poudre ainsi que celle de l'enclume sont nettoyées à l'acétone.



Figure B.VII.2 : Spectromètre IR à transformée de Fourier (CARY) [151]

Partie C :

Résultats et discussion

Partie C : Résultats et discussion

En vue de l'étude du phénomène d'entartrage et face aux problèmes de formation des dépôts de tartre, plusieurs types de procédés antitartres ont été mis en place et parmi eux l'inhibition au moyen des tartrifuges.

Dans ce chapitre nous allons effectuer une comparaison entre trois inhibiteurs extraits de plantes locales sur un substrat en PEHD se basant sur des résultats antérieurement obtenus au sein du laboratoire LECVE de l'université de Bejaia. Les travaux ont été encadrés par Mr R. Ketrane dans le cadre des projets de fin de cycle (Dekkouche et Bechar en 2014 et Yahiaoui en 2019). La démarche était d'injecter des volumes différents d'inhibiteurs dans les solutions CCP à traiter. La technique de dégazage LCGE (étant la méthode qui se rapproche le plus de ce qui se produit dans une conduite réelle) a permis d'évaluer l'effet inhibiteur des extraits aqueux. Le but de cette étude est de déterminer la concentration optimale dans des conditions de travail précis, eau CCP à (30, 40 et 50 °f) et à différentes températures de l'eau (30, 40 et 50 °C). Trois inhibiteurs seront comparés dans cette partie : l'extrait de feuilles d'olivier, l'extrait de feuilles de figuier et l'extrait d'Herniaire Hirsuta.

C.I Extraits de feuilles d'olivier (I_{FO}) en tant qu'inhibiteur de tartre

Actuellement, plusieurs questions se sont soulevées concernant l'efficacité des plantes vertes comme inhibiteur contre la formation du tartre, c'est pour cela nous nous sommes intéressées aux travaux effectués précédemment par M^{lle} Yahiaoui [151] sur deux plantes vertes à savoir feuilles d'olivier et feuilles de figuier. Pour cela, une distillation suivie d'une filtration a été réalisée afin d'extraire l'inhibiteur des plantes utilisées.

C.I.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.I.1.1 Effet de la concentration de l'inhibiteur ajouté à 30°f et à 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 PEHD.

C.I.1.1.a Evolution du pH en fonction du temps

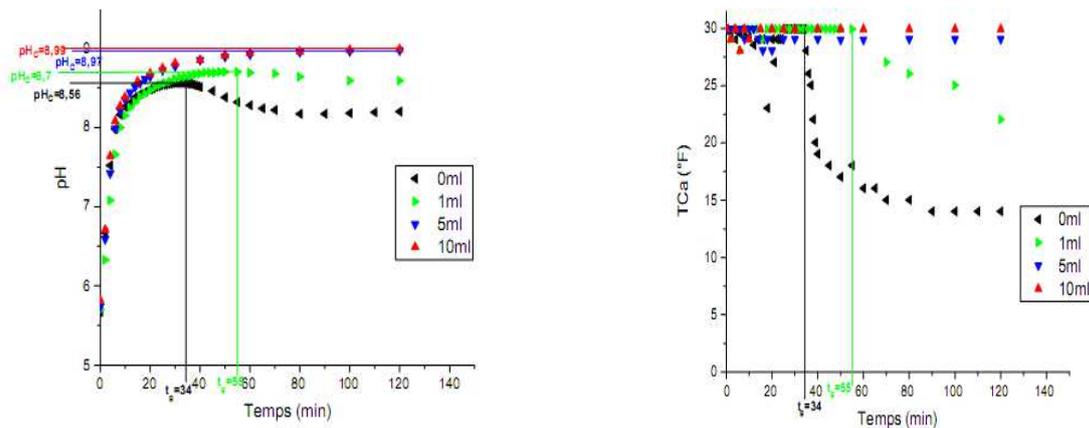


Figure C.I.1 : Evolution temporelle du pH d'une eau CCP de 30°F à 30°C en présence d'inhibiteur F.O [151]

- L'allure des courbes d'évolution du pH en fonction du temps dans la figure C.I.1 nous permet de voir que l'inhibition est totale pour des volumes de 5 et 10 ml ajoutés pour une eau CCP à 30°F et à 30°C. Les pH critique atteints sont 8,99 et 8,97 pour un volume ajouté de 5 et 10 ml respectivement. Au début on observe 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 0 ml ajouté pour atteindre un pH critique de 8,7 en 55 min. 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.
- On remarque sur la figure C.I.1, l'évolution du titre calcique en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F et à 30°C. Différents volumes ont été testés à voir 1, 5 et 10 ml. On observe 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_{FO} a bloqué totalement la précipitation du carbonate de calcium. Pour un volume de 1 ml ajouté le titre calcique reste constant pendant les 55 première minute pour donner lieu à 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 55 min avec 1 ml ajoutée.

C.I.1.2 Effet de la température sur l'efficacité d' I_{FO} ajoutés pour une eau CCP à 30°F et à différentes températures

Les figures C.I.2, C.I.3 montrent l'évolution du pH et du titre calcique en fonction du temps et du volume d' I_{FO} , pour des volumes de 1, à 5 puis 10 ml ajouté. On constate que l'efficacité de l'inhibiteur diminue en augmentant la température. Pour une eau CCP à 30°F et à 10 ml ajouté, l'inhibition à 30 et 40 °C est totale or que pour 50 °C on observe 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 on observe 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 30°f à 40°C

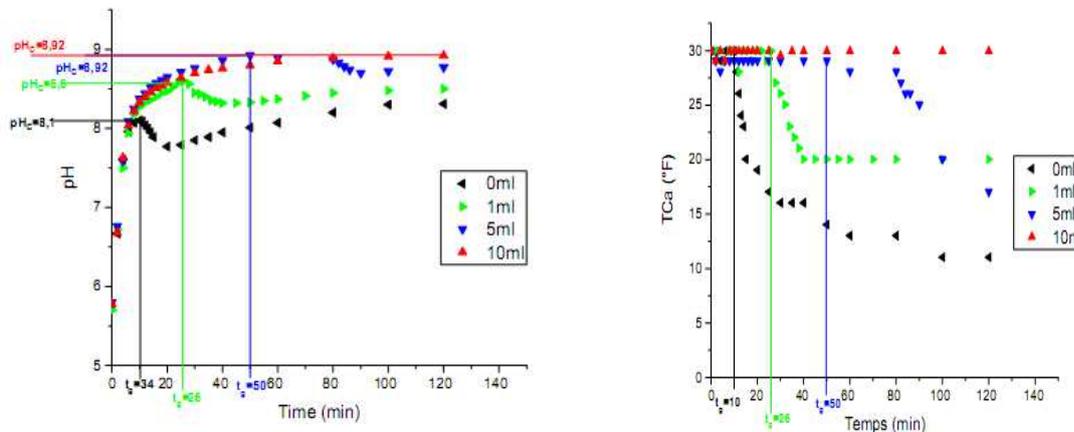


Figure C.I.2 : Evolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP de 30°f à 40°C en présence d'inhibiteur F.O [151]

Effet de la concentration 30°f à 50°C

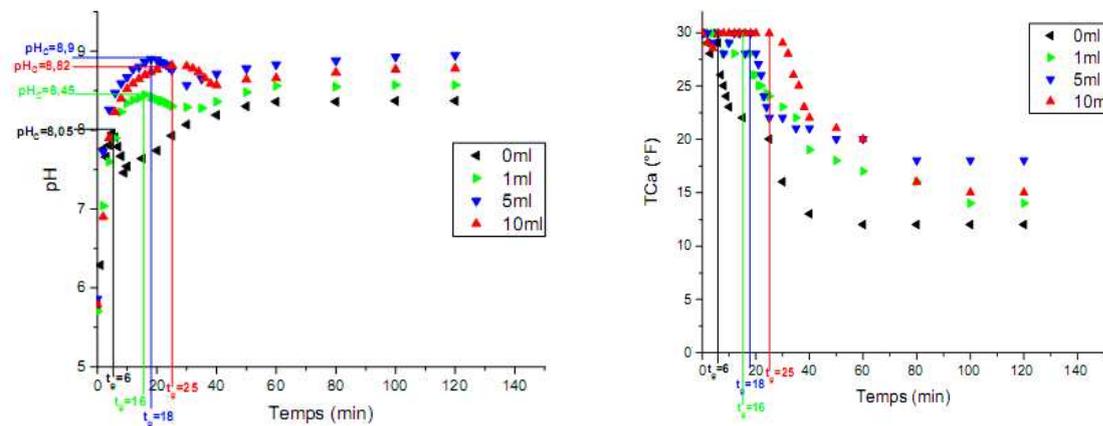


Figure C.I.3 : Evolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP de 30°f à 50°C en présence d'inhibiteur F.O [151]

Tableau C.1 : Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la concentration de l'IFO et de la température sur la cinétique de l'entartrage pour une eau CCP à 30°f sur PEHD, avec la méthode LCGE.

Volume (ml)	Paramètres	Températures (°C)		
		30	40	50
1	t_g (min)	55	26	16
	pH _C	8,7	8,6	8,45
	TCa _f (°f)	22,04	18,036	14,028
5	t_g (min)	-	50	18
	pH _C	8,97	8,92	8,9
	TCa _f (°f)	29,052	17,034	18,036
10	t_g (min)	-	-	25
	pH _C	8,99	8,92	8,82
	TCa _f (°f)	29,9598	29,9598	15,013

Grace aux données issus des essais précédents que le tableau C.1 résume on constate que :

- l'évolution du pH en fonction du temps et du volume d'I_{FO}, pour des volumes de 1, 5 puis 10 ml ajouté et pour une eau CCP à 30°f et à 10 ml ajouté, l'inhibition à 30 et 40 °C est totale or que pour 50 °C, une chute du pH à partir de 25 min. Pour 5 ml ajoutée son inhibition est totale à 30 °C or que pour des températures de 40 et 50 °C on observe respectivement une chute à partir de 50 et 18 min. Les mêmes observations sont aussi données pour 1 ml 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.
- l'évolution du titre calcique en fonction du temps et du volume d'I_{FO}, pour des volumes de 1, à 5 puis 10 ml ajouté. L'efficacité de l'inhibiteur diminue en augmentant la température. Pour une eau CCP à 30°f et à 10 ml ajouté, on voit bien que la valeur du TCa est constante à 30 °C et 40°C qui veut dire que l'inhibition est totale à ses deux températures or que pour 50 °C, une chute du titre calcique. Pour 5 ml ajoutée son inhibition est totale à 30 °C or que pour des températures de 40 et 50 °C on observe respectivement une chute. Les mêmes observations sont aussi données pour 1 ml ajouté.

C.I.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 optimale qui est de 10 ml.

C.I.1.3.1 Effet de la dureté

C.I.1.3.1.a Évolution du pH en fonction du temps

La figure C.I.4 représente l'évolution du pH en fonction du temps à différentes duretés et à 30 °C. On remarque 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 40 min et qui augmentent légèrement jusqu'à formation aussi d'un petit palier vers la fin de l'expérience.

C.I.1.3.1.b Evolution du titre calcique en fonction du temps

D'après le tracé des 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. On observe que le titre calcique reste inchangé pour 30°f, or que pour 40 et 50 °f une chute a été observée pour atteindre un titre calcique final de 30 et 13°f respectivement.

Effet de la dureté à T=30°C ,10 ml I_{FO}

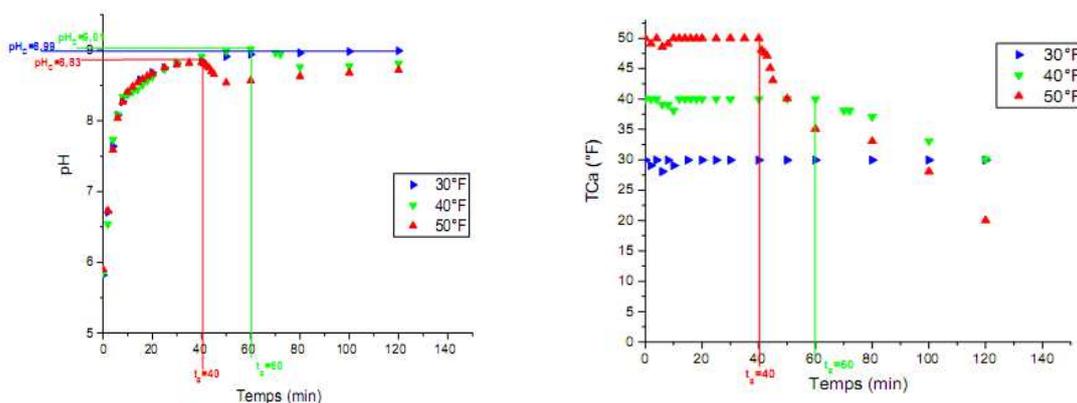


Figure C.I.4 : Evolution temporelle du pH et du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C en présence de 10ml d'inhibiteur [151]

C.I.1.3.2 Effet de la température

C.I.1.3.2.a Evolution du pH en fonction du temps

A partir de la figure C.I.5 qui représente l'évolution du pH en fonction du temps à 30 °f et à différentes températures on constate que pour 10 ml 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. Puis à partir de 50 minutes jusqu'à la fin de l'expérience. Par contre pour 50 °C, l'augmentation du pH est suivit d'une chute à partir de 25 min.

C.I.1.3.2.b Evolution du titre calcique en fonction du temps

La figure C.I.5 représente l'évolution temporelle du titre calcique pour une eau CCP à 30 °f et à différentes températures. Pour 10 ml ajouté, le titre calcique à 30 et 40 °C reste constant tous le long de l'expérience, ce qui diffère à 50 °C où ou 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

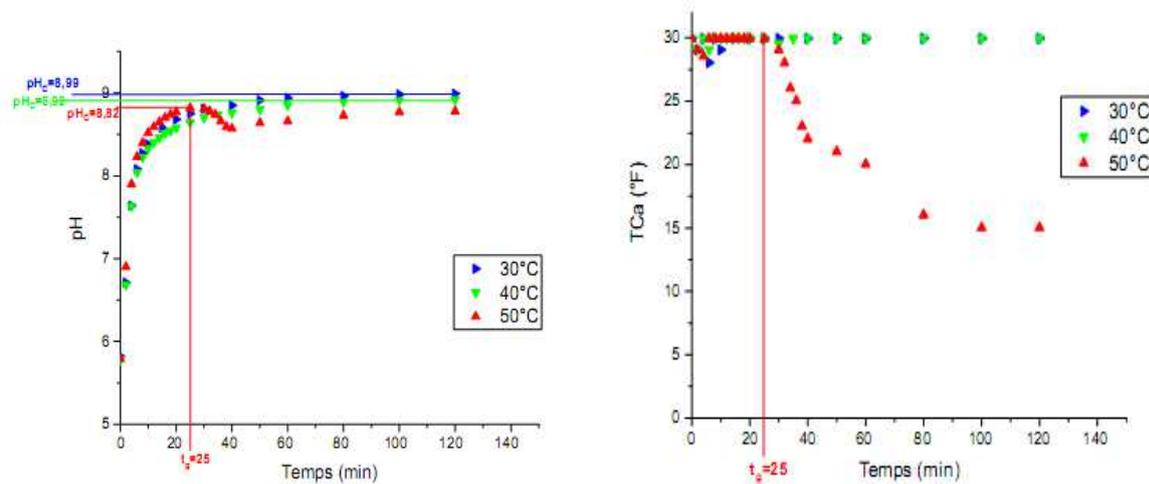


Figure C.I.5 : Evolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 30°f en présence de 10 ml d'inhibiteur et à différentes températures [151]

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 et pour 10ml d'I_{FO} sur PEHD [151].

Dureté (°f)	Paramètres	Températures (°C)		
		30	40	50
30	t_g (min)	-	-	25
	pH _C	8,99	8,92	8,82
	TCa _f (°f)	29,9598	29,9598	15,013
40	t_g (min)	60	35	17
	pH _C	9,01	8,89	8,8
	TCa _f (°f)	30,06	24,048	22,044
50	t_g (min)	40	18	8
	pH _C	8,83	8,77	8,64
	TCa _f (°f)	13,026	22,044	18,036

En se basant sur le tableau C.2, on déduit que :

- L'évolution du pH en fonction du temps pour tous les cas quelques soit la dureté et la température de l'eau et pour un volume de 10 ml ajouté. Aux premiers instant une augmentation du pH est remarqué, atteint une valeur critique qui est inversement proportionnelle à la température et la dureté. 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.
- Le titre calcique tient sa valeur 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 10 ml.

C.II Extraits de feuilles de figuier en tant qu'inhibiteur de tartre [151]

Les résultats que l'on discutera ci-dessous ont été obtenus par Mlle Yahiaoui lors de son projet de fin de cycle en 2019 à l'université de Bejaia [151].

L'inhibiteur à base de feuilles de figuier a été obtenu en chauffant avec reflux un mélange de 50 g de poudre de feuille séché et de 500 ml d'eau distillé pour une durée d'une heure. Le mélange est ensuite recouvert d'aluminium et laisser au repos 24 h, le tout est finalement filtrer sous vide. Le protocole des expériences est exactement identique à celui décrit précédemment (chapitre B).

C.II.1 Relation entre les différents paramètres

Le tableau suivant englobe les résultats expérimentaux est ce suivant l'effet de plusieurs paramètres (dureté de l'eau calcocarboniquement pure, températures et la quantité d'inhibiteur utilisé) sur le pH de la solution, son titre calcique ainsi que le temps de germination.

Tableau C.3 : Paramètres obtenue après l'étude de l'effet de la dureté sur la cinétique d'entartrage sur des eaux CCP à différentes températures et pour différents volumes d'I_{FF} sur PEHD [151].

Température (°C)	Volume (ml)	Paramètres	Duretés (°f)		
			30	40	50
30	5	TC _{ai} (°f)	40,08	50,1	60
		tg(min)	-	-	60
		pH	9	9,13	8,99
		TC _{af} (°f)	40,08	50,1	49,99
40	10	TC _{ai} (°f)	40,08	50,1	60
		tg(min)	-	-	60
		pH	9,09	9,14	9,05
		TC _{af} (°f)	40,08	40,08	37,074
50	20	TC _{ai} (°f)	40,08	50,1	60
		tg(min)	-	-	55
		pH	9,13	9,18	8,75
		TC _{af} (°f)	40,08	50,1	40,08

- Au premier abord on constate que le titre calcique initiale des eaux calcocarboniquement pure préparé une fois l'inhibiteurs ajouté est supérieur à la valeur théorique que l'on est sensé trouver ce qui semble anormal : par exemple pour une eau supposée de dureté 30°f on retrouve une valeur initiale de TCa de 40,08 °f. Ce phénomène a été expliqué par Abdel gaber et al. en

2008 lorsqu'ils avaient effectué des essais sur les feuilles de figuier [155] ils ont montré que cela était dû au fait que les feuilles contiennent plus de 35% de calcium par rapport au minéraux présent dans ces dernières.

- La seconde remarque que l'on peut effectuer est que plus la dureté augmente plus la quantité d'inhibiteur à rajouter pour une inhibition total devient importante, on peut apercevoir cela on se qui concerne la dureté de 50 °f (une concentration optimal pour une inhibition total n'as pas pu être atteinte lors des essais)
- La température elle aussi influe sur les quantités d'inhibiteur à utiliser on peut le constaté pour les duretés de 30 et 40 °f, en effet pour avoir une inhibition total en augmentant la température il fallait aussi augmenter les doses de d'inhibiteur ce qui permet de conclure que la température joue un rôle dans les quantités de d'inhibiteur à utiliser.
- L'inhibition est totale pour les duretés 30 et 40 °f car il n'y a pas eu de changement entre le titre calcique initial et final.
- Pour la solution dont la dureté est de 50 °f on constate que la température joue un rôle car en effet plus la température est élevé plus le titre calcique final est bas et ceux même en augmentant la quantité d'inhibiteur (comme montrer dans le tableau ci-dessus). On constate aussi que plus la température est élevé plus le temps de germination diminue ce qui a été montrer, le temps passe de 60 min pour 30 et 40 °C à 55 min pour 50 °C.
- En résumé : l'inhibition totale du tartre pour une dureté de 50 °f n'as pas pu être réalisé il faudrait aller vers des quantités plus grandes ce qui peut être défavorables au niveau industriel. Le volume optimal d'inhibiteur pour 30 et 40 °f à 30 °C est de 5 ml, ce volume est suffisant pour réaliser une inhibition totale. pour une température de 40 °C il faut aller jusqu'à 10 ml.

C.II.2 Influence du temps de séjour sur l'efficacité de l'extrait de feuilles de figuier [151]

Afin de pouvoir étudier l'impact du temps de séjour sur l'efficacité des extraits de feuilles de figuier en tant qu'inhibiteur de tartre, un essai sur une eau calcocarboniquement pure d'une dureté de 40 °f à une température de 40 °C et pour une concentration en inhibiteur de 10 ml a été effectuer sur une durée de 200 min. Le pH ainsi que le titre calcique ont été suivie durent le long de l'expérience les figure ci-dessous montre l'évolution de ces deux paramètres en fonction du temps.

- Le pH suit la même évolution que les courbes exposé précédemment de telles sortes que l'on observe une augmentation du pH puis une stabilisation mais à 170 min du début de l'expérience on observe une chute du pH marquant ainsi le début d'une précipitation de carbonate de calcium (Figure C.II.1).

- Quant au TCa il reste stable a une valeur de 60 °f jusqu'à la minute 170 ou on observe une chute qui confirme à son tour les résultats obtenue pour le pH est indiquant ainsi qu'il y'a bel et bien précipitation puis finalement on a formation d'un deuxième palier (Figure C.II.1).

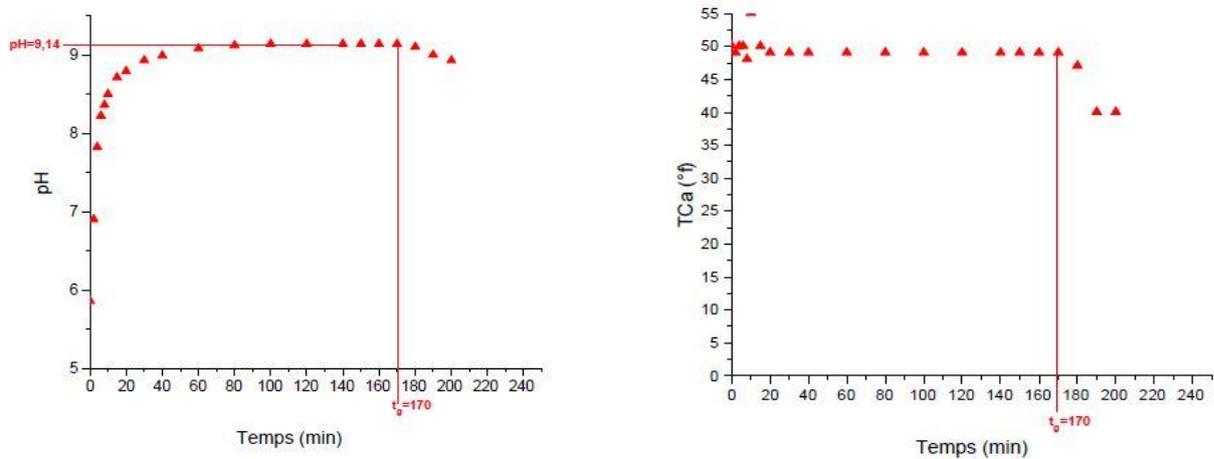


Figure C.II.1 : évolution du pH et du TCa en fonction du temps pour une solution de 40°f à 40°C et en présence de 10ml d'I_{FF} [151]

C.III Extraits d'Herniaire Hirsuta en tant qu'inhibiteur de tartre [15]

L'inhibiteur d'entartrage utilisé lors de ce travail est un extrait végétal issu d'une opération d'infusion d'une plante dite "HERNIARIA HIRSUTA" et qui se trouve en abondance dans le sud Algérien.

Une série d'essais a été menée sur le substrat en PEHD par Mr Dekkouche et Bechar [15], la variation du pH et du titre calcique au cours du temps est suivie afin d'étudier l'efficacité de l'inhibiteur sélectionné ajouté à l'eau CCP à différentes duretés et à différentes températures sur ce substrat.

C.III.1 Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 30°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur

Les figures ci-dessous (Figures C.III.1 et C.III.2) illustrent la variation du pH et du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f et à différentes températures sur PEHD.

Effet de la concentration 30°f à T= 30°C

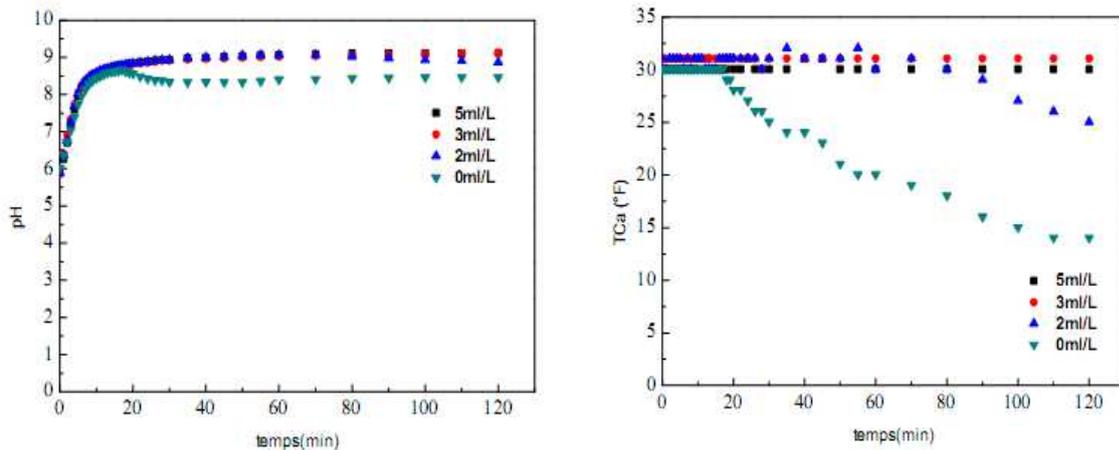


Figure C.III.1 : Évolution temporelle du pH et du TCa à d'une eau CCP à 30°f et 30°C en présence d'inhibiteur [15].

Effet de la concentration à 30 °f et à 40°C

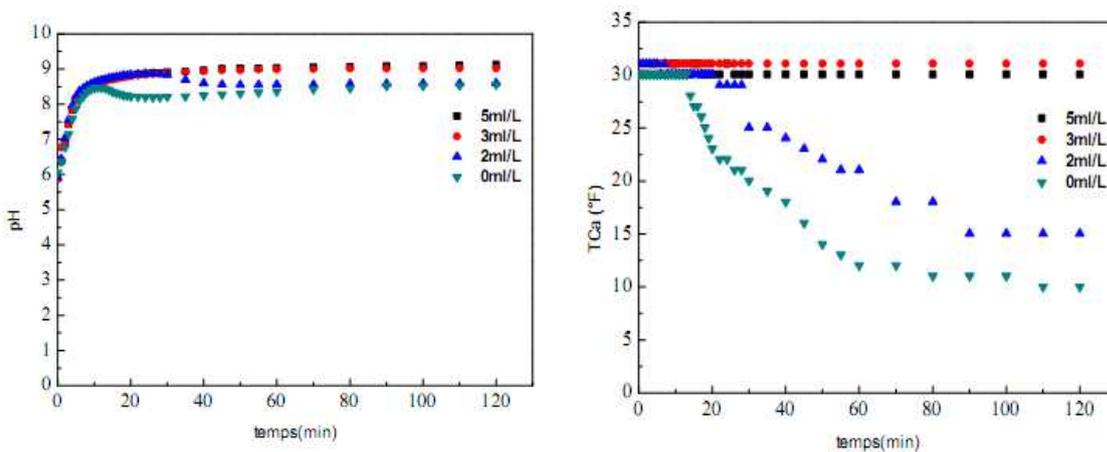


Figure C.III.2 : Évolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 30°f et à 40°C en présence d'inhibiteur [15].

D'après les résultats obtenus, on observe que l'augmentation du volume d'inhibiteur entraîne une élévation de la valeur du pH au point de germination. En effet, la chute du pH se manifeste nettement pour l'essai sans inhibiteur, alors que cette chute devient de moins en moins remarquable pour des volumes croissants en inhibiteur.

Par ailleurs, la chute du titre calcique est de plus en plus retardée lorsqu'on ajoute des volumes croissants en inhibiteur et conduit à des temps de germination plus grands. L'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice n'est pas observé car le TCa reste constant tout au long de l'expérience à

partir d'un volume égal ou supérieur à 3 ml/l (volume efficace) aussi bien à 30 °C qu'à 40 °C pour la teneur 30 °f.

C.III.2 Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 40°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur

Les figures C.III.3 à C.III.6 représentent la variation du pH et du TCa en fonction de temps pour une eau CCP à 40 °f et à différentes températures sur le PEHD en présence et en absence d'inhibiteur.

Effet de la concentration à 40°f et à T=30°C

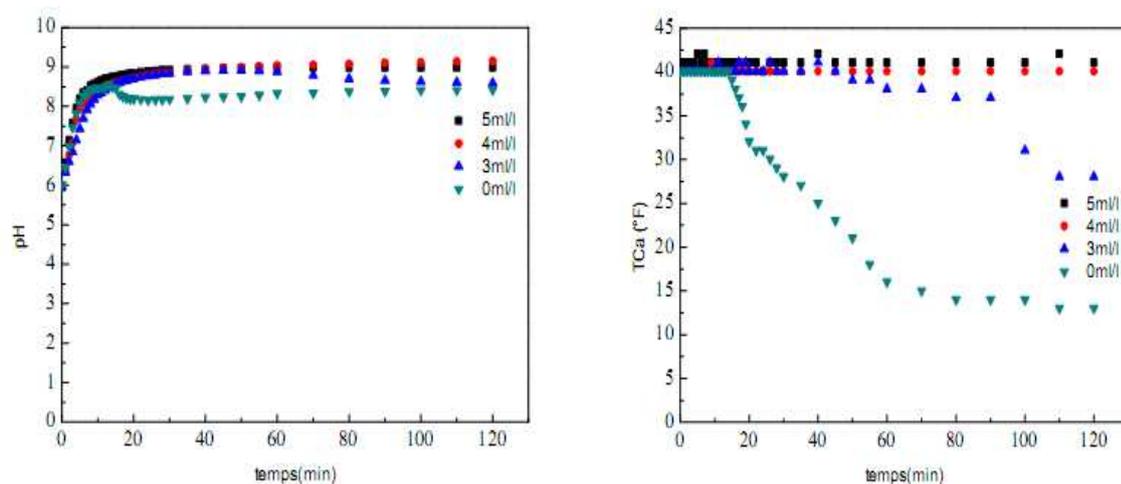


Figure C.III.3 : Évolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 40°f et 30°C en présence d'inhibiteur [15].

Effet de la concentration a 40°f et T= 40°C

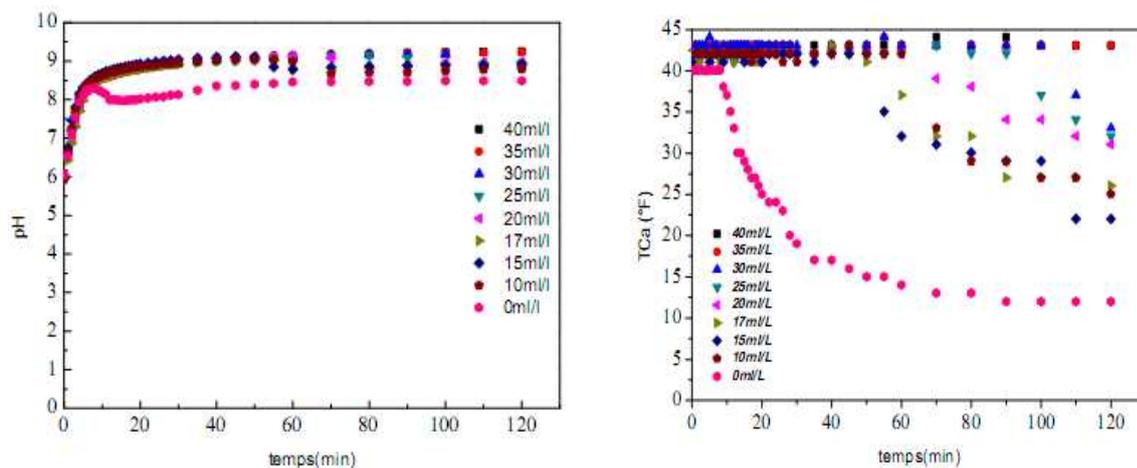


Figure C.III.4 : Évolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 40°f et à 40°C en présence d'inhibiteur [15].

Les résultats obtenus suivent la même tendance que ceux obtenus à 30 °f. Le seul fait notable est le saut en quantité d'inhibiteur enregistré à 40 °C. En effet, le volume efficace en inhibiteur passe de 4 ml/l à 30°C pour atteindre 35ml/l à la température de 40 °C.

C.III.3 Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 50 °f et à différentes températures en présence d'inhibiteur

La variation du pH et du titre calcique est suivie au cours du temps pour une eau CCP à 50 °f et à différentes températures sur PEHD en présence et en absence d'inhibiteur.

Effet de la concentration a 50°f et à T= 30°C

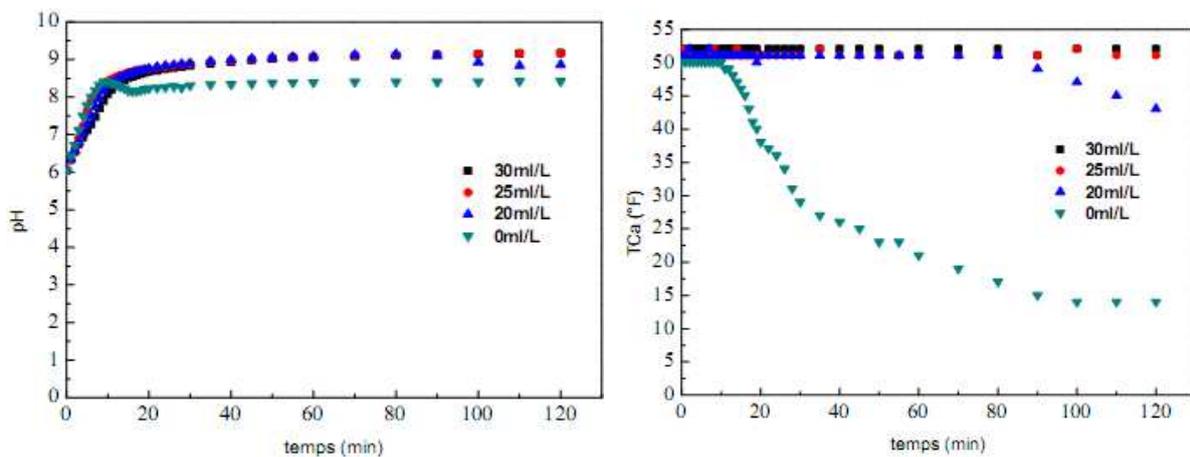


Figure C.III.5 : Évolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 50°f et à 30°C en présence d'inhibiteur [15].

Effet de la concentration a 50°f et à T= 40°C

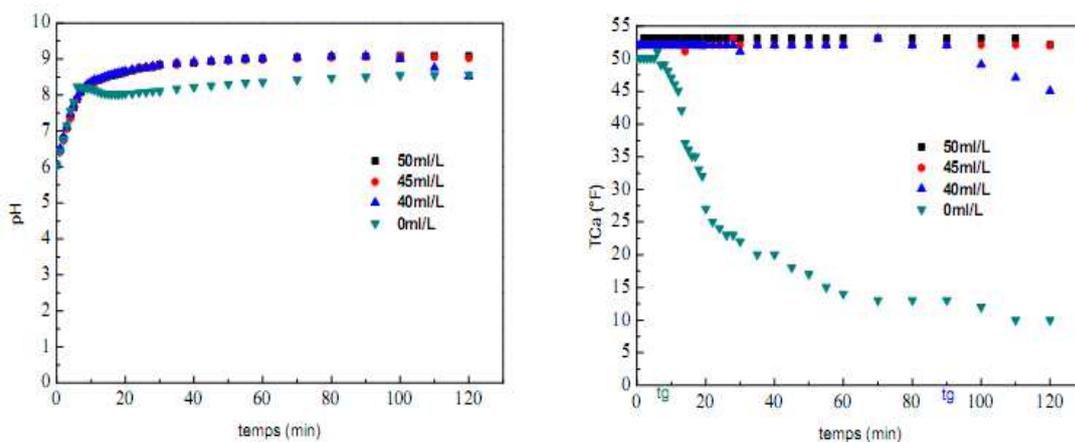


Figure C.III.6 : Évolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 50°f et à 40°C en présence d'inhibiteur [15].

Les résultats obtenus pour une dureté de 50 °f pour différentes températures sur PEHD montrent que la valeur critique du pH des solutions traitées augmente toujours avec le volume de l'inhibiteur et le temps d'entartrage (temps de germination) devient de plus en plus important. Une stabilité totale du titre calcique pendant toute la durée de l'essai est observée en présence d'inhibiteur à un volume de 25 ml/l pour T=30 °C et à un volume de 45 ml/l pour T= 40 °C. Ceci signifie que l'inhibiteur est efficace à ces concentrations. Dans ce cas, l'effet de la température est nettement mis en évidence, car une augmentation de la température de la solution de 10 °C a nécessité un volume optimal en inhibiteur beaucoup plus important.

IV. Etude comparative des inhibiteurs verts

Dans cette partie on va comparer l'efficacité des trois inhibiteurs et cela pour des conditions de travail identique et pour le volume optimal.

Le tableau ci-dessous récapitule les volumes optimaux pour les différents inhibiteurs suivant les conditions de dureté et de température

Tableau C.4 : volumes optimaux pour les inhibiteurs à différentes conditions expérimentaux

T (°C) Dureté (°f)	Volume d'inhibiteur (ml)					
	I _{H,H}		I _{F,F}		I _{F,O}	
	30	40	30	40	30	40
30	3	3	5	10	10	10
40	4	35	5	10	10	10
50	25	45	5	10	10	10

• Solution CCP de 30°f et à T=30 °C

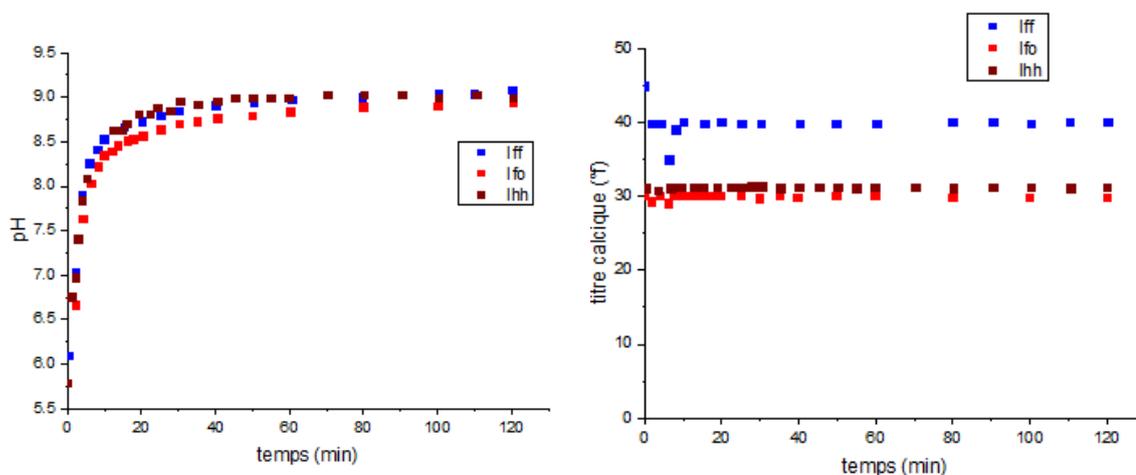


Figure C.IV.1 : Evolution temporelle du pH et du TCa en fonction du temps d'une eau CCP à 30°f et 30°C pour les différents inhibiteurs

D'après la figure C.IV.1 ; les essais expérimentaux montrent que pour une dureté de 30 °f et une température de 30 °C. Les courbes d'évolution du pH en fonction du temps pour les trois inhibiteurs sont presque superposés, or que le suivi de l'évolution du TCa en fonction du temps forme un palier. Cela permet de montrer que I_{HH} est plus stable sur tout le long de l'expérience par rapport aux autres inhibiteurs à voir $I_{F.O}$ et I_{FF} qui subissent à des perturbations au début de l'expérience, d'autre part le volume optimal d' I_{HH} est le plus faible par rapport aux deux autres inhibiteurs ($V_{op} I_{HH} = 3\text{ml}$ $V_{op} I_{F.O} = 10\text{ ml}$ et $V_{op} I_{FF} = 5\text{ ml}$). Dans ce cas l'inhibiteur le plus performant et le plus rentable est le $I_{H.H}$.

Solution CCP de 30°f et à 40 °C

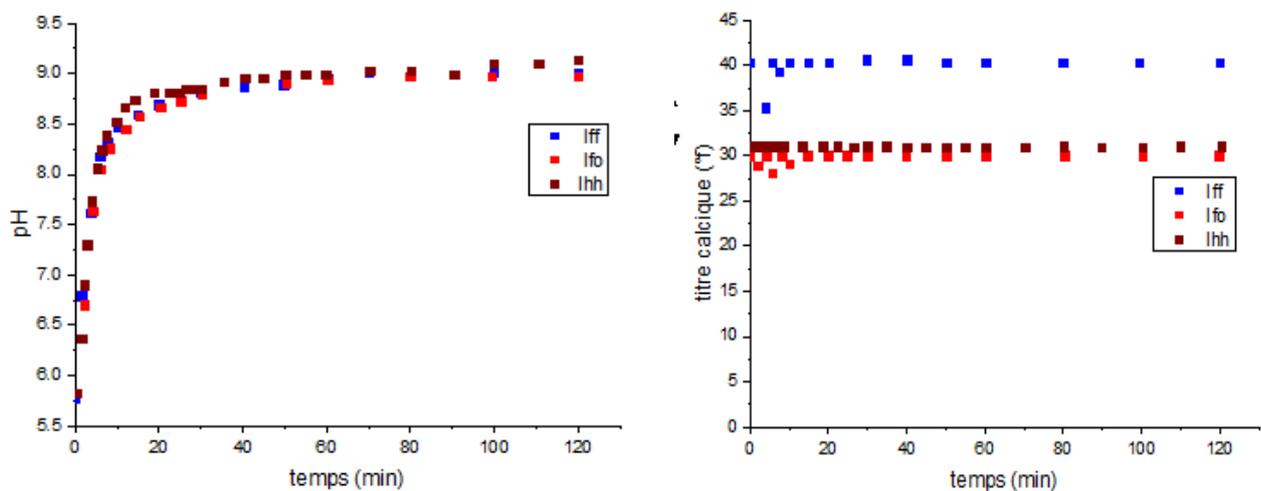


Figure C.IV.2 : Evolution temporelle du pH et du TCa en fonction du temps d'une eau CCP à 30°f et 40°C pour les différents inhibiteurs

D'après la figure C.IV.2, on remarque que pour une dureté de 30°f et une température de 40°C les courbes d'évolution du pH en fonction du temps pour les trois inhibiteurs ont presque la même allure. Le suivi de l'évolution du TCa en fonction du temps reste stable tout le long de l'expérience pour I_{HH} par rapport aux autres inhibiteurs à savoir $I_{F.O}$ et I_{FF} qui subissent des perturbations au début de l'expérience. D'autre part, le volume optimal d' I_{HH} est le plus faible par rapport aux deux autres inhibiteurs ($V_{op} I_{HH} = 3\text{ml}$, $V_{op} I_{F.O} = 10\text{ml}$ et $V_{op} I_{FF} = 10\text{ ml}$). Dans ce cas, l'inhibiteur le plus performant et le plus rentable est le $I_{H.H}$.

• Solution CCP de 40°f et 30 °C

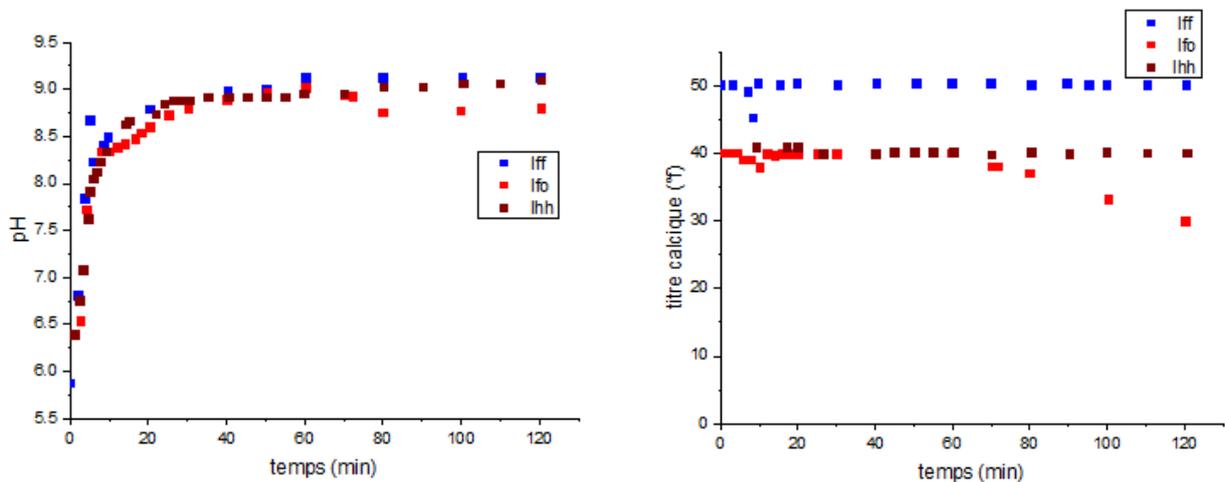


Figure C.IV.3 : Evolution temporelle du pH et du TCa en fonction du temps d'une eau CCP a 40°f et 30°C pour les différents inhibiteurs

D'après la figure C.IV.3, en se basant sur une dureté de 40°f et une température de 30°C. Les courbes d'évolution du pH en fonction du temps pour les trois inhibiteurs sont presque superposées ; or que le suivi de l'évolution du TCa en fonction du temps forme un palier. Ce qui permet de montrer que I_{HH} est plus stable sur tout le long de l'expérience par rapport aux autres inhibiteurs à savoir $I_{F,O}$ et I_{FF} , qui subissent des perturbations au début de l'expérience, et en se basant ainsi sur le volume optimal, on constate que le volume d' I_{HH} est le plus faible par rapport aux deux autres inhibiteurs ($V_{op} I_{HH} = 4\text{ml}$, $V_{op} I_{F,O} = 10\text{ml}$ et $V_{op} I_{FF} = 5\text{ml}$). Dans ce cas l'inhibiteur le plus performant et le plus rentable est le $I_{H,H}$.

• Solution CCP de 40°f et 40 °C

Les figures ci-dessous montrent l'influence des trois inhibiteurs décrit précédemment sur une solution CCP de 40°f à une température de 40°C est cela pour leurs concentrations optimales.

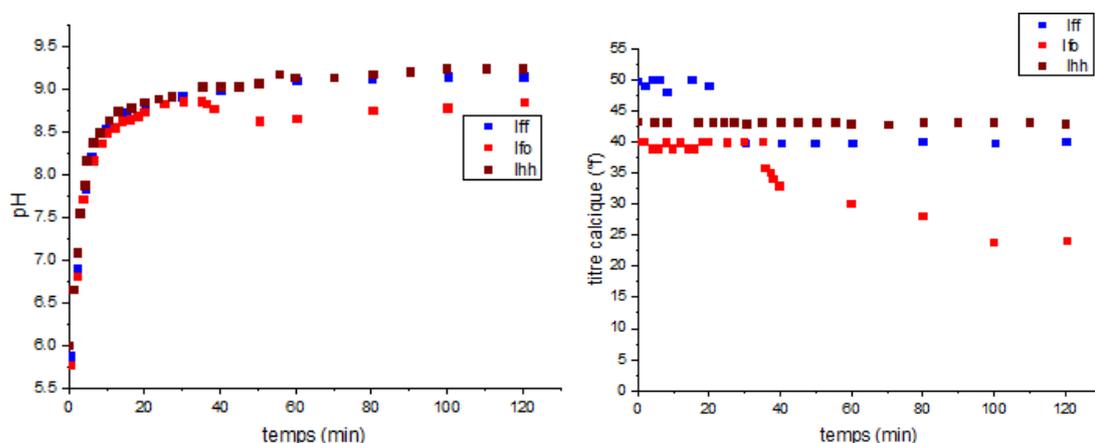


Figure C.IV.4 : évolution du pH et du TCa pour une solution CCP de 40°f à 40°C en présence de différents inhibiteurs verts

La courbe d'évolution du pH en fonction du temps indique que le pH est plus stable pour l'I_{HH} et l'I_{FF} comparativement à la courbe du pH en présence de l'inhibiteurs à base de feuilles d'olivier qui a un pH inférieur au deux autres et qui n'est pas aussi stable (présence de perturbations).

Les courbes pH en présence de l'I_{HH} et l'I_{FF} sont quasiment superposées ce qui signifie que le pH critique pour ces deux inhibiteurs est proche.

La courbe d'évolution du titre calcique au cours du temps permet de dire que l'I_{HH} est le meilleur inhibiteur et cela par le fait qu'il représente un palier tout au long de l'expérience

En ce qui concerne les volumes d'inhibiteurs utilisés on est à 10 ml pour l'I_{FO} (qui ne présente pas cependant une bonne performance comparativement aux deux autres), 10 ml pour l'I_{FF} qui lui étant efficace mais cependant cause une augmentation du titre calcique qui se stabilisera plus tard et finalement un volume de 35 ml pour l'I_{HH}.

Cela permet de dire que pour une dureté de 40°f et à une température de 40 °C l'inhibiteur à base d'Herniaria Hirsuta donne des résultats satisfaisants du fait qu'il n'y a pas eu de précipitation le long de l'essai mais le plus grand inconvénient pour ce dernier est le fait que les quantités utilisées sont assez élevées ce qui peut devenir un inconvénient si il est utilisé à l'échelle industrielle. Pour cette raison, l'inhibiteur à base de feuilles de figuier peut être un meilleur choix si le calcium présent dans l'extrait peut être réduit.

• Solution CCP de 50°f et une température de 30 °C

On a comparé ci-dessous l'effet des trois inhibiteurs pour une solution dont la dureté est de 50°f pour une température de 30°C.

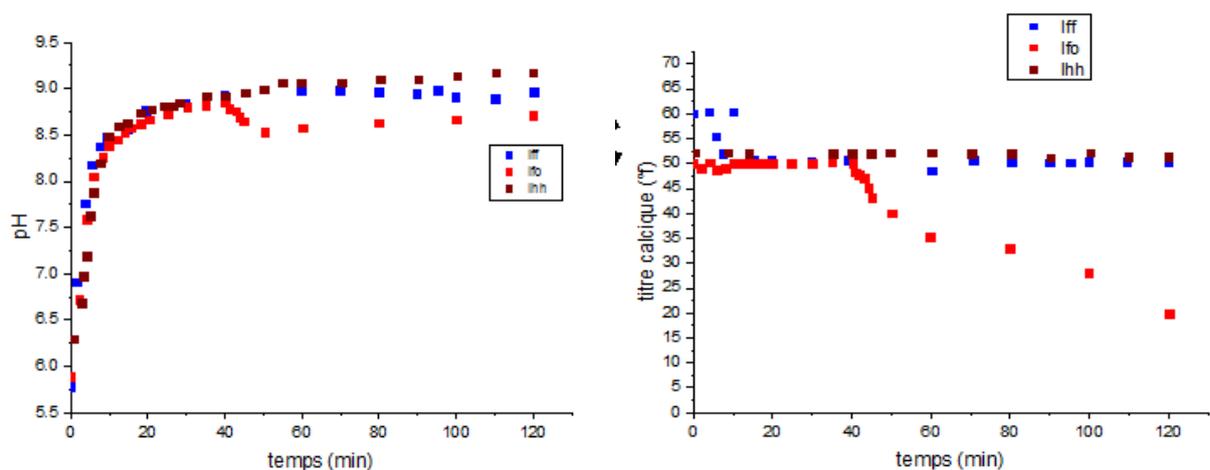


Figure C.IV.5 : Evolution du pH et du TCa en fonction du temps pour une solution CCP de 50°f et à T= 30°C en présence d'inhibiteurs verts

Il a été constaté que l'inhibiteur à base de feuilles d'olivier pour une concentration de 10 ml n'est pas efficace (n'ayant pas de résultats pour des volumes supérieurs est cela en raison de la mousse

qui se forme dans le dispositif expérimental). Que ce soit sur l'évolution du pH ou bien du titre calcique l'inhibiteur à base de feuilles d'olivier n'est pas efficace pour une eau à 50 °f.

L'inhibiteur à base de feuilles de figuier quant à lui permet de retarder la formation du tartre mais ne le bloque pas, il faut donc des volumes plus élevés afin d'atteindre une inhibition totale. L'inhibiteur à base d'Herniaria Hirsuta montre de bons résultats le seul inconvénient reste le fait que les quantités sont elles aussi assez élevées pour une température de 30 °C le volume optimal est de 25 ml.

• Solution CCP de 50°f et à 40 °C

Sur cette partie on compare l'efficacité de trois inhibiteurs pour des volumes de 10 ml pour l'extrait de feuilles d'olivier et de feuilles de figuier ainsi que pour un volume de 45 ml pour l'extrait d'Herniaria Hirsuta.

Les résultats sont illustrés sur les figures ci-dessous

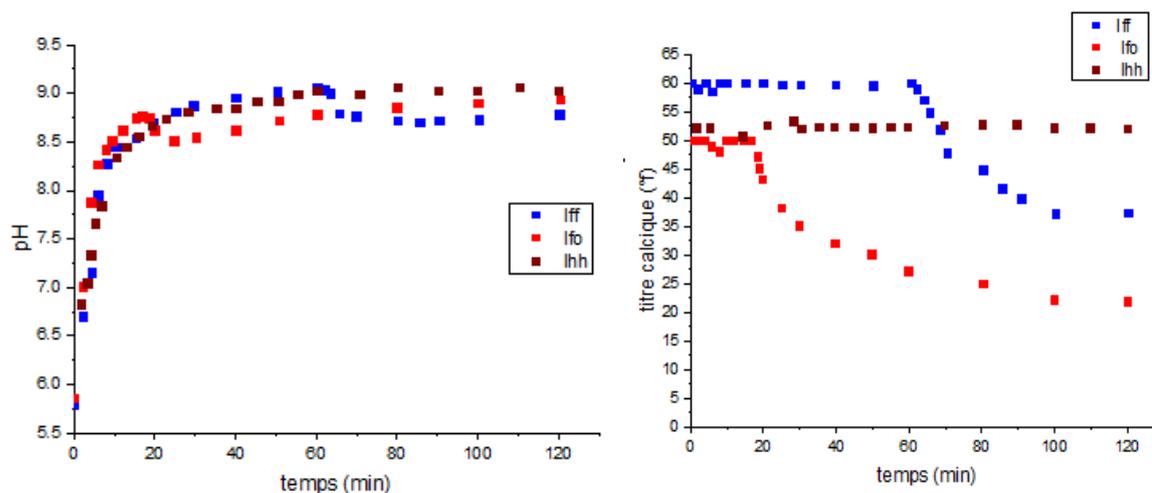


Figure C.IV.6 : Evolution du pH et du TCa en fonction du temps pour une solution CCP de 50°f et à 40°C en présence d'inhibiteurs verts

L'évolution du pH et du titre calcique montre que l'inhibiteur à base de feuilles d'olivier est le moins performant pour ces conditions opératoires et cela par le fait qu'il possède un pH inférieur aux deux autres et par rapport à la courbe du titre calcique que la précipitation en présence de l'inhibiteur à base de feuilles d'olivier on observe une précipitation plus rapide que les deux autres.

L'inhibiteur à base de feuilles de figuier quant à lui retarde un peu plus la précipitation mais elle finit par se produire, cet inhibiteur pourrait être plus efficace à des quantités plus élevées ce qui n'a pas été testé à cause de la formation de mousse qui entrave le bon fonctionnement de l'appareil. L'inhibiteur à base d'Herniaria Hirsuta reste le plus efficace dans ces conditions par le fait qu'il possède un pH plus élevé que les deux autres et que son titre calcique reste stable le long de

l'expérience il est donc le meilleur inhibiteur des trois, mais son plus grand défaut est la quantité utilisée qui est assez conséquente le rendant moins rentable au niveau industriel.

Le tableau suivant résume le meilleurs choix parmi les trois inhibiteurs verts testé et cela selon la température et la dureté de l'eau CCP à traiter.

Tableau C.VI.5 : tableau récapitulatif des volumes optimaux des inhibiteurs verts

Dureté (°f)	Température (°C)	
	30	40
30	I _{HH} (3ml)	I _{HH} (3ml)
40	I _{HH} (4ml)	I _{FF} (10ml)
50	I _{HH} (25ml)	I _{HH} (45ml)

Conclusion

Conclusion

Dans ce mémoire nous avons effectué une analyse comparative des résultats obtenus précédemment pour trois inhibiteurs testés en laboratoire qui sont : les feuilles d'olivier, les feuilles de figuier et *Herniaria Hirsuta*, trois plantes abondantes sur le territoire national. Les tests ont été effectués par la technique LCGE qui consiste à faire précipiter le carbonate de calcium en dégageant le CO₂ de l'eau par le fait de faire barboter un gaz (air) cela en fait la méthode qui se rapproche le plus de la réalité sur le PEHD, matériau utilisé dans les conduites d'eau potable.

Cette étude comparative nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Il a été constaté que la dureté influence sur la cinétique d'entartrage et cela en faisant diminuer le temps de germination avec l'augmentation de la dureté
- Plus les températures sont élevées plus le temps de germination diminue
- La quantité d'inhibiteur à utiliser est de plus en plus importante à mesure que la dureté et que la température augmentent.

L'étude comparative a permis de conclure que l'inhibiteur à base d'extrait aqueux d'*Herniaria Hirsuta* était le plus efficace mais aussi le plus rentable mis à part pour la dureté 40°f et à la température de 40°C où il a été constaté que l'extrait de feuilles de figuier était le plus rentable par rapport au volume utilisés

Cependant il faut bien noter que les tests ont été réalisés sur des eaux calcocarboniquement pure. Il est à noter qu'il faut prendre compte des autres ions lorsqu'on s'intéresse aux eaux naturelles.

PERSPECTIVES

Compte tenu de la situation exceptionnelle que nous avons vécu cette année, il serait intéressant d'étudier l'effet des extraits d'écorce d'orange et de grenade, toutes les deux ayant fait le fruit de recherches auparavant avec des résultats plus au moins satisfaisants mais obtenue par voie électrochimique, les tests à réaliser par LCGE pourraient avoir des résultats plus proche de la réalité.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : N. Elkouadi, « Inhibition de l'entartrage par l'extrait de feuilles d'olivier » ; Mémoire Master, Université M'Hamed Bougera Boumerdes, 2016.
- [2] : A.Arzate, S.Robaine, A.Batungwanayo ; « Entartrage des échangeurs de chaleur dans l'industrie alimentaire. Problématique acéricole » ; 4010052-RVL-0813 ; 2013.
- [3] : S.Alouache, S.Yahiaoui, «Etude de l'effet inhibiteur de l'extrait du Grenadier (Punica Granatum) sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium », Mémoire Master, Université Abderrahmane Mira Bejaia, 2018.
- [4] : Y.Hanafi, « Caracterisation electrochimique de l'entartrage et l'inhibition par l'acide Hydroxypropylènediphosphonique : cas de la pompe à vide de la papetrie de Baba Ali», Mémoire Magister, Université M'hamed Bouguerra Boumerdas ,2005
- [5] : F. KEMNER, J. McCALLIEN, G. GELOSI, E. SOULATGES, Ch. VIEULLE. « Manuel de l'eau». Technique et documentation-Lavoisier, Paris. 1984.
- [6] : R. Jaouhari, « Etude de l'entartrage électrochimique et du traitement magnétique des eaux ». Thèse de doctorat, Université de Mohamed V. Maroc, 2000.
- [7] : E. P. Lansky, R. A. Newman. « Punicagranatum (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer». Journal of ethnopharmacology. N°109. Pages 177-206, 2007.
- [8] : A. Khalil. « Méthodologie d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de d'efficacité des produits antitartre». Thèse de doctorat, université de Paris VI, 1994.
- [9] : Fondation Nationale de la Santé, « Manuel pratique d'analyse de l'eau ».4ème édition, Brasilia 2013.
- [10] : DEGRÉMONT, « Mémento technique de l'eau ». Tom1, 2ème édition. Technique et documentation, France. 1952.
- [11] : 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°3,303-323. 2010.
- [12] : A.BENALLOU, « Analyse physico-chimique des effluents provenant de la laiterie d'Arib.Centre », université de Khemis Miliana, 2004.
- [13] : F. BOUCHEMA, « Diagnostic de la qualité des eaux souterraines et superficielles de la région de Biskra ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra. 2017.
- [14] : L.Chelli, N. Djouhri. « Analyses des eaux de réseau de la ville de Bejaïa et évaluation de leur pouvoir entartrant » ; Mémoire de Master, Université A-Mira de Bejaïa, 2013.
- [15] : S. Dekkouche, B. Bechar. « Étude du phénomène d'entartrage et de son inhibition par un tartrifuge vert par la méthode de dégazage contrôlé du CO2 ». Mémoire de Master, Université A-Mira de Bejaïa, 2014.
- [16] : Y.BOULAHLIB née BENDAOU, « contribution à l'étude des procédés électrochimiques d'adoucissement des eaux dures ». Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri, Constantine 2015.
- [17] : Environnement Canada, « Qualité des eaux de surface au Canada-un Aperçu. Direction de la qualité des eaux ». Direction des eaux intérieures 1997.
- [18] : F. Herbinot. « Alimentation en eau potable». Agence de l'eau seine- Normandie, Nanterre, France.
- [19] : Décret exécutif n° 11-125 du 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
- [20] : N. Cherchari, W. Chikbouni « Etude comparative de cinq inhibiteurs d'entartrage par la technique chronoampérométrie». Mémoire de Master, Université A-Mira de Bejaïa, 2005.
- [21] : H. Teghidet. « Contribution à l'étude de l'entartrage par voie électrochimique : Influence de différents paramètres sur la cinétique de déposition du tartre ». Mémoire de Magistère, Université A-Mira de Bejaia, 2004.
- [22] : K. Walha. « Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud tunisien ». Thèse de Doctorat, Université de SFAX de Tunisie, 1999.

- [23] : R. Aidoud, « Etude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartrant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Setif1, 2017.
- [24] : H. Elfil, H. Roques. « Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales. Partie I : Etude de l'influence des compagnons de cristallisation ». Journal de la société chimique de Tunisie, vol. 4, N°9 Juin 2001.
- [25] : A. S. Manzola, M. Ben Amor. « Etude des équilibres des phases du carbonate de calcium : Influence des compagnons cristallisation ». J. Phys. IV, France 11, 2001.
- [26] : N. Andritsos. A. J. Karablas. « The influence of particulates on CaCO₃ scale formation ». Journal of heat transfer; Vol. 121. 225-227 ; Février, 1999.
- [27] : C. Garcia. « Etude de l'action d'un additif phosphoré sur l'entartrage et sur la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamique d'une cellule à canal ». Thèse de doctorat, Université Paris VI, France. 2002.
- [28] : H. Roques. « Fondements théoriques du traitement chimique des eaux ». Vol 1 et 2, 1990.
- [29] : 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 A. Mira de Bejaia, 2012.
- [30] : M. M. Tlili. « Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage ». Thèse de Doctorat, Université de SFAX de Tunisie. 2002.
- [31] : L. Albingre, Y. Lepeticorps. « Institut chimie et matière condensée de bordeaux ». Les cahiers de l'ADF -N°12 -13 -1er trimestre 2002.
- [32] : O. Johensen. « L'encyclopédie des minéraux » ; Adaptions française : declachaux et Nistle, Paris, 2002.
- [33] : C. Gabrielli, M. Keddou, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset, M. Zidoune. « Estimation of the deposition rate of thermal calcareous scaling by the electrochemical impedance technique ». J. Electroanal. Chem.; Vol. 412, 189-193, 1996.
- [34] : F. Krauss, W. Schriever. « Die hydrate des calciums carbonates »; Z. Anorg. Allgem. Chem, 188, 259-273, 1930.
- [35] : D. Kralj, L. Brevevic. « Dissolution kinetics and solubility of carbonate monohydrate ». Colloids and surfaces A: physicochemical engineering aspects, 96, 287-293, 1995.
- [36] : J. Y. Gal, Y. Fovet, N. Gache. « Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Elaboration of an experimental method and a scaling model ». Water research; 36, 755-763, 2002.
- [37] : S. Ghizellaoui, M. Euvrard, J. Lédion, A. Chibani. « Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes ». Desalination 206, 185-197, 2007.
- [38] : L. Legrand, P. Leroy ; « Prévention de la corrosion et de l'entartrage dans les réseaux de distribution d'eau », 1995.
- [39] : A. Qudus. « Effect of hydrodynamics on the deposition of CaCO₃ on stainless steel ». J. Desalination ; 142, 57-63, 2002.
- [40] : L. Kotbia. « Etude du caractère incrustant des eaux et son inhibition par des essais chimiques et d'électrodéposition ». Mémoire de Magister, Université des frères Mentouri de Constantine, 2010.
- [41] : C. Melkia. « Etude de phénomène d'entartrage et de corrosion des installations de refroidissement dans la wilaya de Tebessa (Cimenterie d'Elmalabiod) ». Mémoire de Magister, Université de Tébessa, 2010.
- [42] : B. Ziani, L. Haddadi. « Etude comparative de l'effet de deux inhibiteurs (vert et commercial) sur la précipitation du carbonate de calcium ». Mémoire de Master. Université A. Mira de Bejaïa. (2014).
- [43] : L. N. Plummer, E. Busenberg; « The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂ -H₂O solution between 0 to 90°C, and evaluation of the aqueous model for the systems CaCO₃ -systems »; Materi. Perform. 24 (10), 10-15, 1985.
- [44] : M. Zidoune ; « Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques » ; Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat, 2002.

- [45] : B.Ziani, L.Haddadi ; «Etude comparative de l'effet de deux inhibiteurs (vert et commercial) sur la précipitation du carbonate de calcium» ; Mémoire de Master, Université AMira de Bejaïa, 2014.
- [46] : D. Keddache, H. Bouaskeur ; « Effet du substrat et de la nature de l'eau sur la précipitation et l'inhibition du tartre. Application de la spectroscopie d'impédances électrochimiques » ; Mémoire d'Ingénieur d'état, Université A-Mira de Bejaïa, 2011.
- [47] : H. Elfil ; « Etude des mécanismes, de la prévision et de la prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium » ; Thèse de doctorat, Université de Gabes, 2005.
- [48]:F. HUI, J. LÉDION. Evaluation methods for the scaling power of water. Journal European of Water Quality (Journal Européen d'Hydrologie) T.33 Fasc. 1 2002.
- [49] : J.LEDION, P .LEROY, J.P LABBE, « Détermination du pouvoir incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. » TSM l'eau, juillet - août 1985, 323-328.
- [50] : M .ZIDOUNE, A .KHALIL, P .SAKYA, C .COLIN, R .ROSSET ; « Mise en évidence de l'effet anti-incrustant de l'acide aminotris-(methylènepolyphosphonique) par chronoampérométrie et électrogravimétrie, Electrochimie », C. R. Acad. Sci, Paris, t. 315, Série II, 1992, 795 - 799.
- [51] : W .LIN, C .COLIN, R.ROSSET, « Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage ». TSM l'eau 85, N0 12 1990 (613-620).
- [52] : C .GABRIELLI, M .KEDDAM, H .PERROT, A. KHALIL, R .ROSSET, ZIDOUNE Characterization of the efficiency of antiscald treatments of water – Part I, Chemical processes, J. Appl. Electrochem, 26 1996, 1125 - 1132.
- [53] : Mme Semine ras Hadda. « Etude des méthodes d'évaluation et d'inhibition du pouvoir incrustant des eaux dures ». Thèse de doctorat Université des Frères Mentouri. Algerie.2018.
- [54] : J. L CHOLET, J .LEDION, « Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil antitartre magnétique », TSM L'eau, Septembre 1988, 435 - 442.
- [55] : S .GHIZELLAOUI, J .LEDION, S .GHIZELLAOUI, A .CHIBANI, « Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré ». Desalination 166, 2004; 315 -327.
- [56]: T. NOMURA, T. NAGAMURNE Analytica Chimica Acta, 155(1) 1989, 231-234.
- [57]: K. K KANAZAWA, J. G .GORDON II The oscillation frequency of quartz resonator in contact with liquid, Analytica Chimica Acta, 175, 1985, 99.
- [58] : A .KHALIL, P .SASSIAT, C .COLIN, C .GABRIELLI, M. KEDDAM, R .ROSSET Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz. C. R. Acad. Sci. T. 314. Série II 1992, 145 -149
- [59] : T .LANDOLT, Corrosion et chimie de surface des matériaux, Traité des matériaux, vol. 12, Presse Polytechniques et universitaire romandes, Lausanne 1993.
- [60] : G .SAUERBREY, Using the oscillating crystals weighing of thin films and to microbalance, Zeit Physik, Volume 155, Issue 2 1959, 206 - 222.
- [61]: H.Feitler 1972. The scale meter: a new method for determining the critical pH of scaling. Mater. Prot. Proform. 11 (1) : 31-35.
- [62] : H. Roques. Thèse d'état Toulouse, France. 1964.
- [63] : C. Hort, A.Martin Dominguez, C.Rabut, H.Roques. Tribune de l'eau 1995. Vol 48.
- [64] : A. Hadfi, « Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand Agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés », Thèse de doctorat Université Ibn Zohr Agadir-Maroc, 2012
- [65] : M.Euvrard, J. Lédion, Ph. Leroy. 1997. Effects and consequences of electric treatment in preventing scaling in drinking water systems. J. Water SRT-Aqua 46: 71-83.
- [66] : J. Lédion, B. François, J. Vienne. 1998. Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par Précipitation Contrôlée Rapide. Journal Européen d'Hydrologie 28 (1) : 15-35.

- [67] : J. Lédion, Y. Gueugnon, C. Ribal, P. Combaz, J. Verdu. 1993. L'entartrage des Matières Plastiques. TSM l'Eau 7-8 : 355-360
- [68] : C. Duffau, J. P. Turchet, A. Sandra. 1995. Etude thermochimique de l'entartrage à l'aide du Scalmatic-batch. L'Eau, l'Industrie, les Nuisances 186: 50-55.
- [69] : R.Rosset, M. Zidoune, C. Gabrielli, M. Keddou, G. Maurin, H. Perrot. 1996. Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique au moyen d'une sonde thermique. C. R. Acad. Sci. Paris 322 (2b): 335- 341.
- [70]: C.Gabrielli, M.Keddou, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset, M. Zidoune. 1996b. Estimation of the deposition rate of thermal calcareous scaling by the electrochemical impedance technique. J. Electroanal. Chem. 412: 189-193.
- [71] : V. Stark, 1997 Méthodes de mesures permettant de caractériser l'effet de traitements Physiques antitartre, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse
- [72] : W. Win, P. Combaz, C. Herbert, C. Perichon. Détection automatique de la menace d'entartrage du circuit de refroidissement d'une centrale nucléaire. L'Eau, L'Industrie, les Nuisances: 180 1995, 51-54.
- [73] : F.Alimi, M. Tlili, M. Ben Amor, C. Gabrielli, G.Maurin, 2006 Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate. Water Research, 40(10), 1941-1950.
- [74]: F.Alimi, M.Tlili, M. Ben Amor, C. Gabrielli, and G. Maurin, 2007 Influence of Magnetic field on calcium carbonate precipitation. Desalination, 2006(1-3), 163-168.
- [75] : R.Rosset. Les procédés physique antitartre : mythes ou réalité ? L'actualité chimique. Janvier-Février. 1992.
- [76] : S.Benslimane, « Etude chimique des eaux naturelles en Algérie (région de Batna) : développement des méthodes expérimentales et de calcul pour l'étude des propriétés (équilibre carbonique et corrosion et dépôts...) et du traitement (deminéralisation, conditionnement de ces eaux », Thèse de doctorat, Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1(2017).
- [77]: A.Khalil, R.Rosset, C.Gabrielli, M. Keddou, and H. Perrot, 1999 Characterization of the efficiency of antiscalant treatments of water. Part II: Physical processes. Journal of Applied Electrochemistry, 29(3), 339-346
- [78]: W. J., Liu, Hui, F. Lédion, and Wu, X. W. 2008 Inhibition of Scaling of Water by the Electrostatic Treatment. Water Resources Management, 23(7), 1291-1300
- [79] : LEFRANÇOIS N, RAVARINI N .Procédés physiques du traitement de l'eau, 50 millions de consommateurs, Avril 1990, 70-71.
- [80]: R.ELIASSEN, R.T. SKRINDE, W.B.DAVIS, Experimental performance of miracle water conditioners. Jour AWWA Octobre 1958, 1371-1384.
- [81]: Y.P.Lin, P.C.Singer, 2005, Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. Water Research 39(19), 4835-4843
- [82] : P. LEROY, « Le traitement des eaux à l'aide des appareils antitartre électroniques ». TSM, L'eau, Juin 1987, 253-260.
- [83] : J. Lédion. L'entartrage. Ecole supérieure d'art et métiers. Paris. France.2001.
- [84] : R. Desjardins. Le traitement des eaux. Technique et documents. Paris. 1997.
- [85] : A. Khalil, C. Colin, C. Gabrielli, M. Kheddou, R. Rosset. Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique par impédancemétrie et microscopie électronique à balayage. C.R.Acad. Sci. Paris 7.316. Série II. 1993.19-4.
- [86] : A.DOMINIGUEZ Contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage : Influence de la matière humique dans l'inhibition de la croissance cristalline du carbonate de calcium, Thèse de doctorat INSA de Toulouse, Décembre 1994.
- [87]: D.Hasson, H., Shemer, and A Sher, 2011 State of the Art of Friendly "Green" Scale Control Inhibitors: A Review Article. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(12), 7601-7607

- [88] : D.Liu, F. Hui, J.Ledion, and F. Li, 2011 Effectiveness of copper and zinc ions in preventing scaling of drinking water. *Environmental Technology*, 32(6), 609-616.
- [89] : R. AIDOU. « Eude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartrant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira ». Thèse de doctorat. Université F. Abbas, Sétif-1. Algérie. 2017.
- [90] : 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.
- [91] : R. Rosset, F. Nguyen, K. Walha, M. Ben Amor et A. Daoud ; L'entartrage par les eaux géothermales du Sud – Tunisien ; TSM numéro 11 – Novembre 1996, p : 67 – 73.
- [92] : 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.
- [93]: G.M.Graham, L.S. Boak, and K.S.Sorbie, "The Influence of Formation Calcium and Magnesium on the Effectiveness of Generically Different Barium Sulphate Oilfield Scale Inhibitors", SPE Production and Facilities, Vol. 18, Issue No. 1, pp. 28 - 44, February 2003c.
- [94]:C.GABRIELLI, G. MAURIN, G.POINDESSOUS, R.ROSSET. Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process. *J. of Cristal Growth*, 200 1999,36-250.
- [95] : A.BERNARD .Cristallisation-déformation-dissolution des carbonates. Actes du congrès Bordeaux.33 1980, 17-18.
- [96]: Y.P LIN, P C. SINGER, And Inhibition of calcite precipitation by orthophosphate: Speciation and thermodynamic considerations. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 70 (2006) 2530–2539.
- [97]: B.MASON, DONALDSON. Effect of precipitation inhibitors on calcium carbonate scale formation, *Journal of cristalGrowth*, 62 1982, 106 - 112.
- [98]: K .EFTHIMIOS, GIANNIMARAS, G.PETROS KOUTSOUKOS.The crystallisation of calcite in the presence of orthophosphate. *Journal of colloid and interface science*, vol 116, 1987 No.2.
- [99] : F.NGUYEN, Contribution à l'étude des procédés inhibiteurs de l'entartrage : procédés chimiques ; procédés physiques par microélectrolyse, Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, 1996, 233.
- [100]: R., Ketrane, B., Saidani, O.Gil, L.Leleyter, and F.Baraud, 2009 Efficiency of five scaleinhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. *Desalination*, 249(3), 1397-1404.
- [101] :F.HUI, Carcia-Camacho, R.Rossot ; «2012 Propiétes, chimie analytique et impacte sur l'environnement des polycarboxylates utilisés dans les détergents »*Analysis* ; 1995 ; 23 ; p58-65.
- [102]: .M .Gloede, T .Melin, « Potentiel and limitations of molecularmodelling approches for scaling and scale inhibition mecanismes». *Desalination* 199. 26-28 .2006
- [103] : A.Jada, R.Ait Akbour, C.Jacquemet, J.M.Suau, O.Guerret, Effet of sodium Polyacrylate molecular weight on the crystallogenesis of calcium carbonate. *Journal of crystal Growth* 306. 373-382. 2007
- [104]: Zahid Amjad, « Advences in cristal growth inhibition technologies » Edition Kluwer Academic Publishers 2002.
- [105] : S. Bara, « rôle de la bentonite de Maghnia sur la cinétique de formation du tartre », Mémoire de fin de cycle, univérsité de Bejaia 2007.
- [106] : D.Liu, 2011 Research on Performance Evaluation and Anti-ScalingMecanism of Green Scaleinhbitors by Static and DynamicMethods, Thèse de doctorat, L'école Nationale Supérieure d'art et Métiers Spécialité "Mécanique Matériaux" (PIMM), Paris Tech. France.Supérieure d'art et Métiers Spécialité "Mécanique Matériaux" (PIMM), Paris Tech. France.
- [107]: R. A.Gross, and B. Kalra, 2002 Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297(5582), 803-7.

- [108]: E.B. ITUEN, JI. IME-SUNDAY, « Inhibition of Oil field Scales using Plant Materials: A peep into green Future », *Chemistry Research Journal*, 2017, 2(5):284-292.
- [109]: F.R.Johannsen, Toxicologie profile of carboxymethylinulin, *food chem.Toxicol* 14 2003, 49-59.
- [110]: D. L., Verraest, J. A., Peters, H.Bekkum, and G. M. Rosmalen, 1996 Carboxymethylinulin: A new inhibitor for calcium carbonate precipitation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(1), 55-62
- [111]: Emmanuel Girasa, Marc Dewispelaere « Polyaspartate, a new alternative for the conditioning on the proprieties of water and stean in kyoto
- [112]: A.L Kavitha, T.Vasudevan, H.GurumaleshPrabu « Evaluation of synthesized antiscalants for cooling water system application » *Desalination* 268 30-45 2011.
- [113]: C.Gabrulli, M.Keddam, H.Perrot, A.Khalil, R.Rosset, M.Zidoune « Characterisation of efficiency of antiscaletreatment of water .Part I: chemical process » *J.appliedElectrochem* 26, 1125-1132; 1996.
- [114]: M.Glode, T.Melin « Potentials and limitations of molecular modelling approaches for scaling and scale inhibiting mechanisms » *Desalination* 199, 26-28, 2006.
- [115]: N.Wada, K.Kanamura, T.Umegaki. Effect of carboxylic acid on the crystallisation of calcium carbonate. *J.Colloid interface Sci.*233, 2001, 365-370.
- [116]: M. M., Reddy, and A. R. Hoch, 2001 Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235(2), 365-370
- [117]: F.Manoli, E.Dalas, Calcium carbonate crystallisation in the presence of glutamic acid, *J.Cryst. Growth* 222; 2001, 293-297.
- [118]: P.Malkaj, J.Kanakis, E.Dalas. The effect of leucine on the crystal growth of calcium carbonate, *J.CrystGrowth* 266, 2004, 533-538.
- [119]: E.Dalas, A.Chalias, D.Gatos, K.Barlos, The inhibition of calcium carbonate crystal by cysteine-rich Mdm2 peptide, *J.Colloid Interface Sci.*300, 2006, 536-542.
- [120]: R.Menzri, S.Ghizellaoui, M.Tlili Calcium carbonate inhibition by green inhibitors: Thiamine and pyridoxine .*Desalination* 404, 2017.
- [121]: X.Yang, G.Xu. The influence of xanthan on the crystallization of calcium carbonate .*J.Cryst.Growth* 314, 2011, 231-238.
- [122]: B.Ekemini Ituen, I. Joy Ime-Sunday, Edidiong A. Essien. Inhibition of Oilfield Scales using Plant Materials: A Peep into Green Future. *Chemistry Research Journal*, 2017, 2(5):284-292
- [123]: G. Vasylyev, V. Vorobyova, and T. Zhuk. *Raphanus sativus* L. Extract as a Scale and Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Tap Water. *Hindawi Journal of Chemistry* Volume 2020, Article ID 5089758
- [124]: A. Hajizadeh, Tayebe Bagheri Lotfab ad, Manochehr Bahmaei. Assessment of aqueous extract of *Gypsophila aretioides* for inhibitory effects on calcium carbonate formation *Green Process Synth* 2019; 8: 464-473.
- [125]: Z. Belarbi, J. Gamby, L. Makhloufi, B.Sotta, B.Tribollet. Inhibition of calcium carbonate Precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea*. *J Cryst Growth*.386. 208 214, 2014.
- [126]: A. Karar « Etude électrochimique et physicochimique des conduites d'eau potable » .Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas-Sétif 2011.
- [127]: E Khamis, E. El- Rafey, A.Abdel-Gaber, A.El-Hefnawy, M SalahEl-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.
- [128]: A.M .Abdel-Gaber, B.A.Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E.Abd-El-Khaled .A natural extract as scale and corrosion inhibitors for steel surface in brine solution .*Disalination* 278, 2011, 337- 342.
- [129]: A.M .Abdel-Gaber, B.A.Abd-El-Nabey, E. Khamis, H.Abd-El-Rhmann, H.Aglan, A.Ludwick. Green anti-scalant for cooling water systems .*Int .J.Electrochem.Sci.*7, 2012, 11930-11940.

- [130]: Mashudu Ramakuela, Amos Adeniyi, Maurice Onyango, Richard Mbaya, Opeyemi A. Oyewo. Performance Evaluation of Orange Peels as Anti-Scaling Agent for Pretreatment of Water. 11th ICARD | IMWA | MWD Conférence – “Risk to Opportunity.
- [131] : PEYRON L., 1992 : Techniques classiques actuelles de fabrication des matières premières naturelles aromatiques. Chapitre 10, pp 217 – 238. Cité In : Les arômes alimentaires. Coordinateurs RICHARD H. et MULTON J.-L. Ed. Tec & Doc-Lavoisier et Apria. 438 p.
- [132] : E.Bouchouka, extraction des polyphénols et étude des activités antioxydante et antibactérienne de quelques plantes sahariennes in chimie 2016, Badji Mokhtar de Annaba. p. 114.
- [133] :T. CECCHINI, B.TICLI (2008). Les plantes Médicinales, édition, De Vecchi, Paris : 13.
- [134] : P.I., Penchev, « Étude des procédés d’extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions », 2010, INPT.
- [135] : S.ELHADDAD, Les extraits des plantes médicinales, Mémoire Master 2014, Université ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, p25.
- [136] : E. BASSENE & G.OLSCHWAN 1987. Plantes médicinales Africaines. Plantes médicinales et phytothérapie, Tome 21 :173-176.
- [137] : L.R. LUICITA, « Etude de l’extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe ». Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse. France. 2006.
- [138] : S.N. NAIT, « Etude phytochimique des extraits chloroformiques des plantes Pituranthos chloranusthus et Marrubium vulgare ». Mémoire de magister. Université de Batna. Algérie 2007.
- [139] : Marie Elisabeth LUCCHESI. 2005, Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l’extraction des huiles essentielles. Université de La Réunion, thèse.
- [140] : K.MÖLLER : La distillation à l’alambic, un art à la portée de tous. Editorial UNICO. 2008, P.152
- [141]: Wang, L. and C.L. Weller, Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. Trends in Food Science & Technology, 2006. 17(6) : p. 300-312.
- [142] : Michel, T., « Nouvelles méthodologies d’extraction, de fractionnement et d’identification : application aux molécules bioactives de l’argousier (Hippophae rhamnoides) », Université d’Orléans, 2011.
- [143] : M. PIOCHON, « Étude des huiles essentielles d’espèces végétales de la flore laurentienne : Composition chimique, activités pharmacologiques et Hémi synthèse, Mémoire Master, L’UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI», 2008.
- [144]: M.M. KINGSTON et S.J., HASWELL, 1997: Microwave – Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation, and applications. Edition American Chemistry Society, Washignton, DC, p772.
- [145] : 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 certaine paramètres » ; Mémoire d’ingénieur, Université A. Mira, Béjaia 2005. Ecole National d’Ingénieur de Gabes 2005.
- [146] : Z.BELARBI, « Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé : Utilisation d’inhibiteurs verts », Mémoire Magister, université Abderrahmane Mira Bejaia, 2009.
- [147] : N. Ghemmit, C. Krauss, B. Riffault, H. Khireddine, O. Gil, D. Chateigner «Calcareous précipitation in synthetic seawater by the degasification method study of homogeneous and heterogeneous précipitation», 1er Colloque Maghrébin sur le Traitement et le Dessalement des Eaux : CMTDE 2007.
- [148] : M. Zidoune « Contribution à la connaissance des mécanismes d’entartrage par diverses méthodes électrochimiques » ; Thèse de Doctorat, Université Paris VI 1996.
- [149] : 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.
- [150] : Frédéric SERNA, Jean LAGNEAU, Jean-Marc CARPENTIER ; aquot ; diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques & quot, Centre de Recherches de l’Industrie Belge de la Céramique, Avenue du Gouverneur Emile Cornez, 4, 7000 MONS.

[151] : C. Yahiaoui, « Étude cinétique du phénomène de la précipitation du CaCO_3 par dégazage de CO_2 de l'eau. Effet des inhibiteurs verts », Mémoire Master, université Abderrahmane Mira Bejaia, 2019.

[152] : B. Wojtkowiak, M. Chabanel, « spectrochimie moléculaire », Technique camp ; Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France 1977.

[153] : Magamou GUEYE. « Caractérisation par infrarouge a transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosilicés : cas du 3-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE (APTES) ». Thèse de doctorat. Université de Lorraine. France, 2016.

[155] : Athénaïs Davantès. « Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution ». Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie Paris. France, 2015.

[155] : A.M. ABDEL-GABER, B.A. ABD-EL-NABEY, E. KHAMIS, D.E. ABD-ELKHALEK, « Investigation on fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalant for CaCO_3 ». Desalination 230, 2008, 314-328.

Résumé

Le domaine de l'eau en Algérie rencontre des problèmes divers dont le plus répandue et le plus persistant est le tartre dont le constituant principal est le carbonate de calcium (CaCO_3). Ce dépôt compact qui adhère sur n'importe quelle surface a des conséquences sur l'efficacité, le bon fonctionnement des installations et des conduites de distribution des eaux, engendrant des dommages aussi bien techniques qu'économiques. Pour y remédier des inhibiteurs de tartre sont utilisés. La prise de conscience de la communauté a eu pour recours l'usage d'inhibiteurs dits verts plus respectueux de l'environnement et de la santé humaine.

Le présent travail a pour objet une étude comparative entre trois inhibiteurs verts tous issus d'extraits de plantes locales. Les trois inhibiteurs ont été testés lors des années précédentes au sein du Département de Génie des Procédés (Université de Bejaia). La précipitation du carbonate de calcium lors de ces tests a été réalisée par la méthode de dégazage contrôlé de CO_2 présent dans l'eau (LCGE) à étudier. Cette méthode d'entartrage accéléré et qui se rapproche le plus du phénomène réel, a été menée sur une cellule de travail est en PEHD, le matériau qui est largement utilisé pour les conduites d'eau potable.

Mots clés : Eau, tartre, CaCO_3 , PEHD, inhibiteur vert, méthode LCGE

Abstract

The water sector in Algeria encounters various problems, the most widespread and the most persistent one is scale. Calcium carbonate (CaCO_3) is the most constituent of scale. This compact deposit, which adheres to any surface, has consequences for the efficiency and proper functioning of water distribution systems and pipes, causing both technical and economic damage. To remedy this, scale inhibitors are used. The awareness of the community has resorted to the use of so-called green inhibitors more respectful of the environment and human health.

The object of this work is a comparative study between three green inhibitors all derived from local plant extracts. The three inhibitors have been tested in previous years in Process Engineering Department (university of Bejaia). The calcium carbonate precipitation during these tests was carried out by the method of controlled degassing of CO_2 present in water (LCGE). This method of accelerated scaling and which most closely approximates the real phenomenon was carried out on a work cell made of HDPE, the material which is widely used for drinking water pipes.

Key words: Water, scale, CaCO_3 , HDPE, green inhibitor, LCGE method