

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. Mira-Béjaïa

Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème

Étude cinétique et inhibition du phénomène d'entartrage en utilisant un inhibiteur chimique par la méthode de dégazage contrôlée LCGE sur un substrat en Polypropylène (PP)

Présenté par :

ADOUANE Sonia

BERKOUKI Fariza

Soutenu le 11 octobre 2020 devant le jury composé de :

Mme R. AITOUT

Professeure

Présidente

Mme K. AOUDIA

Maître de conférences

Examinatrice

Mr R. KETRANE

Maître de conférences

Encadrant

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier le Dieu tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de le terminer.

Ce travail, qui fait l'objet de ce mémoire, a été réalisé au Laboratoire d'électrochimie, de corrosion et de valorisation énergétique (LECVE) de l'Université de Bejaia sous la direction du Mme D. OUKIL.

Nos sincères remerciements vont à notre promoteur, Mr Rachid KETRANE, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de nous superviser, pour ses précieux conseils, ses orientations, et la confiance qu'il nous a accordé, pour lequel nous nous souviendrons de ses traits vraiment humains, qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous tenons à remercier Mme R. AITOUT, pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mme K. AOUDIA, pour avoir accepté d'évaluer notre travail.

Nous sommes très reconnaissants envers tout le personnel du laboratoire en particulier Mme. BARADAI, Mme AMRANI, Mme MERABET, Mme KHALFOUN, Mr MAMASSE pour L'aide et les conseils.

Nous tenons à remercier la technicienne du labo Mme L. HIBER qui a mis à la disposition tous les moyens possibles.

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les gens qui nous ont aidé de loin ou de près.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un amour profond

*A celle qui m'a arrosé de la tendresse et d'espoirs, à la source d'amour incessible, à
La mère des sentiments sublimes Qui m'a bénie par ses prières ... **ma mère***

*A mon support dans ma vie, qui m'a appris, m'a encouragé et m'a dirigé vers la
Gloire ... **mon père***

*A mes chères sœurs **Asma & Sérine***

*A mes chers frères **Lounes, Rayane et Adem** qu'illuminent toujours mon chemin.*

A Mes oncles et leurs épouses

A Mes tantes adorées

A Tous mes cousins et mes cousines

*A mes meilleures copines **Melissa, Yasmina & Wissem***

*A mes autres amis **Lila, Mouna, Fulla, Walid, Karim, Kamel, zaki, massi &
Redouane.***

*A ma binôme **Sonia***

FARIZA

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un amour profond

A celle qui m'a arrosé de la tendresse et d'espoirs, à la source d'amour incessible, à

*La mère des sentiments sublimes Qui m'a bénie par ses prières ... **ma mère***

A mon support dans ma vie, qui m'a appris, m'a encouragé et m'a dirigé vers la

*Gloire ... **mon père***

*A ma chère sœur **Yasmina***

*A mes chers frères **Ilyes, Fahim, Yacine, Sofiane et Rafik** qu'illuminent toujours*

mon chemin.

*A mes belles sœurs adorées **Souhila, Yasmina et Sihem***

*A Mes petits neveux **Manassa, Youcef, Abdou, Kenza, sifou, Djanna, Amira,***

Amina, Younes, Zakaria, Younes, Ilouise et Yasmine

A Mes oncles et leurs épouses

A Mes tantes adorées

A Tous mes cousins et mes cousines

*A mes meilleures copines **Katia & Sarah***

*A mes autres amis **Lila, Mouna, Walid, Hamza, Karim, Massi, Zaki***

& Redouane

*A ma binôme **Fariza***

SONIA

Liste des abréviations

CCA : Carbonate de calcium amorphe

CCM : Carbonate de calcium monohydraté

CCP : Eau calcocarbonique pur

EDTA : Acide éthylènediaminetétraacétique

°f : Degré français

IAP : produit d'activité ionique

INS : international numbering system

KS : Constante de solubilité

LCGE : Laboratoire de Chimie et de Génie de l'Environnement

pH : Potentiel hydrogène

pHcr : Potentiel hydrogène critique

P_{CO2} : pression du CO₂

PE : Polyéthylène

PVC : Polychlorure de vinyle

PP : Polypropylène

T : température.

TA : Titre alcalimétrique

TAC : Titre alcalimétrique complet

TCa : titre calcique

TH : Titre Hydrométrique

tg : temps de germination.

TH : Titre hydrotimétriqu

Liste des figures

Chapitre II : Phénomène d'entartrage

Figure A.II.1. Photos des dépôts de tartre de carbonate de calcium dans la canalisation

Figure.A.II.2. (a) photo MEB de la calcite. (b) photo MEB l'aragonite. (c) photo MEB la

Figure A.II.2. (a) photo MEB du carbonate de calcium amorphe. (b) photo MEB du carbonate de calcium monohydraté. (c) photo MEB du carbonate de calcium hexahydraté

Figure A.II.3. Diagramme général illustrant le concept de sursaturation

Figure A.II.4. Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH

Chapitre III : Equilibre calco-carbonique

Figures A.III.1. Domaines thermodynamiques de l'entartrage

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

Figure A.III.3. Schéma des échanges de matières aux interfaces et dans la phase liquide

Figure A.III.4. Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH

Chapitre IV : Méthode d'évaluation du pouvoir entartrant

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

Figure A.IV.2. Schéma du montage expérimental, comprenant la cellule à jet immergé, le système d'alimentation en eau, la microbalance à cristal de quartz avec son fréquencesmètre, la commande électrochimique et la surveillance par ordinateur PC

Figure A.IV.3. Variation du pH en fonction de l'addition de NaOH

Figure A.IV.4. Montage expérimental de la méthode LCGE

Figure A.IV.6. Montage initial du test PCR

Figure A.IV.8: Principe du test en continu sur tubes

Chapitre V : Inhibition de l'entartrage

Figure A.V.1 : Structure des phosphates

Figure A.V.2. Structure des phosphanates

Figure.A.V.3. Structure des inhibiteurs phosphoniques HEDP, ATMP, EDTMP, DTPMP

Chapitre VI : Matériaux polymériques utilisés dans les conduites d'eau

Chapitre VI : Matériaux polymériques utilisés dans les conduites d'eau

Figure A.VI.1. La formule chimique de pvc

FigureA.VI.2. Polymérisation de PVC

Partie B : Mise en œuvre expérimentale

Figure B.1. Schéma du dispositif expérimental de la technique (LCGE)

Figure B.2. Photo du dispositif expérimental de la technique de Dégazage contrôlé

Figure B.3. Schéma de la cellule de travail

Figure.B.4. La cellule de travail

Figure.B.5. Dispositif expérimental de barbotage

Figure B.6. Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai

Figure B.7. Organigramme de l'application Excel

Figure B.8. Filtration sous vide d'une eau CCP

Partie C : Résultats et discussion

Figure C.1. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à 30°C

Figure C.2. Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°f et à 30°C

Figure C.3. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C

Figure C. 4. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C

Figure C.5. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C

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

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

Figure C.8. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C

Figure C.9. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 30°f et à différentes températures

Figure C.10. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 30°f et à différentes températures

Figure C.11. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 40°f et à différentes températures

Figure C.12. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 40°f et à différentes températures

Figure C.13. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 50°f et à différentes températures

Figure C.14. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 50°f et à différentes températures

Figure C.15. Photo des dépôts récupérés pour chaque essai

Figure C.16. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.17. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.18. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.19. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.20. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.21. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 50°C Et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.22. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 40°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.23. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 40°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.24. Evolution du PH en fonction du temps pour une eau CCP à 40°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.25. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 40°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.26. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 40°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.27. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 40°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.28. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.29. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.30. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.31. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.32. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Figure C.33. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les eaux naturelles

Tableau A.I.1. Classification des éléments rencontrés dans l'eau

Tableau A.I.2. Teneur des différents éléments en fonction de l'alcalinité

Tableau A.I.3. Classement des eaux selon le TH

Tableau A.I.4. Correspondance entre différentes unités

Tableau A.I.2. Normes algériennes du ministère des ressources en eau (depuis 22 mars 2011)

Chapitre II : Phénomène d'entartrage

Tableau A.II.1. Solubilité dans l'eau pure des différentes formes de CaCO_3

Tableau A.II.2. Concentration du CO_2 dissous exprimé en mmol.L^{-1} et en mg.L^{-1} en

Tableau A.II.3. Les différentes valeurs de Ω

Partie C : Résultats et discussion

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

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

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

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

Tableau C.6. Résultats comparatifs des masses déposées de carbonate de calcium sur les substrats en PP, PE et PVC dans une eau CCP à 50°C et à 40°C .

Tableau C.7. Les Volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à différentes duretés et à différentes températures sur un substrat en PP.

Sommaire

Sommaire

Introduction	1
A.I.1. Cycle de l'eau.....	3
A.I.2. Définition de l'eau	3
A.I.3. Statistique sur l'eau.....	3
A.1.3.1. Eau dans le monde.....	3
A.1.3.2. Eau en Algérie	4
A.1.3.3. Répartition de l'utilisation de L'eau.....	4
A.I.4. Sources naturelles de l'eau.....	4
A.I.4.1. Eaux souterraines	4
A.I.4.2. Eaux de surface	5
A.I.4.3. Eaux de mer et des océans	5
A.I.5. Composition des eaux naturelles.....	6
A.I.5.1. Eléments minéraux.....	6
A.I.5.2. Impuretés.....	6
A.I.5.3. Gaz dissous dans l'eau	7
A.I.5.4. Sels minéraux.....	7
A.I.6. Paramètres caractéristiques de la qualité des eaux.....	7
A.I.6.1. Propriétés organoleptiques	7
A.I.6.2 Caractéristiques physico-chimiques.....	8
A.I.7. Eau potable.....	11
A.I.7.1. Dureté de l'eau potable	11
A.I.7.2. Normes de potabilité	12

Chapitre II : Phénomène d'entartrage

A.II.1. Définition de l'entartrage.....	13
A.II.2. Causes de l'entartrage.....	13
A.II.2.1. Causes d'ordre thermodynamique	14
A.II.2.2. Causes d'ordre cinétique.....	14
A.II.3. Conséquences de l'entartrage	14
A.II.4. Généralité sur la cristallisation du carbonate de calcium	15
A.II.4.1. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium.....	15
A.II.4.1.1. Formes anhydres	15
A.II.4.1.2. Formes hydratées	16

A.II.4.2. Solubilité.....	16
A.II.4.2.1. Solubilité du carbonate de calcium dans l'eau	17
A.II.4.3. Phases de formation du carbonate de calcium	19
A.II.4.3.1. Sursaturation	19
A.II.4.3.2. Germination	20
A.II.4.3.3. Croissance cristalline	22
A.II.5. Paramètres influençant le phénomène d'entartrage	23
A.II.5.1. Température	23
A.II.5.2. pH	23
A.II.5.3. Pression.....	24
A.II.5.4. Substrat	24
A.II.5.5. Effet de la dureté de l'eau.....	24
A.II.5.6. Agitation	25
A.II.5.7. Composition chimique de l'eau	25
A.II.5.7.1. Influence des ions Ca^{2+}	25
A.II.5.7.2. Influence des ions Mg^{2+}	26
A.II.5.7.3. Influence des ions SO_4^{2-}	26
A.II.5.7.4. Influence des ions Na^{2+} et Cl^-	26
A.II.5.7.5. Influence des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}	26
A.II.5.7.6. Concentration en oxygène dissous.....	27

Chapitre III : Equilibre calco-carbonique

A.III.1. Description du système calco-carbonique	28
A.III.2. Interfaces	30
A.III.2.1. Interface gaz/ liquide	30
A.III.2.2. Phase liquide.....	31
A.III.2.2. Interaction solide/ liquide	32
A.III.3. Rupture de l'équilibre calco-carbonique	33

Chapitre IV : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant

A.IV.1. Méthodes électrochimiques.....	34
A.IV.1.1. Chronoampérométrie (CA)	34
A.IV.1.2. Chronopotentiométrie	36
A.IV.1.3. Technique d'impédance électrochimique	37

A.IV.1.4. Voltrampérométrie	37
A.IV.2. Méthodes chimiques.....	37
A.IV.2.1. Méthode du pH critique	37
A.IV.2.2. Méthode LCGE	38
A.IV.2.3. Méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR)	39
A.IV.2.4. Méthode d'entartrage sur polymère	40
A.IV.2.5. Méthode d'évaporation	40
A.IV.2.6. Technique de la double décomposition.....	41
A.IV.2.7. Test continu sur tube	41
A.IV.3. Méthodes thermiques	42

Chapitre V : Inhibition de l'entartrage

A.V.1. Procédés physiques.....	44
A.V.1.1. Traitement magnétique	44
A.V.1.2. Traitement électromagnétique	44
A.V.1.3. Traitement électrolytique.....	45
A.V.1.4 Traitement électrostatique	45
A.V.1.5 Traitement ultrasonique.....	45
A.V.1.6. Traitement par macro-électrolyse.....	45
A.V.2. Procédés chimiques	45
A.V.2.1. Vaccination acide	46
A.V.2.2. Adoucissement par précipitation	46
A.V.2.2.1. Adoucissement par addition de chaux	46
A.V.2.2.2. Adoucissement par addition de chaux et de soude	47
A.V.2.2.3. Adoucissement par excès de chaux	47
A.V.2.2.4. Adoucissement par excès de chaux et de soude	47
A.V.3. Inhibiteurs de l'entartrage.....	47
A.V.3.1. Mode action d'inhibiteur	48
A.V.3.1.1. Inhibition de la germination	48
A.V.3.1.2. Inhibition de la croissance	48
A.V.3.2. Classification des inhibiteurs.....	49
A.V.3.2.1. Phosphate inorganique.....	49
A.V.3.2.2. Phosphonates	50
A.V.3.2.3 Polycarboxylates.....	51

A.V.3.3. Autres types d'inhibiteurs.....	52
A.V.3.3.1. Inhibiteurs polymériques	52
A.V.3.3.2 Amines grasses filmantes	53
A.V.3.3.3 Inhibition du tartre par l'argile	53
A.V.3.4. Inhibiteurs verts	53
A.V.4. Paramètres influençant l'efficacité des inhibiteurs.....	54
A.V.4.1. Effet de la température sur les inhibiteurs	54

Chapitre VI : Matériaux polymériques utilisés dans les conduites d'eau

VI.1. Polychlorure de Vinyle (PVC).....	56
VI.1.1. Définition de PVC.....	56
A.VI.1.2. Propriété de polychlorure de vinyle	57
A.VI.1.3. Avantages de PVC	58
A.VI.1.4. Inconvénients du PVC.....	58
A.VI.1.5. Différents usages du PVC	58
A.VI.1.6. Process de fabrication de PVC	58
A.VI.2. Polyéthylène	59
A.VI.2.1. Définition de polyéthylène	60
A.VI.2.2. Classification de polyéthylène	60
A.VI.2.3. Propriétés de polyéthylène	60
A.VI.2.3.1. Propriétés physico-chimiques	60
A.VI.2.3.2. Propriétés thermiques.....	61
A.VI.2.4. Avantages de polyéthylène.....	61
A.VI.2.5. Inconvénients du polyéthylène.....	62
A.VI.2.6. Différent usages de polyéthylène	62
A.VI.2.7. Fabrication de polyéthylène	62
A.VI.2.7.1. Obtention de l'éthylène.....	62
A.VI.2.7.2. Raffinage et le vapocraquage	62
A.VI.2.7.3. Réactions de polymérisation de l'éthylène	63
A.VI.3. Polypropylène	63
A.VI.3.1. Définition de polypropylène.....	63
A.VI.3.2. Différents types de polypropylène	64
A.VI.3.3. Avantages du polypropylène.....	64
A.VI.3.4. Inconvénients de polypropylène.....	64

A.VI.3.5. Différents usages de polypropylène	64
A.VI.3.6. Recyclage du polypropylène	65
A.VI.3.7. Caractérisations de polypropylène	65
A.VI.3.7.2. Propriétés mécaniques.....	65
A.VI.3.7.3. Propriétés chimique-corrosion	66
A.VI.3.7.4. Propriétés électriques	66
A.VI.3.8. Fabrication de polypropylène.....	66
A.VI.3.8.1. Description du processus Ziegler-natta.....	66
A.VI.3.8.2. Techniques de mise en œuvre du pp	66

Partie B : Mise en œuvre expérimentale

B.1. Description du dispositif expérimental.....	68
B.1.1. Cellule de travail.....	69
B.1.2. Bain thermostaté.....	70
B.1.3. Thermostat.....	70
B.1.4. Compresseur d'air.....	70
B.1.5. Débitmètre à gaz.....	70
B.1.6. Divisculeur.....	70
B.1.7. pH-mètre avec sonde de température	71
B.1.8. Micropipette.....	71
B.2. Solutions et réactifs	71
B.2.1. Solutions d'eau calcocarbonique pure (CCP).....	71
B.2.2. Solution d'EDTA à 0,01 M	71
B.2.3. Solution de noir d'ériochrome T (NET) dans l'éthanol absolu.....	72
B.2.4. Solution tampon ammoniacal à pH=10	72
B.2.5. Solution d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄) à 0,1M.....	72
B.3. Etude cinétique d'entartrage	72
B.3.1. Condition opératoire	72
B.3.2. Principe de la Technique de dégazage contrôlé LCGE	72
B.3.3. Calcul du coefficient de sursaturation (Ω).....	73
B.3.4. Déroulement d'un essai.....	75
B.4. Etude inhibition d'entartrage	76
B.4.1. Inhibiteur d'entartrage TD-ASCAL.....	76
B.4.1.1. Propriétés physiques et chimiques	76

B.1.1.2. Stabilité et réactivité	77
--	----

Partie C : Résultats et discussions

C.I. Etude cinétique de précipitation du carbonate de calcium.....	78
C.I.1. Effet de la dureté de l'eau.....	78
C.I.2. Effet de la température	85
C.I.3.1. Evaluation des masses déposées de tartre.....	90
C.I.3.2. Comparaison entre les masses de dépôt totale sur les substrats	91
C.II. Inhibition du phénomène d'entartrage	92
Conclusion.....	104
Références bibliographiques.....	105

Introduction

Introduction

L'eau est un élément essentiel de la vie. Elle couvre plus de 70% de la surface de la terre. Elle entre dans toutes les compositions de la matière vivante. Elle est également responsable de toute activité biologique et chimique. Plus l'eau contient de sels de calcium et de magnésium, plus elle est dure. Il en résulte des précipitations de tartre qui sont extrêmement préjudiciables aux réseaux de distribution d'eau des installations industrielles, ainsi qu'aux réseaux d'eau potable et d'irrigation (AEP) [1,2].

La dureté de l'eau en contact avec les parois des canalisations stimule la création de revêtements mécaniquement résistants, très adhésifs et parfois très durs, connus sous le nom de tartre, et c'est le plus gros problème de l'eau en Algérie [3].

L'entartrage naturel de l'eau dure est une source de préoccupation majeure dans une variété d'activités industrielles et domestiques. L'eau en contact avec les matériaux est l'origine de l'entartrage [4].

La création d'une couche solide, thermiquement isolante, adhérent aux surfaces exposées à l'échange thermique. La nature du fluide chauffé et la procédure de chauffage utilisée déterminent le type d'entartrage. Dans les systèmes alimentaires, l'entartrage est causé par des sels à solubilité inverse ou des composants thermiquement instables tels que les protéines et autres polymères organiques. Les dépôts sont formés principalement de carbonate de calcium [5].

Le carbonate de calcium est un minéral composé de calcium et de carbone. Le CaCO_3 est le composant le plus commun dans le tartre déposé par les eaux naturelles. Par ordre croissant de stabilité, il présente trois polymorphes : la vaterite (hexagonale), l'aragonite (orthorhombique) et la calcite (rhomboédrique). Le moteur fondamental de tout détartrage est l'échange de CO_2 entre les phases liquide et gazeuse. Plusieurs études sur le système carbonique et calcocarbonique (CaCO_3 , CO_2 , H_2O) en fonction de la température et la pression ont été menées. Si l'on considère, d'une part, la composition très variable des eaux naturelles et d'autre part, les phases cristallographiques du carbonate de calcium, l'étude de ce système triphasé devient de plus en plus difficile [6,7,8,9].

Les dépôts de tartre prennent beaucoup de temps à s'accumuler dans les canalisations. Par conséquent, des méthodes accélérées pour étudier les phénomènes d'entartrage ont représenté un moment décisif dans l'étude des facteurs qui influencent le dépôt de carbonate de calcium.

Ces méthodes peuvent être divisées en trois groupes : électrochimiques, chimiques et thermiques [2].

L'ajout d'inhibiteurs d'entartrage à la solution est l'une des stratégies les plus efficaces pour prévenir le processus d'entartrage. De nombreux ajouts hydrosolubles ou polyélectrolytes, par exemple, peuvent affecter le mécanisme de croissance des cristaux, la nucléation, la forme et la taille des cristaux, ainsi que le polymorphe du carbonate de calcium [10].

L'objectif de cette recherche est d'étudier la cinétique d'entartrage et les effets de trois paramètres sur la précipitation du carbonate de calcium, à savoir la dureté de l'eau, la température et la nature de substrat qui est le polypropylène (PP). Nous nous intéressons également à l'inhibition du phénomène d'entartrage en testant un inhibiteur chimique à base de phosphonates

Ce travail est divisé en trois parties, la première (partie A) est consacrée à l'étude bibliographique et elle contient six chapitres comme suit :

- Chapitre I : Généralité sur les eaux naturelles ;
- Chapitre II : Phénomène d'entartrage ;
- Chapitre III : Equilibre calcocarbonique ;
- Chapitre IV : Méthode d'évaluation du pouvoir entartrant ;
- Chapitre V : Inhibition du l'entartrage ;
- Chapitre IV : Matériaux polymériques utilisés dans les conduites d'eau.

Dans la deuxième partie (Partie B), on traite la technique expérimentale utilisée et la description de montage réalisés afin d'étudier le phénomène d'entartrage par la méthode de dégazage contrôlé LCGE.

Enfin, dans la dernière partie de ce mémoire (Partie C), elle présente l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leurs discussions et une conclusion générale pour terminer ce mémoire.

Partie A
Synthèse
bibliographique

Chapitre I

Généralités sur l'eau

Chapitre I : Généralités sur les eaux naturelles

A.I.1. Cycle de l'eau [11]

L'eau, élément pouvant se retrouver sous trois formes (liquide, gazeuse et solide).

L'évaporation lente et incessante des fleuves, des lacs et des mers provoque la formation dans la haute atmosphère, de nuages qui par condensation se transforment en pluie. Une fraction des eaux de pluie ruisselle à la surface du sol et va grossir les cours d'eau et les lacs, d'où elle est sujette d'une part à l'évaporation d'autre part à l'infiltration à travers le sol. Une partie des eaux d'infiltration est reprise par la végétation qu'elle alimente avant d'être rejetée dans l'atmosphère, c'est l'évapotranspiration. L'autre partie s'accumule dans le sous-sol pour former des nappes souterraines qui, à leur tour, peuvent former des sources émergentes à la surface du sol.

A.I.2. Définition de l'eau [12,13]

L'eau est un facteur essentiel pour la vie, c'est un composé fondamental pour tous les organismes vivants. Il est désigné sous le nom « solvant universel », de formule chimique H_2O , est une molécule qui résulte de l'union d'un atome d'oxygène chargées négativement avec 2 atomes d'hydrogène chargées positivement. La structure molécules 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 ».

L'eau est la substance minérale la plus répandue à la surface du globe. On peut la trouver sous trois formes (vapeur, solide, liquide). Elle constitue l'hydrosphère. Son volume est estimé à $1385 \cdot 10^6 \text{ Km}^3$, dont environ 97,4% dans les océans, 2% sous forme de glace et 0,6% seulement constituant les eaux douces continentales.

A.I.3. Statistique sur l'eau [14]

Il est difficile de donner un ordre de grandeur, même approximatif, de la quantité d'eau contenue dans la croûte terrestre.

A.1.3.1. Eau dans le monde [15]

L'eau couvre environ 70% de la planète, c'est-à-dire environ 1,4 milliards de km^3 . C'est pour cela qu'on donne souvent à la terre le nom de planète bleue.

Dans toute cette eau, 97,2% est de l'eau salée et seulement 2,8% est de l'eau douce.

Les 2,8% d'eau douce se répartissent de la façon suivante :

- 2,15 % de glace polaire
- 0,63 % d'eaux souterraines

- 0,02% d'eaux de surface (lacs, fleuves, rivières...)
- 0,001% d'eau atmosphérique

La majorité de l'eau douce est sous forme de glace polaire qui est inutilisable. Il ne reste donc qu'environ $\frac{1}{4}$ de l'eau douce pour que tous les habitants de la planète bleue puissent assouvir leurs besoins, c'est donc très peu.

A.1.3.2. Eau en Algérie [16]

En Algérie, les ressources en eau sont réparties comme suit :

- 100 milliards de m³ de précipitations totales dans le nord de l'Algérie, dont 85 % s'évapore et 15 % constitue l'écoulement superficiel ;
- 12,4 milliards de m³ d'écoulement superficiels ;
- 1,8 milliard de m³ d'eaux souterraines mobilisables dans le nord et sont exploités à près de 90 % ;
- 6 milliards de m³ mobilisables en tenant compte des sites favorables techniquement (hydrologie, topographie, géologie, etc..) ;
- 4,8 milliards de m³ mobilisables actuellement ;
- 2 milliards de m³ mobilisés pour une centaine de barrages ;
- 29 barrages en construction actuellement.

A.1.3.3. Répartition de l'utilisation de L'eau [15]

Utilisation des prélèvements mondiaux en eau :

Agriculture : 70 %

Industries : 20 %

Consommation domestique : 10 %.

A.I.4. Sources naturelles de l'eau [13,17]

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

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

A.I.4.1. Eaux souterraines [13]

Ce sont les eaux qui ne se sont ni réévaporées ni retournées à la mer par ruissellement. Elles s'infiltrent dans le sol et le sous-sol et s'y accumulent pour constituer les eaux souterraines.

La nature du terrain sous lequel se trouvent ces eaux est un déterminant de leurs compositions chimiques, cependant elles sont appelées aussi les eaux propres car ils répondent `en général` aux normes de potabilité. Pourtant, ces eaux sont moins sensibles aux pollutions accidentelles, elles perdent totalement leur pureté originale dans le cas de contamination par des polluants.

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

A.I.4.2. Eaux de surface [18]

Ce type des eaux englobe toutes les eaux circulantes ou stockées à la surface des continents. Elles proviennent soit des nappes souterraines, soit des eaux de ruissellement. Elles peuvent se trouver stockées en réserves naturelles (rivières, lacs, étangs ...) ou bien artificielles (ex : barrages). La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par ces eaux durant leurs parcours dans l'ensemble des bassins versants.

Les eaux de surface sont le siège, dans la plupart des cas, d'un développement d'une vie microbienne à cause des déchets rejetés et de l'importante surface de contact avec le milieu extérieur.

C'est à cause de ça que ces eaux sont rarement potables sans aucun traitement.

Leur température varie en fonction du climat et des saisons. Elles sont ordinairement riches en oxygène et donc en dioxyde de carbone.

A.I.4.3. Eaux de mer et des océans [17,19]

Les mers et les océans constituent des énormes réservoirs d'eau. Elles représentent près de 97,4 % du volume d'eau existant actuellement sur notre planète. Le reste est la part des eaux continentales (eaux souterraines et eaux superficielles).

Les océans recouvrent environ 361 millions de kilomètres carrés, soit 70,8% de la surface du globe. Leur volume total atteint 1,37 milliard de kilomètres cubes et leur profondeur moyenne est de l'ordre de 3700 - 3800 m. Près de la moitié des eaux océaniques dépasse 3000 m de profondeur, le point le plus profond est la fosse des Mariannes, avec 11020 m de profondeur. La masse volumique de l'eau de mer est entre 1020 et 1035 kg.m⁻³, la masse totale des eaux océaniques est environ 1,4.10²¹ kg, soit 0,023 % de la masse totale de la Terre.

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

A.I.5. Composition des eaux naturelles

A.I.5.1. Eléments minéraux [20]

L'eau de mer contient approximativement entre 30 à 40 g.L⁻¹ 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 (SO₄²⁻), magnésium (Mg²⁺), calcium (Ca²⁺) et potassium (K⁺).

A.I.5.2. Impuretés [12,17]

Tout corps dans un milieu aquatique qui ne soit pas H₂O est un produit de contamination ou une impureté. Un élément de contamination est considéré comme agent de pollution dès l'instant où sa concentration atteint un niveau nuisible pour la vie aquatique ou la santé publique, dans le cas où l'eau est destinée à être bue.

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

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

Tableau A.I.1. Classification des éléments rencontrés dans l'eau [17]

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

A.I.5.3. Gaz dissous dans l'eau [12]

L'eau peut contenir en solution des gaz de toutes sortes. Il y a une importante distinction à faire entre l'O₂, N₂ et le CO₂. Les deux premiers ne s'ionisent pas dans l'eau. Or que pour le CO₂ forme de l'acide carbonique ionisable dans l'eau, de sorte que seule la partie non ionisée peut exercer une pression gazeuse. A un pH inférieur à 4,5, la totalité du CO₂ dissous est présente dans l'eau sous forme de gaz ; à un pH supérieur à environ 8,5 la totalité est ionisée.

Il y a d'autres gaz courants qui s'ionisent dans l'eau, tels sont H₂S, HCN et NH₃.

La teneur de gaz dans l'eau est directement proportionnelle à la pression partielle exercée par ce gaz dans l'espace de vapeur qui se situe au-dessus de l'interface eau-gaz. C'est ce qu'on appelle la loi de Henry. Une autre considération importante de la solubilité des gaz est la loi Dalton qui établit que la pression totale exercée par un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles de chaque gaz. La température constitue un facteur important de la solubilité d'un gaz. La solubilité diminue au fur et à mesure que la température augmente.

Ceci est dû au fait que l'augmentation de température fait croître la pression de vapeur d'eau elle-même ; ainsi les molécules d'eau qui se dégagent de la surface liquide-gaz repoussent les autres molécules de gaz.

A.I.5.4. Sels minéraux [21]

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

L'eau en réalisant son cycle entraîne 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.6. Paramètres caractéristiques de la qualité des eaux

A.I.6.1. Propriétés organoleptiques [17]

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

- **Turbidité [13]**

La turbidité désigne la teneur d'une eau en particules suspendues qui la troublent. C'est la propriété optique la plus importante des eaux naturelles. On mesure la turbidité en unités de turbidité néphalométriques (UTN) à l'aide d'un turbidimètre. Cet instrument envoie un rayon de lumière à travers un échantillon d'eau et mesure la quantité de lumière qui passe à travers l'eau par rapport à la quantité de lumière qui est réfléchiée par les particules dans l'eau.

- **Couleur [22]**

La couleur de l'eau est généralement due à la présence de certaines impuretés minérales (fer, manganèse) mais également à certaines matières organiques comme les substances humiques provenant de la décomposition de la matière végétale, et en particulier des algues pouvant aussi donner une coloration variable selon leur pigmentation.

- **Goût et l'odeur [23]**

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.

A.I.6.2 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 [24]**

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 [24]**

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.

- **Salinité [13]**

La salinité totale d'une eau correspond à la somme des cations et des anions présents exprimée en mg.L⁻¹.

- **Alcalinité [25]**

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 (HCO₃⁻), carbonate (CO₃²⁻) et hydroxyde (OH⁻).

Tableau A.I.2. Teneur des différents éléments en fonction de l'alcalinité [26].

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

- **Titre alcalimétrique (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC) [26]**

Parmi les éléments fondamentaux (les bicarbonates (HCO₃⁻), carbonates (CO₃²⁻), hydroxydes (OH⁻) traduisent directement l'alcalinité d'une eau. Cette alcalinité se décompose en deux parties.

-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) [12,25,26]**

Le titre hydrotimétrique TH correspond aux sels de calcium et de magnésium dissous dans l'eau, sous forme de cations Ca²⁺ et Mg²⁺. 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 CO₂, provenant de l'atmosphère et des couches superficielles du sol.

Tableau A.I.3. Classement des eaux selon le TH [26].

Eau douce	Eau moyennement dure	Eau dure	Eau très dure
TH<10°f	10°f<TH>25°f	25°f<TH>35°f	TH>35°f

- **Dureté des eaux [27]**

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.

Il existe plusieurs types de dureté [27,28] :

- 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.

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^{-1} de CaCO_3 .

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

Tableau A.I.4. Correspondance entre différentes unités [29]

Groupe de paramètres	Paramètres	Unités	Valeurs indicatives
Paramètres organoleptiques	Turbidité	NUT	5
	Couleur	mg.L ⁻¹ platine	15
	Odeur 12°C	Taux dilution	4
	Saveur 25°C	Taux dilution	4
Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	pH	Unité pH	≥6,5 et ≤9,5
	Conductivité	μS.cm ⁻¹ à 20°C	2800
	Température	°C	25
	Dureté	mg.L ⁻¹ en CaCO ₃	200
	Alcalinité	mg.L ⁻¹ en CaCO ₃	500
	Calcium	mg.L ⁻¹ en CaCO ₃	200
	Chlorures	mg.L ⁻¹	500
	Potassium	mg.L ⁻¹	12
	Résidu sec	mg.L ⁻¹	1500
	Sodium	mg.L ⁻¹	200
Sulfates	mg.L ⁻¹	400	

A.I.7. Eau potable [30]

C'est une eau dont la consommation ne présente pas de dangers pour la santé humaine à court, moyen et long terme elle doit être conforme aux normes de potabilité adoptées par chaque pays et dont les fondements sont, les directives pour la qualité de l'eau potable de l'Organisation Mondiale de la Santé. Selon l'OMS (2004) l'eau potable se définit comme une eau devant satisfaire à un certain nombre de caractéristiques la rendant propre à la consommation humaine.

Ces caractéristiques sont :

La qualité organoleptique (couleur, turbidité, odeur, saveur) ;

Les paramètres physico-chimiques (température, pH, chlorures, sulfates, etc.) ;

Les substances toxiques (arsenic, cadmium, plomb, hydrocarbures, etc.) ;

Paramètres microbiologiques (l'eau ne doit pas contenir d'organismes pathogènes).

A.I.7.1. Dureté de l'eau potable [31]

Le degré de dureté de l'eau potable peut être classé comme suit, en fonction de la concentration de carbonate de calcium (CaCO₃) :

- Eau douce, de 0 à 60 mg.L⁻¹

- Eau modérément dure, de 60 à 120 mg. L⁻¹

- Eau dure de 120 à 180 mg. L⁻¹ et plus.

A.I.7.2. Normes de potabilité [32]

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

Tableau A.I.2. Normes algériennes du ministère des ressource en eau (depuis 22 mars 2011) [32]

	1 ppm CaCO₃	1° Anglais	1° U.S	1°f	1°Allemand	1°Russe
1 ppm CaCO₃	1	0,07	0,058	0,1	0,056	0,4
1° Anglais	14,19	1	0,83	1,43	0,8	5,72
1° U.S	17,16	1,2	1	1,72	0,96	6,86
1°f	10	0,7	0,58	1	0,56	4
1°Allemand	17,86	1,25	1,04	1,79	1	7,14
1°Russe	2.5	0,18	0,15	0,25	0,14	1
1 m.equiv	50	3,5	2,9	5	2,8	20

Chapitre II

Phénomène d'entartrage

Chapitre II : Phénomène d'entartrage

A.II.1. Définition de l'entartrage [26,33,34]

L'entartrage est la formation de dépôts sur les parois internes des conduites et ouvrages qui véhiculent les eaux. Les dépôts formés sont constitués principalement de carbonates de calcium et de magnésium issus de la décomposition thermique des bicarbonates correspondants. 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 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$. L'élévation de la température diminue en général la solubilité de ces sels.



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

A.II.2. Causes de l'entartrage [2,35]

Les eaux naturelles dissolvent le CO_2 au contact de l'atmosphère. Après hydratation et ionisation, celui-ci donne lieu à une réaction acide contribuant à l'altération chimique des carbonates présents dans les roches sédimentaires au travers desquelles elles s'infiltrèrent. Ainsi le CO_2 se dissout et passe en solution sous forme d'hydrogencarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. A la suite d'altérations chimiques et de l'érosion des sols, les eaux contiennent de la matière en suspension et un certain nombre d'éléments dissous :

- Des cations tels que Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , ...
- Des anions tels que Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , et HCO_3^- , NO_3^- , ...
- Des gaz dissous, essentiellement CO_2 et O_2 .
- Des matières organiques tels que les acides humiques.

Dans le cas où ces matières en suspension peuvent être éliminées par simple décantation, voir filtration, ou si elles forment des dépôts, cela ne présente pas de problèmes majeurs. Le cas des matières dissoutes est plus délicat. En effet, s'il n'y a pas un traitement préalable, les eaux chargées provoquent la formation des dépôts sur les parois en contact et forment ainsi le tartre.

La nature chimique de ces variables varie en fonction des roches préalablement traversées par l'eau. Le tartre est le plus fréquemment constitué de composés de :

- Sels de calcium (carbonates, sulfates) ;
- Sels de magnésium (carbonates, hydroxydes) ;
- Silice et silicate (silico-aluminates de calcium et de magnésium).

Cependant le composé majoritaire présent reste le carbonate de calcium.

A.II.2.1. Causes d'ordre thermodynamique [36]

- Changement des conditions physiques (Température, pression, pH, ...) d'une eau contenant des ions capables de donner un précipité en se recombinaut.
- L'échange du CO₂ 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 [36]

Les deux processus cinétiques 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 [29,38]

Les tartres quelques soient leur origine, ont des conséquences néfastes sur les conduites et le fonctionnement des installations. Ces conséquences sont bien connues et sont d'ordre :

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

A.II.4. Généralité sur la cristallisation du carbonate de calcium [38]

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est l'un des minéraux les plus abondants à la surface du globe ; on le trouve sous un très grand nombre de formes : calcaire massif, craie, marbre ... Naturelle ou précipitée, cette charge minérale est la plus répandue dans l'industrie des matières plastiques. Elle est utilisée dans des domaines tels que l'industrie du bâtiment, l'industrie automobile et dans la vie quotidienne. Les différentes méthodes de production donnent accès à une large gamme de morphologies, et permettent de conférer de nombreuses fonctionnalités au carbonate de calcium.

A.II.4.1. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium

A.II.4.1.1. Formes anhydres [38]

À l'état naturel, le carbonate de calcium apparaît essentiellement sous trois formes anhydres qui se distinguent par leurs propriétés thermodynamiques, cristallographiques et physico-chimiques :

- La **Calcite** est thermodynamiquement la forme la plus stable, à pression et température ambiante. Elle représente le constituant principal des roches carbonatées (calcaires, marbres).
- L'**aragonite** (ou μ -calcite) est le plus souvent obtenue par précipitation en solution et peut également être d'origine organique (coquille de certains mollusques ...). À titre d'exemple, la nacre est constituée de couches d'aragonite, alternées avec des couches de matières organiques ;
- La **vatérite** (ou vatérite β) est quasi inexistante à l'état naturel du fait de son instabilité dans les conditions normales de température et de pression.

L'aragonite et la vatérite sont deux formes métastables moins répandues. Elles se transforment de manière irréversible en calcite lors d'un traitement thermique ($t > 400\text{ °C}$).

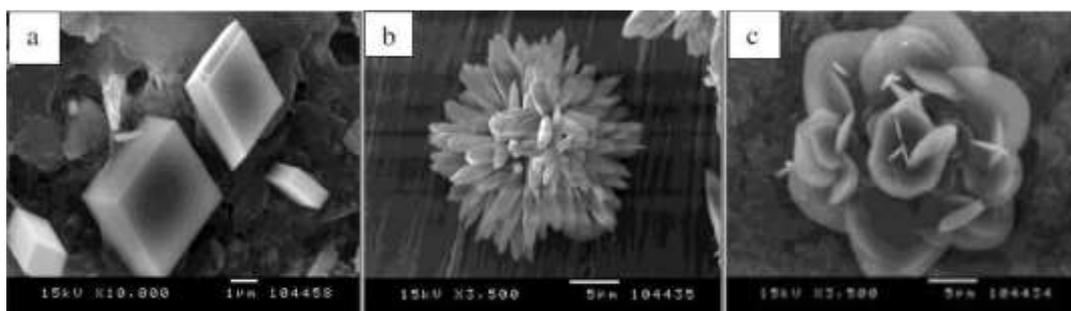


Figure.A.II.2. (a) photo MEB de la calcite. (b) photo MEB l'aragonite. (c) photo MEB la vatérite

A.II.4.1.2. Formes hydratées [38]

Parmi les formes hydratées du CaCO_3 qui sont obtenues par précipitation à partir d'une solution mère, on a :

Le **monohydrate** ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}$). Il précipite le plus fréquemment sous forme de sphérulites. Identifié en 1959 dans les sédiments du lac Issil-Koul (Kirghizstan), il est synthétisé en laboratoire dès 1930 ;

L'**hexahydraté** ($\text{CaCO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$), Il est synthétisé depuis plus d'un siècle à basse température (au voisinage de 0°C) et présente un faciès typique en plaquettes.

Ces structures hydratées sont des formes transitoires instables. Différentes variétés sont synthétisées au laboratoire en jouant sur les différences de solubilités. N. Gache présente un historique de leur découverte et discute de leurs conditions de formation et de stabilité.

En outre, il existe une **phase amorphe** qui est associée à un gel colloïdal, et avec laquelle on obtient généralement des sphères.



Figure A.II.3 (a) photo MEB du carbonate de calcium amorphe. (b) photo MEB du carbonate de calcium monohydraté. (c) photo MEB du carbonate de calcium hexahydraté

A.II.4.2. Solubilité

Lorsque l'on cherche à mélanger plusieurs substances, on se heurte donc à la limite représentée par la solubilité. Pour une température donnée, c'est la quantité maximale de soluté qu'il est possible de dissoudre dans une quantité donnée de solvant. Elle dépend fortement des impuretés présentes en solution et de la taille des particules. La Figure [A.II.4] ci-après illustre l'évolution de la concentration d'un soluté en fonction de la température. La courbe de saturation, appelée également courbe d'équilibre ou de solubilité, indique la limite de solubilité le solvant est dit « saturé » lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique alors qu'au-delà de cette limite, la solution est dite sursaturée. Elle tend alors à se déplacer vers l'équilibre en éliminant le soluté en excès par cristallisation précipitation : c'est dans ce phénomène que réside la force motrice de ces procédés. On ajoutera que, dans la zone métastable, la concentration en solution est

supérieure à la solubilité : le système est hors équilibre thermodynamique mais la cinétique d'apparition des cristaux est lente [39].

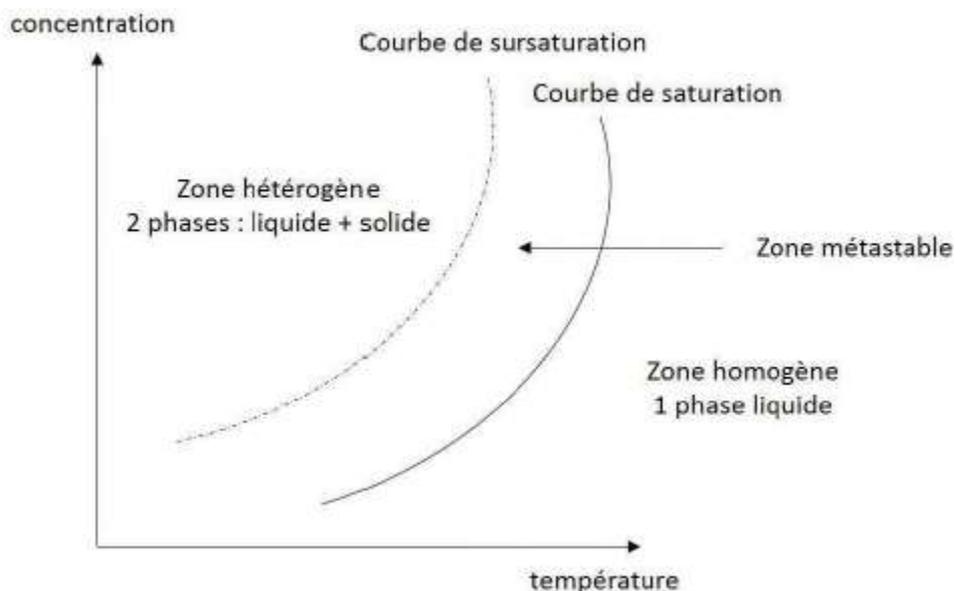


Figure A.II.4. Diagramme général illustrant le concept de sursaturation [39]

A.II.4.2.1. Solubilité du carbonate de calcium dans l'eau [35,40]

Le calcium dans l'eau est sous la forme d'un cation Ca^{2+} . Comme d'autres cations tel que K^+ , il peut se lier aux anions, notamment le bicarbonate pour former des sels (association d'anion et cation). Ces sels sont plus ou moins solubles dans l'eau à la température et à la pression ordinaire. Par exemple le bicarbonate de calcium est un sel très soluble dans l'eau ; il est donc invisible selon les conditions des réactions chimiques (pression, température, autres éléments minéraux en présence).

La précipitation de $CaCO_3$ peut intervenir sous l'action d'un phénomène local, telle que l'augmentation du pH, comme la montre la figure [A.II.5] Cette courbe montre que la solubilité du carbonate de calcium diminue jusqu'à $pH=8,5$.

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



La solubilité augmente avec la température, ce qui est normal. Ceci pourrait sembler en contradiction avec le fait que l'entartrage est beaucoup plus important à chaud qu'à froid.

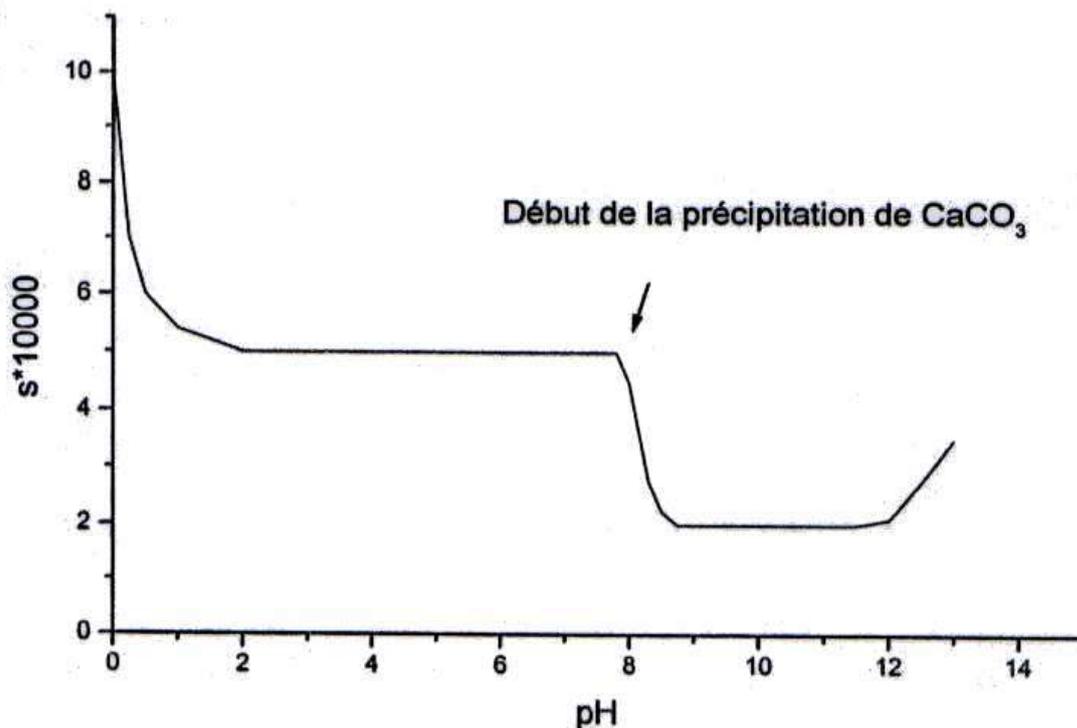


Figure A.II.5. Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH [40]

Le tableau suivant rassemble la solubilité des différentes formes de carbonate de calcium à deux températures différentes dans une eau pure.

Tableau A.II.1 : Solubilité dans l'eau pure des différentes formes de CaCO₃ [41]

Forme cristalline	Calcite	Aragonite	CaCO ₃ amorphe
Solubilité (mg.L ⁻¹)à 25°C	14,33	15,28	14,40
Solubilité (mg.L ⁻¹)à 60°C	15,04	16,17	15,15

A haute température les équilibres jouent un rôle important puisqu'il y a dégazage de CO₂, ce qui induit une élévation du pH. Le tableau A.II.2 donne la concentration du CO₂ dissous exprimé en mmol.L⁻¹ et en mg/l en fonction de la température [35] :

Tableau A.II.2 : Concentration du CO₂ dissous exprimé en m mol/l et en mg/l en fonction de la température [35].

Température (°C)	Teneur en CO ₂ dans l'eau	
	mmol.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
15	45,5	2,00
20	39,1	1,72
25	34,1	1,50
30	30,0	1,31
35	26,6	1,17

A.II.4.3. Phases de formation du carbonate de calcium

A.II.4.3.1. Sursaturation [42,43]

Une eau est dite en équilibre calcocarbonique quand elle est saturée en CaCO₃ c'est-à-dire que les quantités de Ca²⁺ et CO₃²⁻ respectent le produit de solubilité de l'équilibre suivant :



Le simple dépassement du produit de solubilité K_S n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt. L'expérience a montré qu'une valeur qui dépasse K_S n'est pas suffisante pour la formation d'une phase solide. Dans le cas du carbonate de calcium, même si le produit [Ca²⁺].[CO₃²⁻] se trouve supérieur à K_S mais l'écart de concentration entre ces deux valeurs n'est pas suffisant, l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calcocarbonique n'aura pas lieu : c'est le phénomène de sursaturation.

Le degré de sursaturation Ω est alors défini comme étant le rapport entre le produit de solubilité réel et le produit de solubilité théorique :

$$\Omega = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_S}$$

Avec : K_S : le produit de solubilité exprimé à partir des concentrations.

Ω : coefficient de sursaturation.

En pratique, quatre cas peuvent se présenter suivant les valeurs prises par Ω, voir Tableau.

Tableau A.II.3 : Les différentes valeurs de coefficient de sursaturation (Ω) [42]

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

Comme dans tout processus de cristallisation, le carbonate de calcium se forme en deux étapes : Germination puis croissance cristalline. Les études relatives à l'étape de croissance sont très nombreuses, alors que peu de travaux sont effectués sur la germination.

Ceci est probablement dû au fait de la complexité du système qui n'a pas permis à ce jour une modélisation mathématique satisfaisante de la germination. Par ailleurs, les méthodes d'études utilisées par ces systèmes ne permettent pas une bonne séparation des deux étapes des échanges de matières à l'interface solide-liquide.

A.II.4.3.2. Germination [37, 44,45]

Le phénomène de germination du carbonate de calcium est encore loin d'être maîtrisé, et particulièrement la formation des précurseurs et la démarcation de la zone de métastabilité.

L'état de sursaturation du système n'est pas une condition déterminante pour que la germination se produise. La sursaturation devrait atteindre une certaine valeur pour qu'une nucléation spontanée se déclenche. La zone de métastable est, dans peu des cas, localisée expérimentalement ou par des modèles semi empiriques. Pour certains auteurs, cette zone est définie comme étant la région localisée entre les courbes de solubilité et de « super-solubilité », alors que pour d'autres, la zone métastable dans le système « $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ », est défini comme étant la sous-région de sursaturation localisée entre « Droite Limite Précipitation », obtenue expérimentalement, et la courbe d'équilibre de la variété la plus soluble de CaCO_3 , qui est la calcite.

La germination est un processus selon lequel les ions ou les molécules libres en solution se regroupent et s'organisent, formant ce qu'il est convenu d'appeler un germe. La germination

peut se dérouler selon deux processus différents : homogène si les germes se développent au sein de la solution et hétérogène si les germes se forment sur un support.

Selon Mullin [45] il existe deux types de germination : une germination primaire et une germination secondaire.

La première désigne la formation de cristaux dans un milieu dépourvu de cristaux et se divise à son tour en deux types : homogène et hétérogène. La germination est dite homogène lorsque les cristaux se forment en volume par opposition à la germination hétérogène où ils se forment plutôt sur un substrat ou sur particule solide présente dans la solution.

La germination secondaire quant à elle se produit dans un milieu contenant déjà des cristaux de la même espèce.

La germination de carbonate de calcium se produit lorsque les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} libres dans une solution sursaturée s'agglomèrent lors d'une variation des paramètres physico-chimiques pour former la première phase solide qui est le cristal selon la réaction [A.Eq.II.2].

A.II.4.3.2.a. germination primaire

- **Germination homogène [4,46,47]**

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. L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu. Ghizellaoui [46] et al. Notent l'apparition des germes colloïdaux de carbonate de calcium lorsqu'une eau est suffisamment calcifiée (coefficient de sursaturation $\Omega > 1$).

Il est difficile d'atteindre la précipitation purement homogène, parce qu'il est quasiment impossible d'éviter complètement des impuretés présentes au sein de la solution ou des surfaces étrangères (parois de récipient, interface air/liquide). En général, nous pouvons observer des précipitations pseudo-homogènes lorsque le coefficient de sursaturation atteint le δ limite.

- **Germination hétérogène [48]**

Lorsqu'une germination a lieu en présence d'une phase solide étrangère dans la phase liquide ou sur une surface étrangère (parois, récipient, membranes ou tuyaux) on dit qu'elle est hétérogène.

Selon Roques cité dans [43] la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence au même instant et au même lieu de la phase liquide sursaturée d'un certain nombre d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance.

La germination hétérogène est beaucoup plus facile à obtenir qu'une germination homogène car le niveau de sursaturation à atteindre pour qu'elle se produise est beaucoup plus bas ce qui fait que l'énergie nécessaire à la formation de germes est basse.

A.II.4.3.2.b. Germination secondaire [49]

Elle est divisée en deux types :

Germination secondaire de contact : elle est causée lorsque les contacts cristal-cristal, cristal-agitateur et cristal-parois génèrent des très fines particules qui peuvent former de nouveaux germes.

Germination de surface : les agrégats de molécules dans la couche de diffusion à la surface des cristaux peuvent former de nouveaux germes sous l'effet du cisaillement si la sursaturation est suffisante.

A.II.4.3.3. Croissance cristalline [43,50,51]

Après la constitution d'un germe en phase liquide, il va être nourri par la solution par le transfert de matière (croissance homogène). Lorsqu'il se trouve transféré au voisinage d'une paroi métallique qui possède un potentiel négatif, il est attiré et adsorbé sur la surface par effet électrostatique (croissance hétérogène). La migration des ions à travers la couche limite entourant le cristal initiateur va donner naissance à une couche de dépôt (tartre) adhérent à la paroi.

Un cristal est limité par un ensemble de faces, par exemple des faces de cube et d'octaèdre dans le système cubique. L'ensemble des faces qui se déduisent les unes des autres grâce aux éléments de symétrie du cristal constitue une forme. La morphologie du cristal est représentée par l'ensemble des formes qui apparaissent sur le cristal. La notion de morphologie ne contient pas tout à fait la notion de forme extérieure du cristal. Celle-ci est donnée par le faciès. Ainsi un cristal peut très bien être limité par des faces de cube et d'octaèdre et avoir un faciès en aiguille ou en plaquette. Dans la notion de faciès intervient le développement relatif des faces entre elles. Il est important de souligner aussi que la forme de croissance du cristal ne comporte que les faces dont la cinétique de croissance est la plus lente.

La forme de croissance dépend de facteurs cinétiques. Le milieu de croissance intervient sur la cinétique d'avancement des faces de différentes manières. Tout d'abord, par l'intermédiaire du solvant qui s'adsorbe plus ou moins sur les faces et ne les freine pas toutes de façon identique. Comme dans le processus de la nucléation, le solvant agit aussi par l'intermédiaire de la solubilité. Plus la solubilité est grande, donc plus la concentration dans la solution est grande, plus la cinétique de croissance est grande, ceci toutes choses égales par ailleurs (sursaturation, température, etc.).

D'après NIELSEN et al. Cité dans [51], la vitesse de croissance cristalline contrôlée par des réactions de surface est généralement dépendante de :

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

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

A.II.5. Paramètres influençant le phénomène d'entartrage [52]

Plusieurs paramètres peuvent accélérer ou retarder le phénomène d'entartrage parmi Lesquels citons : le pH, la température, ainsi que la composition chimique de l'eau (concentration en CaCO_3 , en oxygène dissous et en certains éléments) qui peuvent inhiber ou retarder la précipitation du carbonate du calcium.

A.II.5.1. Température [52,53]

L'augmentation de la température augmente la solubilité de CaCO_3 , ce qui pourrait sembler contraire au fait que l'entartrage soit plus important à chaud qu'à froid. En réalité, c'est la diminution de la solubilité de CO_2 provoquée par l'augmentation de la température qui déplace l'équilibre chimique dans le sens de formation de carbonate de calcium.

L'étude de l'effet de température sur la cinétique de précipitation de CaCO_3 a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux.

Quand la température augmente, la germination et la vitesse de croissance des cristaux augmentent, occasionnant la formation plus rapide du dépôt, qui est plus compact, composé de cristaux de plus petite taille. A cet effet, s'ajoute le changement de forme cristallographique (calcite aragonite qui s'opère à partir de 45°C).

A.II.5.2. pH [54]

Le pH d'une eau dépend de sa composition chimique, il est lié à la présence d'ions H^+ . Les vitesses de germination et de croissance augmentent avec le pH de la solution. Comme première explication de ce phénomène, nous avons considéré que la part des ions hydroxydes formés qui réagit avec les ions HCO_3^- devient plus importante, et par conséquent la concentration en CO_3^{2-} quand le pH augmente. L'analyse morphologique montre que le CaCO_3 précipite sous la vaterite à plus de 90% pour la solution à $\text{pH}_{\text{sol}}=6,04$. Plus le pH_{sol} augmente, plus la fraction de calcite devient importante et elle devient majoritaire à $\text{pH}_{\text{sol}}=7,27$.

A.II.5.3. Pression [55]

La solubilité du CO_2 augmente avec l'augmentation de la pression, car la pression partielle du gaz dans l'eau est proportionnelle à celle dans la phase gazeuse. Ainsi, l'équilibre est déplacé vers la dissolution du carbonate de calcium. Inversement, une diminution de la pression entraîne un dégazage partiel ou total et donc le déplacement de la réaction vers la précipitation du CaCO_3

A.II.5.4. Substrat [36,56]

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

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

Acier inoxydable poli, plexiglas rayé, verre, polychlorure de vinyle (PVC).

L'état de la surface et la nature physique du substrat peut affecter la formation du dépôt. Certains auteurs attribuent l'influence de la nature du métal sur le taux d'entartrage à l'énergie libre du matériau ; plus l'énergie de surface est faible plus la force d'adhérence entre les cristaux de carbonate de calcium et la surface est faible.

BEN AMOR et al [56]. Pensent que la nature du substrat n'influe pas sur la cinétique de précipitation des eaux dures à températures élevées, mais possède un effet considérable sur le type de nucléation.

A.II.5.5. Effet de la dureté de l'eau [28,52]

La vitesse de croissance de dépôt de carbonate de calcium est une fonction de la sursaturation en calcium et en carbonate par conséquent de la concentration en ions calcium et hydrogénocarbonates de l'eau. Le pourcentage de la surface recouverte par le tartre est très important et le temps d'entartrage est instantané pour une eau très calcifiante. Dans le cas contraire, la déposition est beaucoup plus lente et la surface recouverte est moins importante. La morphologie du tartre déposé dépend aussi de la teneur en ions carbonates et calcium. Pour des teneurs élevées de ces ions la forme calcite est favorisée, par contre la vatérite est prépondérante lorsque ces teneurs sont faibles.

Jaouhari [50] constate cependant par chronoélectrogravimétrie que l'augmentation de la concentration en Ca^{2+} accélère la vitesse d'entartrage. Le palier de masse est autant plus élevé que la concentration en calcium est plus importante.

Tlili [2] a montré que la précipitation n'a lieu que lorsque le produit de solubilité de l'une des formes hydratées est atteint. Il affirme également que la germination est plus rapide et le nombre

de germes formés plus important quand la concentration en calcium augmente. L'ajout de quantités croissantes de calcium a pour effet de favoriser la calcite progressivement au détriment de la vatérite.

Gabrielli et coll [63] montrent que lorsque la concentration en carbonate de calcium est assez grande, la calcite est seule présente sur un substrat d'or. En revanche, lorsque la teneur en CaCO_3 est faible, ils observent de la vatérite.

A.II.5.6. Agitation [52]

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.

A.II.5.7. Composition chimique de l'eau [57,58]

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

Les ions majoritaires présentes dans l'eau (Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} ...) ainsi que les impuretés qu'elle peut contenir (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ...) peuvent influencer la formation de tartre. Ces ions jouent un rôle aussi bien sur la germination que sur la croissance du carbonate de calcium selon deux modes :

- En solution, les ions étrangers peuvent former des complexes avec les ions du système de base et augmenter par ce fait la force ionique, donc l'état de sursaturation de la solution.
- L'adsorption des ions étrangers sur la surface du solide en cours de formation ce qui change sa tension de surface.

A.II.5.7.1. Influence des ions Ca^{2+} [53]

ROQUES [29] a étudié l'effet des ions calcium sur la déposition du tartre en présence de différents cations étrangers. Une forte concentration en calcium favorise la précipitation sous forme de calcite avec une quantité de dépôt plus importante et pour de faibles concentrations les deux formes, calcite et vatérite, ont été observées.

A.II.5.7.2. Influence des ions Mg^{2+} [2,52]

Étant donné son abondance dans les eaux naturelles, l'influence de l'ion magnésium sur la précipitation du tartre est la plus étudiée. Les résultats montrent que la présence de ces ions retarde la vitesse de la germination-croissance et inhibe spécifiquement la formation de la calcite. L'ion Mg^{2+} favorise la précipitation sous forme d'aragonite et retarde la précipitation en allongeant le palier de germination.

Il a été constaté que la vitesse de déposition du tartre est d'autant plus réduite que la teneur en Mg^{2+} est élevée.

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

A.II.5.7.3. Influence des ions SO_4^{2-} [59]

Les ions sulfate ont tendance à augmenter le temps de germination et à diminuer la vitesse d'entartrage. Cependant, ce comportement est assorti d'un effet de seuil en fonction de la concentration en ions SO_4^{2-} , situé entre 5,2 et 10,4 mmol.L⁻¹, observé en particulier à partir de la mesure du temps de germination. L'effet inhibiteur des sulfates sur le temps de germination de $CaCO_3$ observé aux fortes concentrations en ions SO_4^{2-} peut être attribué à l'intervention de ces ions dans le comportement des colloïdes de $CaCO_3$.

A.II.5.7.4. Influence des ions Na^+ et Cl^- [2,60]

L'ajout de NaCl de concentration inférieure à 1g.L⁻¹ n'a aucune influence sur le pH et le temps de germination tandis qu'une concentration de 10 g.L⁻¹ multiplie le temps de germination par 3. Cet effet est seulement dû à la force ionique apportée par NaCl puisque les ions Na^+ et Cl^- sont inertes vis-à-vis de la germination du $CaCO_3$.

La présence de NaCl influence légèrement la morphologie et semble favoriser la cristallisation de l'aragonite au profit des autres variétés.

A.II.5.7.5. Influence des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} [52,61,62]

La présence dans l'eau d'ions de cuivre ou de zinc freine le dépôt de tartre qui reste en suspension dans l'eau. Les travaux Mac Adams et Parsons sur l'effet des ions de zinc ont pu conclure que pour une température de 42 °C, des concentrations de 0.1 ; 5 et 50 mg.L⁻¹ de Zn^{2+} réduisaient l'entartrage respectivement de 43,74 et de 98%.

En revanche, pour une température de 72 °C, une concentration de 5 mg.L⁻¹ était nécessaire pour réduire l'entartrage de 35 et 50 m g.L⁻¹ pour l'arrêter complètement.

Meyer a évalué l'effet de 34 additifs différents (organiques et inorganiques) sur la seule vitesse de la formation de la calcite. Il montre qu'une concentration de 6.10^{-8} M de Fe^{2+} réduit la vitesse de croissance de $CaCO_3$ de 80%. Herzog et al. Cité dans [62] ont observé que l'ajout de faibles concentrations en Fe^{2+} , diminue le taux de croissance des cristaux de calcite, mais a peu d'effet sur la croissance de l'aragonite, comme des traces de Fe^{2+} inhibent la transformation de l'aragonite en calcite.

A.II.5.7.6. Concentration en oxygène dissous [57]

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

Plusieurs études en électrochimie ont montré que la déposition du $CaCO_3$ ne peut pas se faire en absence d'oxygène dissous, et une sur-oxygénation augmente considérablement la vitesse d'entartrage

Les ions OH^- qui provoquent la précipitation du carbonate de calcium, résultent de l'oxygène dissous, selon la réaction suivante :



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

Chapitre III

Equilibre calco- carbonique

Chapitre III : Equilibre calco-carbonique

A.III.1. Description du système calco-carbonique [2,50,52,64]

Parmi les différents éléments d'une eau naturelle, certains sont susceptibles de réagir entre eux au sein d'un système que l'on appelle le système calco-carbonique, seuls les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont susceptibles de s'associer pour constituer un composé solide, selon la réaction réversible suivante :



Le carbonate de calcium est majoritairement le sel qui se dépose le plus à cause de sa faible solubilité. Le processus d'entartrage s'effectue selon la réaction [Eq.A.III.2] suivante :



La réaction, correspond à un système triphasé : gaz (CO_2), liquide(eau) et solide (CaCO_3), on est donc en présence d'un système doublement hétérogène présentant deux interfaces d'échange à travers lesquels des transports de matière pourront s'effectuer.

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

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

K_s dépend de la température et de la force ionique de la solution.

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

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

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

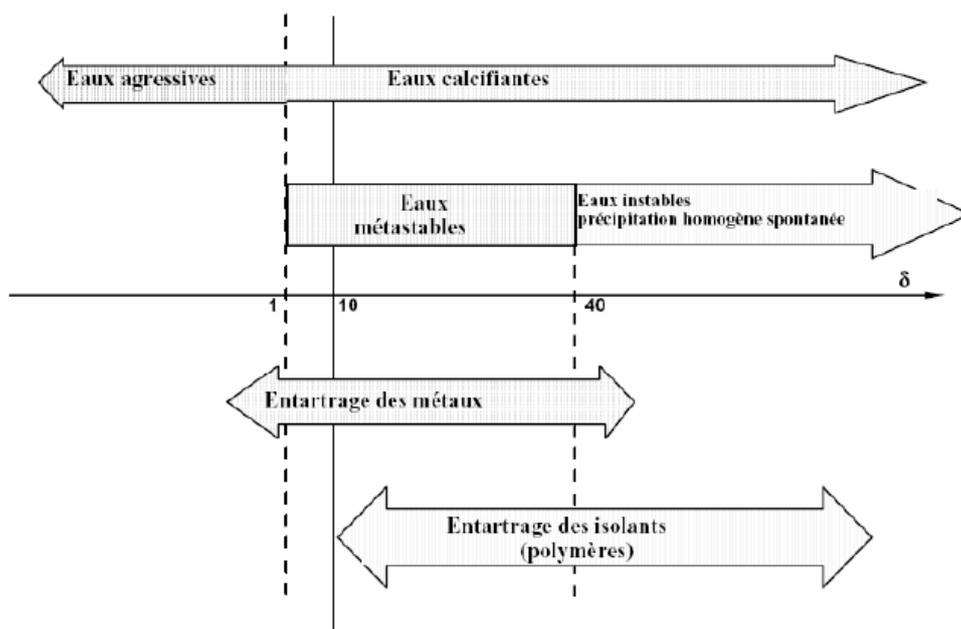
$\Omega > 1$: L'eau est sursaturée, elle peut déposer du carbonate du calcium. On dit qu'elle est calcifiante.

$\Omega > 40$: il y a précipitation spontanée de carbonate de calcium.

Lorsque le dépôt de CaCO_3 , adhère fortement aux parois, les eaux sont dites incrustantes.

La solubilité de CaCO_3 augmente lorsque le pH diminue et elle augmente avec la teneur en dioxyde de carbone selon l'équilibre [Eq.A.III.2].

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).



Figures A.III.1 : Domaines thermodynamiques de l'entartrage [52]

Le CO_2 , en présence d'une phase gazeuse (atmosphère ou rhizosphère), peut se dissoudre dans l'eau. Après hydratation et ionisation, le CO_2 donne lieu à un produit acide qui permet l'attaque du CaCO_3 présent dans toutes les roches sédimentaires. Celui-ci se dissout et passe en solution sous forme d'hydrogénocarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. Cette transformation, qui correspond au sens (1) de la réaction [Eq.A.III.2], est celle qui correspond au processus de solubilisation des roches sédimentaires dans le sol quand l'eau est au contact de la rhizosphère riche en CO_2 . Si par la suite cette eau perd du CO_2 , par dégazage et/ou échauffement, la réaction peut être déplacée dans le sens (2) et donner lieu à une précipitation de CaCO_3 qui, s'il adhère aux parois, va constituer le tartre. Dans le cas des eaux douces superficielles, le carbonate de calcium sera toujours le constituant majeur du tartre déposé.

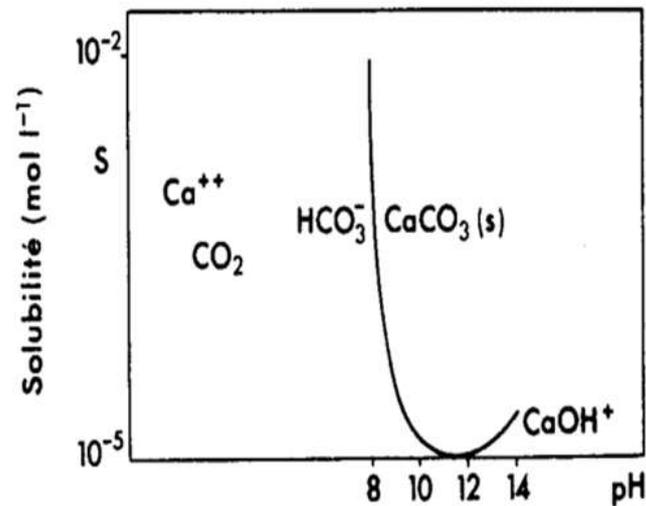


Figure A.III.2 : Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction de pH

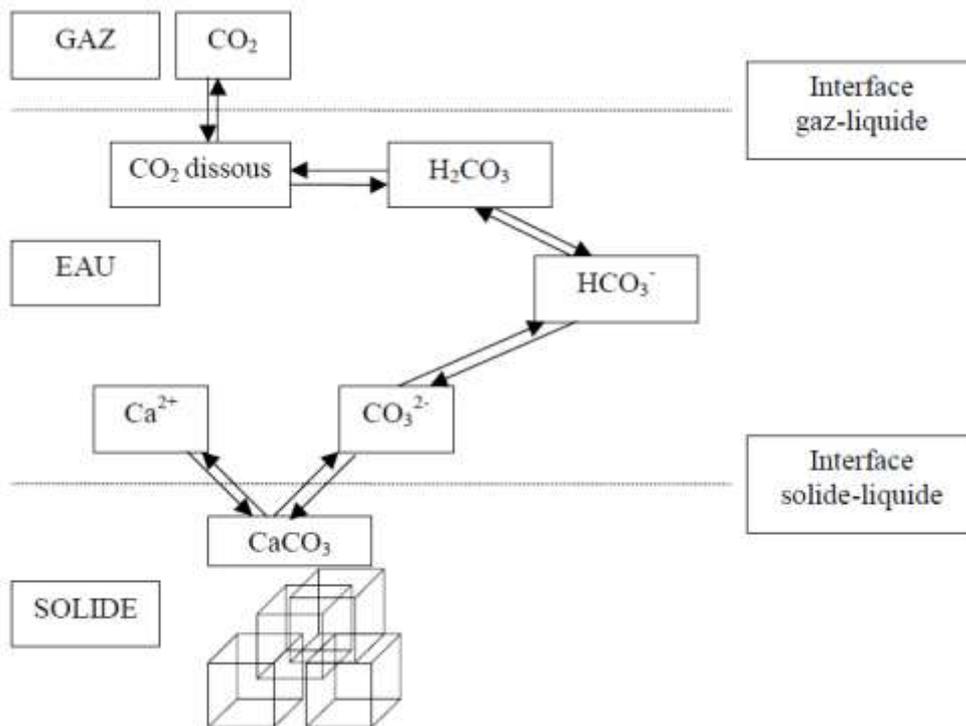


Figure A.III.3 : Schéma des échanges de matières aux interfaces et dans la phase liquide [36]

A.III.2. Interfaces

A.III.2.1. Interface gaz/ liquide [2]

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

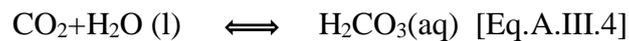
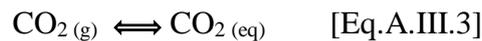
$$P_{\text{CO}_2} = H. (\text{CO}_2)$$

Avec H : coefficient d'Henry, P_{CO_2} : pression du CO_2 atmosphérique et (CO_2) : activité du CO_2 dissous dans l'eau.

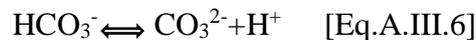
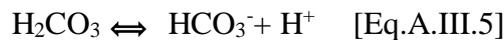
Pour les eaux naturelles, les pressions partielles de CO_2 varient de $3,10^{-4}$ atm (P_{CO_2} atmosphérique), valeur avec laquelle se trouvent en équilibre toutes les eaux douces de surface, à des valeurs plus élevées correspondant à la P_{CO_2} d'eau profonde et à la P_{CO_2} rhizosphérique pour les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

A.III.2.2. Phase liquide [37]

La dissolution du CO_2 de l'atmosphère dans l'eau qui conduit à la formation de l'acide carbonique H_2CO_3 est régit par les deux réactions d'équilibre suivantes :



L'acide carbonique se dissocie ensuite en deux étapes :



On tient également compte du produit ionique de l'eau :



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

$$K_1 = \frac{(HCO_3^-)(H^+)}{(H_2CO_3)}$$

$$K_2 = \frac{(CO_3^{2-})(H^+)}{(HCO_3^-)}$$

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

La neutralité électrique des ions en solution est exprimée par la relation suivante :

$$2(Ca^{2+}) + (H^+) = 2(CO_3^{2-}) + (HCO_3^-) + (OH^-)$$

Répartition des espèces chimique en fonction du pH :

A partir des équations et on obtient l'équation :

$$(CO_3^{2-}) = (HCO_3^-) 10^{pH-pK_1} = (CO_2) 10^{2pH-pK_1-pK_2}$$

Cette équation permet de déterminer les pourcentages de 3 espèces présentes en solution comme suit :

$$(CO_2)\% = \frac{100}{1+10^{pH-pK_1}+10^{2pH-pK_1-pK_2}}$$

$$(\text{HCO}_3^-) = \frac{100 \cdot 10^{\text{pH} - \text{pK}_1}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_1} + 10^{2\text{pH} - \text{pK}_1 - \text{pK}_2}}$$

$$(\text{CO}_3^{2-})\% = \frac{100 \cdot 10^{2\text{pH} - \text{pK}_1 - \text{pK}_2}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_1} + 10^{2\text{pH} - \text{pK}_1 - \text{pK}_2}}$$

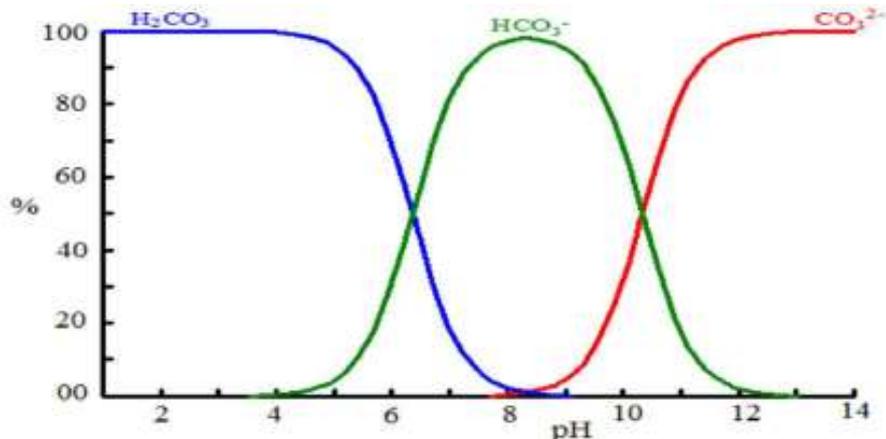


Figure A.III.4 : Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH

[58]

A $\text{pH} < \text{pK}_1$ (6,4) : la phase liquide se compose essentiellement de CO_2 dissous sous la forme de H_2CO_3 .

A $\text{pH} = \text{pK}_1 = 6,4$: la phase se compose à 50% de CO_2 dissous

A $\text{pH} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2} = 8,37$: la phase liquide compose essentiellement de HCO_3^-

A $\text{pH} = \text{pK}_2 = 10,34$: la phase liquide se compose à 50% de HCO_3^- à 50% de CO_3^{2-}

A $\text{pH} = \text{pK}_2 + 1 = 11,34$: la phase liquide se compose essentiellement de CO_3^{2-}

A.III.2.3. Interaction solide/liquide [2]

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 :



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.

A.III.3. Rupture de l'équilibre calco-carbonique [2]

La rupture de ces équilibres peut résulter :

- D'un échange de CO_2 entre la phase gazeuse au contact de laquelle cette eau est manipulé ;
- 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 IV
Méthodes
d'évaluation du
pouvoir entartrant

Chapitre 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 [40].

Le pouvoir entartrant d'une eau dépend de ses caractéristiques physico-chimiques, non seulement des concentrations des espèces chimiques qui participent aux équilibres calco-carboniques, mais aussi de la température, de la présence de colloïdes ou de matière organiques, de la conception et des conditions de fonctionnement des installations [65]. Plusieurs techniques, ont été développées, permettant d'apprécier, à l'échelle du laboratoire et dans un temps assez court, le pouvoir entartrant d'une eau [2].

Le principe de ces méthodes repose sur la perturbation de l'équilibre calco-carbonique et l'accélération des mécanismes de l'entartrage et peuvent être classées selon trois grandes familles : électrochimiques, chimique et thermodynamiques [2].

A.IV.1. Méthodes électrochimiques [28]

Ces techniques consistent essentiellement à réduire l'oxygène dissous dans l'eau en portant une électrode inattaquable en or ou en platine à un potentiel suffisamment réducteur ce qui provoque la précipitation du carbonate de calcium. L'avancement de cette précipitation est suivi par chronoampérométrie et/ou par chronoélectrogravimétrie et/ou par impédancemétrie.

A.IV.1.1. Chronoampérométrie (CA) [40,43,66,67]

La chronoampérométrie (CA) est une méthode non stationnaire, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans la solution et à enregistrer la variation de courant obtenue au cours du temps. Cette méthode a été mise au point par LEDION et al [67]. Utilisée à l'école nationale supérieure des Arts et Métiers. Elle est basée sur la réduction électrochimique de l'oxygène dissous dans l'eau d'essai en polarisant une électrode métallique à un potentiel suffisamment négatif. Elle consiste à mesurer en fonction du temps, le courant qui passe à travers l'électrode pendant l'entartrage provoqué par la polarisation cathodique.

Lorsqu'on impose un potentiel suffisamment cathodique à une électrode de travail plongée dans l'eau à étudier, deux réactions électrochimiques sont possibles :

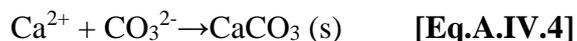
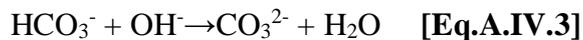
- La réduction de l'oxygène dissous :



- La réduction de l'eau :



LIN [66] a montré que la présence d'oxygène est nécessaire si on opère à $-1V/ECS$ ce qui privilégie la réaction (Eq.A.IV.1). La génération d'ions hydroxyde au voisinage de l'électrode peut augmenter le pH local pour plusieurs unités de pH et forcer le carbonate de calcium à précipiter dans une phase cristalline solide en deux étapes :



Le dépôt de carbonate de calcium recouvre peu à peu la surface métallique et isole progressivement le métal de l'eau ce qui entraîne une décroissance du courant de réduction de O_2 traversant l'électrode. L'enregistrement du courant en fonction du temps constitue le Chronoampérogramme. Figure (A.IV.1) qui permet d'évaluer le temps d'entartrage qui est défini comme étant l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe chronoampérométrique avec l'axe des temps.

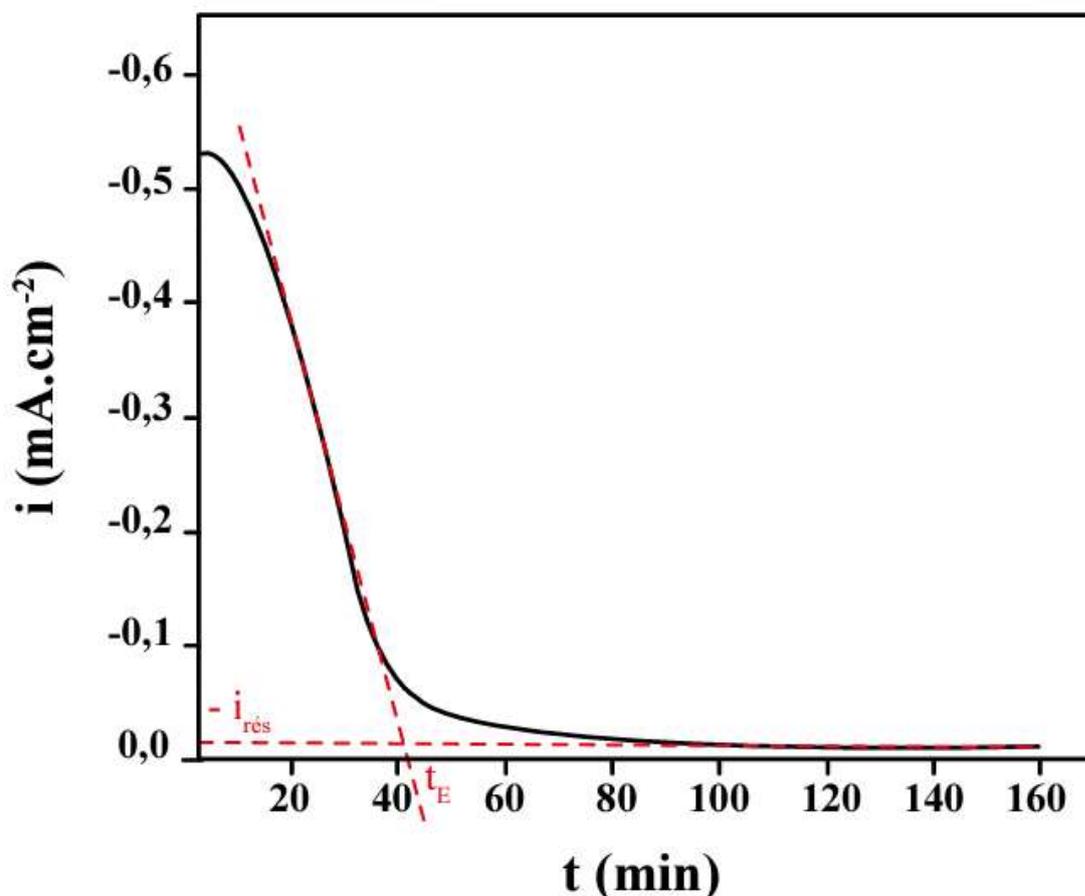


Figure : A.IV.1. Courbe type de la chronoampérométrie (CA) [68]

A.IV.1.2. Chronopotentiométrie [52,68]

La technique de la Chronopotentiométrie a été utilisée pour suivre l'évolution du potentiel de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte en fonction du temps à un courant imposé (constant). Lorsque nous travaillons dans les conditions du circuit ouvert ($I=0$), le potentiel mesuré est appelé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion dans le cas d'une électrode métallique oxydable.

Cette méthode est la combinaison de la chronoampérométrie et d'une microbalance à quartz par laquelle il est désormais possible de suivre en continu des variations de masse extrêmement minimes. Un montage expérimental est illustré à la figure (A.IV.2) L'électrode de travail est un disque d'or qui, en fait, est l'une des deux électrodes d'excitation du résonateur à cristal de quartz inséré dans un oscillateur électronique. Le changement de fréquence Δf est proportionnel à la masse de tartre déposée Δm à la surface de l'électrode selon :

$$\Delta f = -2f_0^2 \Delta m / d v S$$

Où :

f_0 : la fréquence de résonance du quartz ;

d : la densité du quartz ;

v : la vitesse des ondes ultrasonores dans le quartz ;

S : la surface active du quartz.

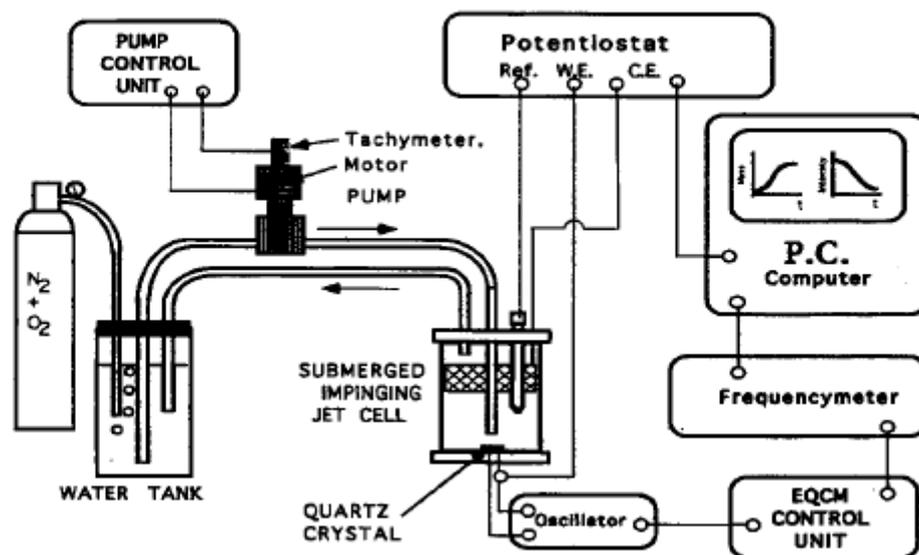


Figure A.IV.2. Schéma du montage expérimental, comprenant la cellule à jet immergé, le système d'alimentation en eau, la microbalance à cristal de quartz avec son fréquencemètre, la commande électrochimique et la surveillance par ordinateur PC [67].

A.IV.1.3. Technique d'impédance électrochimique [69]

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 repense 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.

A.IV.1.4. Voltrampérométrie [70,71]

La voltrampérométrie est une méthode électrochimique permettant de déterminer le potentiel adéquat à la déposition du carbonate de calcium sur une électrode de travail. Elle consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale et à enregistrer la réponse en courant.

Pour une réaction rapide le courant est entièrement limité par le transport de matière et présente un plateau dit palier de diffusion

A.IV.2. Méthodes chimiques [2,69]

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.

On peut citer les méthodes suivantes : le pH critique, le dégazage contrôlé du CO_2 (méthode LCGE), méthode d'évaporation, la précipitation contrôlée, l'entartrage sur polymère, test continu sur tube et double décomposition.

A.IV.2.1. Méthode du pH critique [40]

Cette méthode proposée par Feitler en 1972, se base sur le fait qu'il existe un pH critique au-delà duquel l'entartrage se produit. En effet, quand la valeur du pH réel dépasser celle du pH critique, un précipité se forme dans la solution selon la série de réaction suivante :



L'ajout à l'eau permet de neutraliser les H^+ grâce au OH^- (suivant la réaction [Eq.A.IV.5], comme il élimine les H^+ des réactions [Eq.A.IV.6] et [Eq.A.IV.7] les faisant se déplacer dans le sens direct générant ainsi des libres. A mesure que le NaOH est ajouté le pH augmente et les

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 [Eq.A.IV.7] est perturbé. Afin de le rétablir, la réaction se déplace vers la formation de 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.

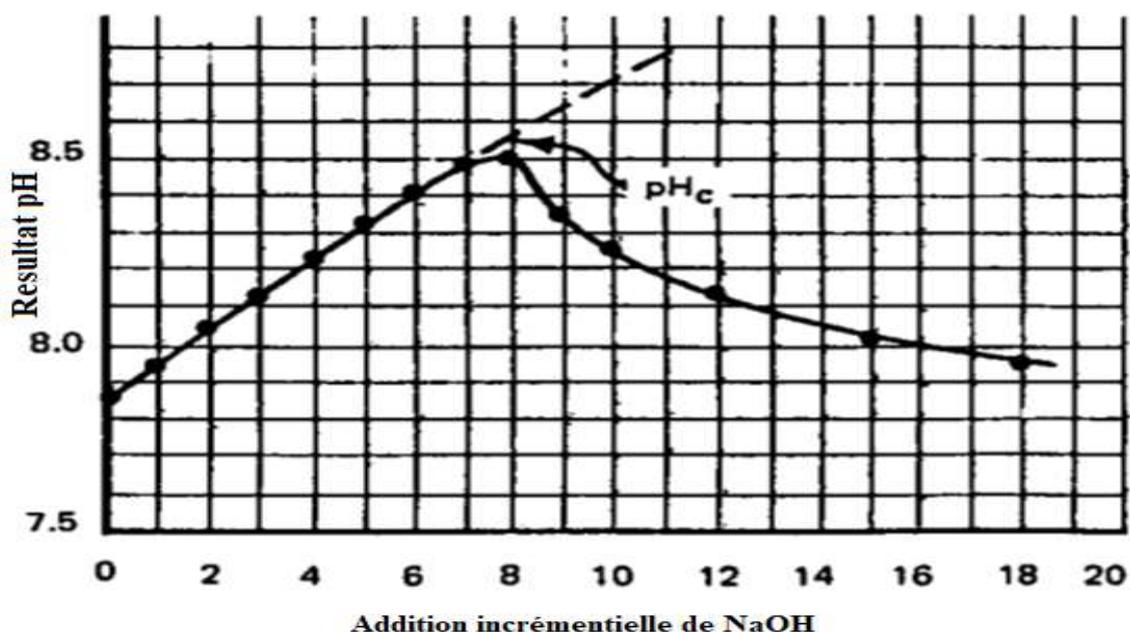


Figure A.IV.3. Variation du pH en fonction de l'addition de NaOH [64]

A.IV.2.2. Méthode LCGE [28,40,60,72]

Cette technique a été mise au point par H. ROQUES et ses collaborateurs en 1964, puis elle a fait l'objet au début des années 90, de divers compléments portant sur l'adjonction de techniques d'analyse récentes. Elle porte le nom du laboratoire qui a développé ce montage. Cette technique vise à dissocier les différentes étapes cinétiques pour isoler celle qui est le plus souvent cinétiquement limitante, c'est-à-dire le transfert de matière à l'interface liquide/solide, comme le montre la réaction suivante :



Après la dissolution complète du CaCO₃, le CO₂ est remplacé par un mélange CO₂-air dans lequel la pression partielle de CO₂ est inférieure à la pression de CO₂ équilibrée (PCO₂) de la solution calco-carbonique. De cette façon, la sursaturation est créée et cela conduit finalement à la nucléation et à la précipitation de CaCO₃. L'amplitude de la sursaturation peut être ajustée

en fonction de la concentration initiale de la solution, du PCO_2 du gaz de stripage et de la température. L'évolution du pH et du $[\text{Ca}^{2+}]$ est suivie tout au long de l'expérience. Le PCO_2 , le produit d'activité ionique et la sursaturation de la solution peuvent être déterminés par un code de calcul. Les cristaux déposés peuvent être collectés sur un piège et identifiés par microscopie électronique à balayage. La microbalance à cristal de quartz permet de suivre la réaction sur le capteur solide immergé dans l'eau.

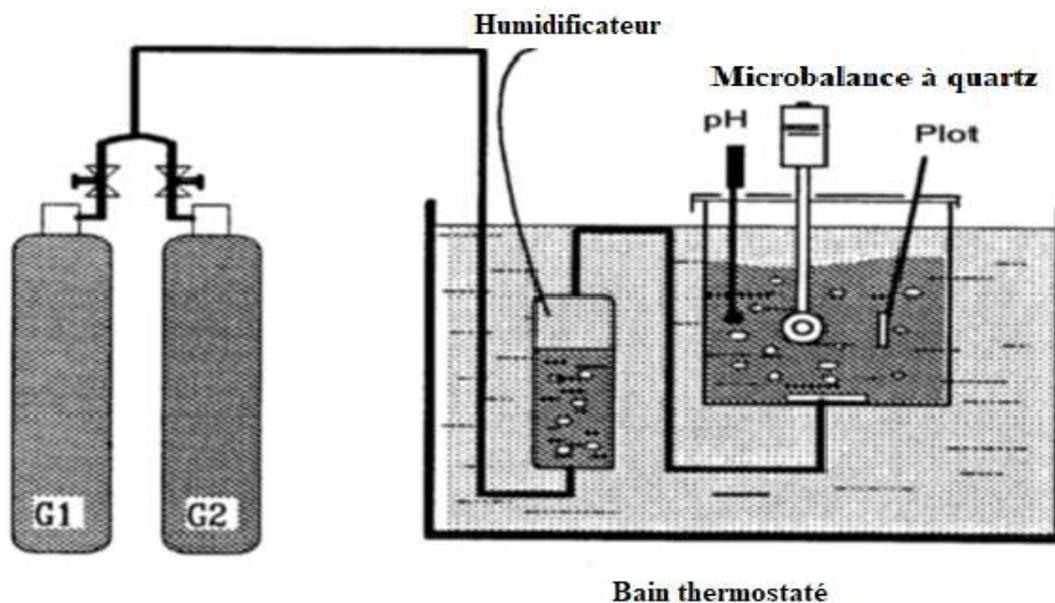


Figure A.IV.4. Montage expérimental de la méthode LCGE [40]

La connaissance de l'évolution du pH, de la concentration des ions calcium permet de déterminer la cinétique d'entartrage. En effet, le pH augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale dénotée pH_p puis chute brusquement suite à la libération d'ions H^+ provoquée par la précipitation du carbonate de calcium comme le montre la figure (A.IV.5) tandis qu'au même moment, on enregistre la baisse progressive de la concentration des ions Ca^{2+} .

A.IV.2.3. Méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR) [48]

La méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (dite méthode PCR) consiste à agiter mécaniquement un certain volume d'eau, ce qui permet d'élever progressivement le niveau de sursaturation de cet échantillon. De cette manière, la germination et la précipitation du carbonate de calcium apparaissent dans des conditions proches de celles rencontrées dans la nature et dans des circuits de refroidissement. En effet, cela met en jeu des valeurs modérées de sursaturation au cours de l'expérience. De plus, l'agitation rapide permet d'homogénéiser la solution, ce qui évite les zones locales de sursaturation élevée. Ces particularités distinguent la

méthode PCR des autres méthodes. C'est pour toutes ces raisons que la méthode PCR a été retenue comme une des méthodes de choix pour cette étude.

Lors d'une expérience PCR, le pH et la résistivité des échantillons d'eaux sont mesurés au cours du temps. Ces deux paramètres sont révélateurs du mécanisme de précipitation du carbonate de calcium : ils permettent de déterminer le temps de germination et de précipitation, la vitesse de précipitation et le pH de précipitation des eaux. Grâce aussi à ces paramètres, la méthode PCR permet également d'évaluer le pouvoir entartrant de précipitation d'une eau donnée.

Initialement, lors d'une expérience PCR, les mesures de pH et de résistivité s'effectuaient manuellement.

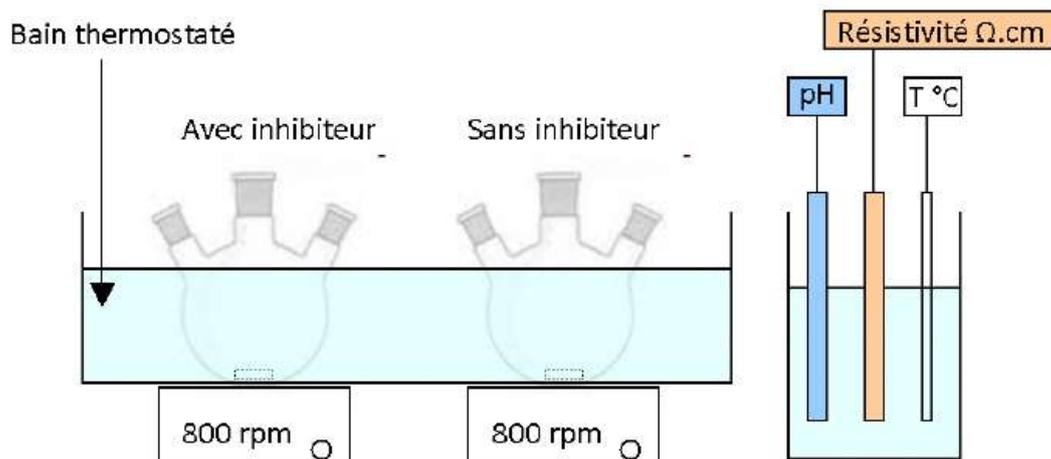


Figure A.IV.6. Montage initial du test PCR [48]

A.IV.2.4. Méthode d'entartrage sur polymère [73]

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 bécher 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 béchers, 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.

A.IV.2.5. Méthode d'évaporation [69]

Elle se base sur l'évaluation du nombre de cristaux (N) se trouvant dans un échantillon d'eau sursaturée. 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 :

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

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 cristallogénèse du CaCO_3 . Quantitativement, l'effet du dispositif est déterminé comme suit :

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

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

A.IV.2.6. Technique de la double décomposition [2]

Les premières études menées pour étudier le mécanisme de la croissance du carbonate de calcium, ainsi que l'influence des additifs, reposent sur l'évolution spontanée de solutions très saturées obtenues par double décomposition.

Pour disposer de solutions sursaturées vis-à-vis du carbonate de calcium, une solution de CaCl_2 est mélangée avec une solution de Na_2CO_3 (ou bien de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$). La solution contient donc, en plus des ions calcium et bicarbonate, des ions sodium et chlorure en concentrations non négligeables.

A.IV.2.7. Test continu sur tube [74]

Pour simuler une véritable procédure d'entartrage dans les circuits d'eau chaude, Lédion et al ont conçu un système d'essai appelé « banc d'essai continu » qui est schématisé sur la Fig. 16. Le grément est conçu de telle sorte que les eaux étudiées commencent légèrement à précipiter. Cela permet des tests avec un circuit d'eau chaude conduisant à une mise à l'échelle des matériaux étudiés.

Les tubes sont montés en série avec des joints en plastique et leur position est changée chaque jour par permutation circulaire, pour compenser les éventuelles variations de la concentration en ions cuivre qui pourraient modifier le potentiel de mise à l'échelle de l'eau en différents points du circuit.

La température de l'eau était contrôlée par un bain thermostaté à 0,1, et le débit de sortie était maintenu à environ 35 L.h⁻¹. Pour chaque série d'échantillons, les tests ont duré 30 jours, avec 8 heures d'exposition par jour, soit un total de 240 heures. L'échelle a été évaluée en pesant sur une balance précise au dixième de milligramme. Pour éviter la nucléation indésirable du tartre due à l'évaporation de l'eau, les échantillons ont été retirés après chaque période d'exposition, lorsque l'eau avait refroidi à la température ambiante. Ils ont ensuite été rincés à l'eau déminéralisée et séchés au four pendant 20 minutes à 50 °C. La pesée a été effectuée après que les tubes se soient refroidis à la température de la salle d'équilibre.

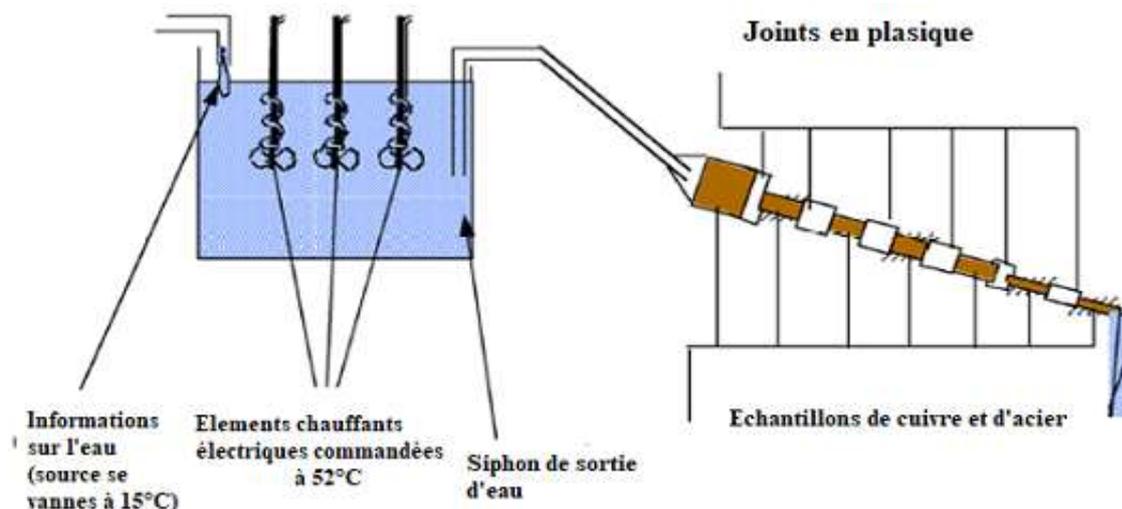


Figure A.IV.8. Principe du test en continu sur tubes [40]

A.IV.3. Méthodes thermiques [48,75,76,77]

Dans les processus réels d'entartrage dans les circuits d'eau chaude, les dépôts de tartre sont formés principalement par des effets thermiques. En effet, le chauffage de l'eau conduit à la diminution de solubilité du dioxyde de carbone et à l'augmentation du pH et finalement, à la précipitation du carbonate de calcium. La méthode thermique provoque la formation du carbonate de calcium sur des surfaces de différentes natures (par exemple, parois de tuyaux de divers matériaux).

DUFFAU [76] a développé un détecteur de tartre qui a été commercialisé. 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 avec un capteur thermique et la technique d'impédance électrochimique ils ont abouti à un dispositif identique à celui de la chronoampèrométrie 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 V :
inhibition de
l'entartrage

Chapitre V : Inhibition de l'entartrage

Le problème majeur dans les installations industrielles ou domestiques alimentées en eaux naturelles ou de distribution, est la formation de dépôts qui sont constitués essentiellement de carbonate de calcium. Face à ce phénomène plusieurs procédés ont été mis en place et ils peuvent être divisés en deux catégories : physique et chimique [78].

A.V.1. Procédés physiques [41,79]

Les études déjà relativement nombreuses sur ces procédés qui ont été effectuées par des méthodes diverses ont toutes montré que la plupart des procédés, électriques, magnétiques, électromagnétiques, mécaniques etc. Avaient pour le but de créer des germes supplémentaires de CaCO_3 dans l'eau ainsi traitée.

Les procédés physiques ont l'avantage de ne pas modifier ni la composition chimique de l'eau, ni ses propriétés physico-chimiques (pH, résistivité, dureté...), ni ses critères de potabilité et n'ont aucune influence sur l'environnement. Ils sont peu consommateurs d'énergie, demandent peu d'entretien et sont généralement peu onéreux en fonctionnement.

Cependant leur principe d'action est encore insuffisamment connu et cela limite leur développement.

A.V.1.1. Traitement magnétique [40,80,81]

L'eau est acheminée de façon perpendiculaire à un champ magnétique créé par des aimants. Ceci va altérer la formation des cristaux de carbonate de calcium qui va conduire à une formation d'un dépôt non adhérent aux surfaces.

Ce traitement a pour but d'empêcher l'accumulation des dépôts de tartre sur les parois. Des études ont montré que cette méthode favorise la précipitation homogène et elle cause aussi l'augmentation du pH et la vitesse d'écoulement.

A.V.1.2. Traitement électromagnétique [41]

Selon Rosset [41], ce procédé consiste à envoyer des ondes électromagnétiques de moyenne fréquence dans une antenne bobinée à spires jointives sur une canalisation transportant l'eau à traiter.

Il affirme également que les procédés magnétiques et électromagnétique agissent selon le même principe c'est-à-dire en générant des germes de carbonate de calcium de grande taille loin de la surface des canalisations qui restent libres et sont entraînés par l'eau.

A.V.1.3. Traitement électrolytique [82]

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.

A.V.1.4 Traitement électrostatique [58,83]

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. 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.

A.V.1.5 Traitement ultrasonique [41]

L'étude fondamentale de tous ces procédés a suscité depuis 1940 des périodes successives d'engouement et de désaffection. Les bases scientifiques de leurs principes de fonctionnement ne sont pas totalement éclaircies et aucune théorie satisfaisante les concernant n'est disponible. L'inconsistance des notices commerciales concernant ce types de matériels leur confère une réputation ambiguë.

A.V.1.6. Traitement par macro-électrolyse [84,85]

L'eau à traiter passe à travers une cuve en acier inoxydable fonctionnant en cathode et traversé par une anode en titane. On envoie à travers cette cellule d'électrolyse une tension électrique bien déterminée qui permet la formation du carbonate de calcium en solution, ce qui permet d'abaisser la dureté. La dureté de l'eau est ramenée à la valeur souhaitée en jouant sur le temps de l'électrolyse de l'eau. Ce procédé représente les mêmes avantages que le traitement électromagnétique.

A.V.2. Procédés chimiques [36,61,86]

Les inhibiteurs d'entartrage qui agissent souvent par effet de seuil, ont la propriété remarquable de s'adsorber sur les germes de carbonate de calcium et de modifier leur croissance et leur morphologie en empêchant ainsi qu'ils s'adhèrent entre eux et à la surface des solides.

Ils sont effectués en amont des canalisations à protéger. Ils consistent à éliminer les ions libres en solution responsables de l'entartrage c'est-à-dire les ions HCO_3^- et les ions calcium Ca^{2+} .

Le choix du type de traitement doit être adapté à la composition de l'eau et aussi à l'usage elle est destinée.

A.V.2.1. Vaccination acide [48,69]

La vaccination acide permet de diminuer la valeur du coefficient de sursaturation vis-à-vis de l'équilibre calco-carbonique, en jouant principalement sur la baisse du pH et accessoirement sur la baisse du TAC. Les centrales à fort risque d'entartrage injectent donc des acides forts : acide sulfurique ou chlorhydrique, ce qui génère des rejets d'ions chlorure ou sulfates.

Quand l'acide sulfurique est ajouté l'équilibre $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ est déplacé vers la formation du CO_2 selon la réaction suivante :



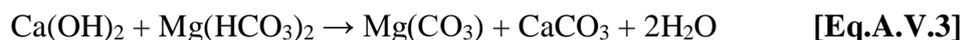
Le risque de déposition du sulfate de calcium est minime car sa solubilité est très élevée par rapport à celle du CaCO_3 . Ce traitement augmente la salinité, comme il peut conduire à la corrosion si on l'utilise à long terme. Cette méthode est souvent moins efficace et surtout largement plus coûteuse.

A.V.2.2. Adoucissement par précipitation [87,88]

Cette technique est utilisée pour éliminer la dureté carbonatée due à la teneur en hydrogénocarbonates et carbonates de calcium et de magnésium, en faisant passer l'eau à travers une résine échangeuse d'ions. Ce traitement ne conduit qu'à une élimination partielle de la somme des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , puisqu'il est sans action sur la dureté permanente.

A.V.2.2.1. Adoucissement par addition de chaux [89]

Ce procédé est employé lorsque la dureté carbonatée est due essentiellement aux ions Ca^{2+} . Pratiquement, l'addition de la chaux entraîne la précipitation du CaCO_3 (chaux seule) et du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (chaux en excès), suite à l'augmentation du pH. La cinétique de cette réaction étant relativement lente, dont le procédé est accéléré soit par une recirculation des boues dans lesquelles se trouvent des germes de cristallisation déjà formés, soit en ajoutant des cristaux sur lesquels le carbonate de calcium s'agglomère :



L'addition de la chaux nécessite plusieurs précautions lors de sa mise en œuvre, et l'eau ne doit pas contenir des colloïdes en suspension qui peuvent gêner la cristallisation. Il est donc parfois nécessaire d'ajouter un coagulant. La décarbonatation doit comprendre une zone de clarification appropriée pour séparer les cristaux de CaCO_3 de l'eau.

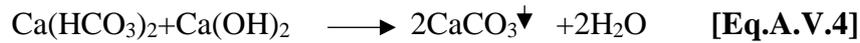
A.V.2.2.2. Adoucissement par addition de chaux et de soude [90]

C'est un procédé basé sur l'utilisation de la chaux et de la soude Na_2CO_3 qui permet de réduire la dureté carbonatée et la dureté non carbonatée. Il se fait en deux étapes :

- Précipitation (pour une partie de la dureté carbonatée)

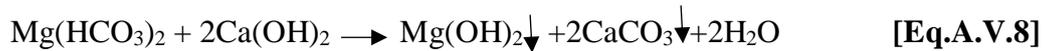
- Réaction d'échange entre le calcium et le sodium (pour la partie de la dureté non carbonatée associée au calcium)

Les réaction chimiques mises en jeu sont :



A.V.2.2.3. Adoucissement par excès de chaux [90]

L'excès de chaux permet de réduire la dureté de carbonatée et magnésienne. En effet, l'ajout d'une quantité suffisante de chaux, le magnésium s'associe avec les ions hydroxydes et forme un précipité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ selon la réaction suivante :



A.V.2.2.4. Adoucissement par excès de chaux et de soude [90]

La combinaison d'excès de chaux et de soude permet de réduire la dureté liée au calcium et au magnésium grâce à la chaux et la dureté non carbonatée grâce à la soude.

A.V.2.3. Séquestration [75]

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

La famille des acides polyaminocarboxyliques fournit actuellement la quasi-totalité des complexants utilisés industriellement. Parmi eux, les plus connus sont : l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA). Cette technique est rarement utilisée à cause des quantités importantes nécessaires à la complexation des ions Ca^{2+} et des problèmes liés à l'environnement.

A.V.3. Inhibiteurs de l'entartrage [57,91,92]

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.

Le choix d'un inhibiteur doit reposer sur certain nombre de critère : il doit être efficace à faible teneur, être stable dans les conditions opératoires utilisées (température, pH, ...), être économiquement rentable et respectueux de l'environnement.

L'inhibiteur de tartre idéal doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Contrôle efficace du tartre à de faibles concentrations d'inhibiteur ;
- Compatibilité avec l'eau de mer et l'eau de formation ;

- Propriétés d'adsorption-désorption équilibrées, permettant aux produits chimiques d'être libérés lentement et de manière homogène dans l'eau de production ;
- Stabilité thermique élevée ;
- Faible toxicité et biodégradabilité élevée ;
- Faible coût.

A.V.3.1. Mode action d'inhibiteur [93,94]

Le mécanisme d'action de ses inhibiteurs consiste tout d'abord à s'adsorber de façon sélective sur la surface des cristaux. Après cette dernière, l'inhibiteur peut ralentir la vitesse de la germination ou de croissance cristalline, favoriser la germination homogène ou déformer la structure des cristaux afin de réduire leur adhérence aux parois.

Le mécanisme d'inhibition diffère d'un inhibiteur à un autre. Certains d'entre eux s'absorbent sur les sites actifs du cristal ce qui conduit, par la suite, à la modification des faciès du cristal, donc à la diminution de l'adhérence de ces cristaux sur les parois des installations et à l'apparition des cristaux désordonnés, mal formés et facile à éliminer du milieu aqueux. Pour d'autres, ce sont les groupements fonctionnels qui s'absorbent sur le cristal, l'autre partie de la molécule hydrophobe reste libre et empêche le cristal d'être en contact avec d'autres cristaux. Le mode d'action des inhibiteurs consiste à soit inhiber la germination soit la croissance cristalline ou les deux en même temps.

A.V.3.1.1. Inhibition de la germination [94]

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 possible d'agir : soit par modification du rayon critique (germination homogène), soit en s'adsorbant sur les surfaces des sites de nucléation hétérogène.

Ces inhibiteurs sont performants à de faibles concentrations, c'est l'effet de seuil. Au-delà, son efficacité se perd par le phénomène de désorption en réagissant comme un agent de complexation.

A.V.3.1.2. Inhibition de la croissance [26,57,94,95]

L'inhibiteur s'adsorbe de façon sélective et irréversible sur les sites des cristaux. Cette adsorption perturbe le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et leur morphologie est fortement déformée, il va s'en suivre un retard de croissance et une diminution de la masse de carbonate de calcium déposée sur les surfaces protégées.

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.

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

Les meilleurs inhibiteurs qui ont une très grande affinité pour s'adsorber sur le carbonate de calcium solides et qui bloquent des sites actifs de germes en croissance, ont été obtenus pour les composés tels que les polyphosphates et certains composés organophosphores ou polymères arliques. Cette adsorption entraînée donc une modification de la charge électrique qui initialement positive, devient négative. Ce qui conduit alors à la diminution du taux de saturation du milieu en devenant inférieur à 1.

Un test par électrodéposition permet de conclure que l'emploi de ces inhibiteurs entraîne une augmentation du temps d'entartrage.

A.V.3.2. Classification des inhibiteurs [57]

Les molécules inhibitrices de tartre peuvent être classées selon un groupement ou une structure commune qui est à l'origine de leur effet tartrifuge. Les inhibiteurs peuvent être organiques comme les phosphonates ou inorganique comme les phosphates.

Les inhibiteurs sont souvent classés selon la formulation des produits (organiques ou non organiques) ou selon le mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption ou formation d'un film). Les inhibiteurs les plus connus sont les phosphates inorganiques, les phosphonates, les polycarboxylates et les inhibiteurs verts.

A.V.3.2.1. Phosphate inorganique [58,96,97]

Dans ce type de composés, le phosphore a une structure en association avec quatre atomes d'oxygène occupant les quatre sommets du tétraèdre. Le schéma suivant le représente dans l'espace :

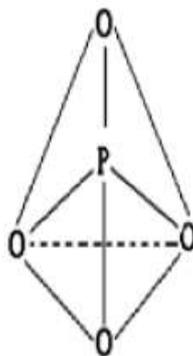


Figure A.V.1 : structure des phosphates

Les phosphates inorganiques sont les premiers inhibiteurs de l'entartrage qui ont été employés à l'échelle industrielle. Ils ont permis, de mettre en évidence l'effet de seuil : il a été constaté que de très faibles quantités de phosphates de sodium (1 à 10 ppm) suffisaient à inhiber la précipitation de solutions saturées en CaCO_3 .

Par mise en commun d'un ou plusieurs atomes d'oxygènes, les tétraèdres PO_4^{3-} peuvent s'associer pour donner toute une gamme de produit parmi lesquels les plus intéressants par leur pouvoir tartrifuge sont :

- Les monophosphates ou orthophosphates tels que Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 ;
- Les polyphosphates, formés de groupements linéaires de tétraèdres PO_4^{3-} tels que $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$;
- Les cyclophosphates ou métaphosphates, formés de motifs cycliques de tétraèdres PO_4^{3-} tels que $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ou $(\text{NaPO}_3)_n$;
- Ultraphosphates: formés de groupements ramifiés de tétraèdres PO_4^{3-} .

Ces inhibiteurs sont particulièrement efficaces pour des pH de 8 à 10, gamme de pH où la précipitation du carbonate de calcium est maximale. L'inconvénient des polyphosphates inorganique dans le traitement des eaux est leurs hydrolyses rapides en ions orthophosphates qui sont nocifs pour l'environnement.

La température limite de l'utilisation de ces composés est de 70°C à cause de leur instabilité et leur hydrolyse rapide.

A.V.3.2.2. Phosphonates [29,70,96,98]

Ce sont des composés organiques caractérisés par un ou plusieurs groupement phosphoniques H_3PO_3 qui sont reliés à un radical organique par une liaison $>\text{N}-\text{CH}_2$ dans la plupart des cas. Ils ont une moindre sensibilité à l'hydrolyse et peuvent être efficace jusqu'à 80°C .

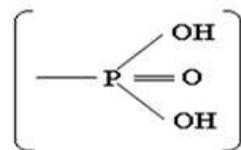


Figure A.V.2. : structure des phosphonates

Ils sont complexant de plusieurs cations métalliques. Ils sont plus résistants à l'hydrolyse et ont une activité constante dans une zone étendue de pH et de température.

Les acides phosphoniques et polyphosphates sont les inhibiteurs d'entartrage les plus utilisés à de faibles concentrations et à des conditions non stoechiométriques, ce qui les rend particulièrement intéressants.

Le mode d'action établi est l'inhibition de la germination des cristaux, l'adsorption sur les sites actifs de croissance, déformation des cristaux, l'altération de la charge de la surface et l'association avec les ions composant les cristaux.

La morphologie des cristaux en présence et en l'absence des phosphonates est très différente. Ces derniers limitent la taille des cristaux et retardent considérablement leur croissance.

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

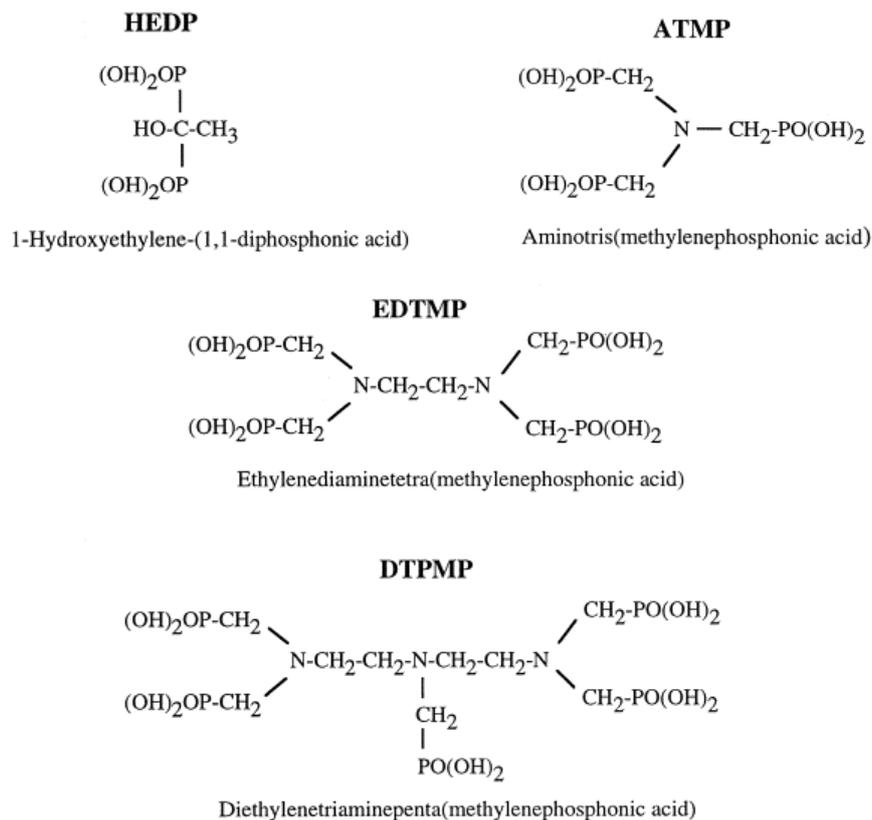
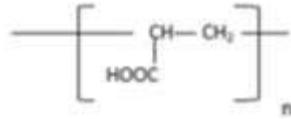


Figure.A.V.3 : structure des inhibiteurs phosphoniques HEDP, ATMP, EDTMP, DTPMP [98]

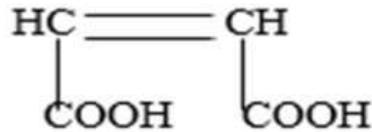
A.V.3.2.3 Polycarboxylates [99,100]

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

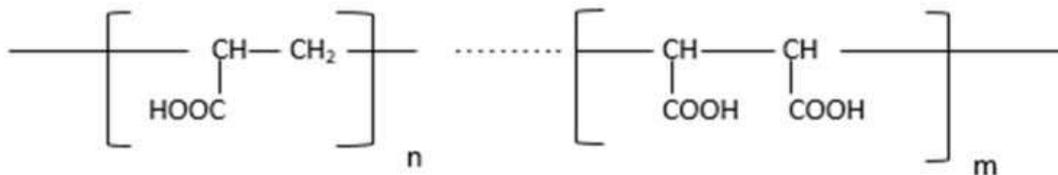
Donnant un homopolymère dont la structure est :



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



On aboutit au polymère suivant :



Les PCA utilisés pour leurs propriétés antitartres sont généralement ceux de faible masse moléculaire. Ils sont utilisés dans les détergents à des teneurs de l'ordre de (1 à 5%) pour les propriétés de dispersion et d'anti déposition des salissures. Ils ne complexent pas les ions calcium ou magnésium et sont utilisés conjointement avec les zéolithes ou l'acide éthylène diamine tétracétriq (EDTA) qui diminue la dureté de l'eau par complexation de ces ions.

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

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

A.V.3.3. Autres types d'inhibiteurs

A.V.3.3.1. Inhibiteurs polymériques [94,101]

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).

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

A.V.3.3.2 Amines grasses filmantes [29,57]

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.

A.V.3.3.3 Inhibition du tartre par l'argile [102]

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, leurs efficacités restent relatives.

A.V.3.4. Inhibiteurs verts [58,103,104,105]

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

Il y a plusieurs rapports sur les nouveaux inhibiteurs d'entartrage chimiques et des produits qui sont plus acceptables pour l'environnement par rapport aux inhibiteurs classiques.

Les inhibiteurs chimiques sont toxiques pour l'environnement et pour la santé humaine. Ils perturbent les écosystèmes dans le cas de la flore bactérienne et tuent les organismes marins par la désoxygénation des eaux qui est une conséquence de l'eutrophication.

Les polymères biodégradables sont dégradés dans des environnements bioactifs par action enzymatique des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les algues. Leurs chaînes de polymère peuvent également être décomposées par des procédés non enzymatiques tels que l'hydrolyse chimique. La biodégradation convertit ces matières en CO₂, CH₄, eau, biomasse, matière humique, et d'autres substances naturelles. Les polymères biodégradables sont ainsi recyclés naturellement par des processus biologiques.

La prise de conscience environnementale a poussé les chercheurs à développer de nouveaux inhibiteurs appelés « inhibiteurs verts ». Un inhibiteur est dit « vert » suivant trois critères : la toxicité, la bioaccumulation et la biodégradation.

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.

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

A.V.4. Paramètres influençant l'efficacité des inhibiteurs [94]

- Le changement des conditions opératoires telles que la température et le pH et les conditions hydrodynamiques.
- La présence d'autres produits chimiques qui peuvent modifier la sursaturation de la solution et donc l'efficacité de l'inhibiteur.
- La présence des ions calcium Ca^{2+} semblent améliorer fortement les performances de certains inhibiteurs comme les phosphonates alors que la présence des ions Mg^{2+} leur est défavorable.
- La position des groupements fonctionnels des inhibiteurs dans la chaîne influe sur leur efficacité.
- Les groupements situés à l'extrémité de la chaîne semblent être plus performants que ceux situés au milieu.

A.V.4.1. Effet de la température sur les inhibiteurs [70,106,107]

R. KETRANE [70] et al. ont étudié l'effet de la température et de concentration de cinq inhibiteurs commerciaux. Les inhibiteurs sont HMPS, MEDPHOS, RPI2000, SECAL et STTP. La précipitation du carbonate de calcium a été réalisée par une technique électrochimique. Pour chaque inhibiteur ajouté à sa concentration optimisée, des tests ont été effectués dans de l'eau CCP (30°F), pour différentes températures de 20°C à 50°C. Les résultats obtenus par chronoampérométrie en présence des cinq inhibiteurs montrent qu'ils agissent par effet de seuil. Ces tartrifuges inhibent correctement la précipitation de CaCO_3 de 20 à 40°C. Au-delà de 50°C ils perdent leurs efficacités avec le temps sauf pour SECAL. Dans ces conditions expérimentales, les résultats obtenus ont montré que les phosphonates sont de meilleurs inhibiteurs que les polycarboxylates ou polyphosphates.

En effet, les phosphates peuvent inhiber au début de l'expérience mais perdent vite leur efficacité car ils s'hydrolysent lorsqu'ils sont exposés à une forte température.

Le polycarboxylate arrive à maintenir un courant assez important ce qui veut dire qu'il ne perd que la moitié de son efficacité à cette température il s'adsorbe sur une partie de la calcite formée et la déforme ce qui la rend moins adhérente sur la surface de l'électrode diminuent ainsi la masse de tartre déposée.

Le SECAL qui est un phosphonate résistant aux hautes températures ne perd pas son efficacité car il ne succombe pas à l'hydrolyse comme les phosphates.

BOULAHLIB et al [107] montrent que le traitement de l'eau de Hamma à une température de 50°C par les inhibiteurs KH_2PO_4 et polyphosphates à des concentrations de 2 mg.L^{-1} de KH_2PO_4 et 0,5 mg.L^{-1} de polyphosphates ne peut inhiber complètement la formation de carbonate de calcium, l'inhibition de l'entartrage peut être obtenue avec une addition de 3 mg.L^{-1} de KH_2PO_4 et 2 mg.L^{-1} de polyphosphates. Ainsi, le traitement du tartre de l'eau dure de Hamma avec des phosphates inorganiques est particulièrement efficace pour les polyphosphates car ils agissent à de très faibles concentrations. L'application du traitement chimique de l'eau de Hamma par le KH_2PO_4 et les polyphosphates est plus efficace à basses températures avec une faible concentration, contre des concentrations très élevées d'inhibiteurs à des températures plus élevées.

GHIZELLAOUI et BOULAHLIB [108] ont étudié l'effet de température sur un inhibiteur de la famille des phosphonate (HEDP) à 30°C et 50°C.

L'inhibiteur du CaCO_3 à 30°C commençait à partir d'une concentration effective était de 10^{-5} mg.L^{-1} ou le temps d'entartrage était de 16,40 min tandis que la concentration effective était 10^{-2} mg.L^{-1} avec un temps d'entartrage infini.

A 50°C, l'inhibiteur faisait effet à partir de 10^{-3} mg.L^{-1} avec un temps d'entartrage de 13.8 min et était complètement efficace à 1 mg.L^{-1} avec un temps d'entartrage infini.

Chapitre VI

Matériaux

polymériques utilisés

dans les conduites

d'eau

Chapitre VI : Matériaux polymériques utilisés dans les conduites d'eau

Les plastiques jouent un rôle important dans notre vie car de nombreux objets d'utilisation quotidienne sont faites de différents types de plastiques : de l'emballage, films, couvertures, sacs et conteneurs, à la construction, électriques et candidatures électroniques. En plastique, polyéthylène basse densité (LDPE), polyéthylène haute densité (HDPE), polypropylène (PP), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS) et polyéthylène le téréphtalate (PET) représente 74,2% du plastique européen demande en 2012 [109].

VI.1. Polychlorure de Vinyle (PVC) [110]

Le polychlorure de vinyle ou PVC est un polymère thermoplastique découvert pour la première fois durant le XIXème siècle suite à un accident. En 1835, le physicien Henri Victor Régnault se rend compte qu'après exposition au soleil, des bouteilles en chlorure de vinyle se transforment en solide blanc. Les premières utilisations du PVC dans le domaine commercial ne commenceront par contre qu'au XXème siècle.

Les tentatives initiées par Ivan Ostromislensky et Fritz Klatte, d'éminents chimistes russes, se soldèrent malheureusement par des échecs dus à la difficulté de transformation du produit. Ce n'est qu'à partir de 1926 que la société B.F Goodrich et Waldo Semon ont réussi à trouver un moyen de rendre le matériau plus flexible et plus simple à travailler. Pour cela, ils y ont ajouté des additifs. Grâce à cette découverte, le PVC a pu être employé pour un usage commercial.

VI.1.1. Définition de PVC [111,112,113]

Le sigle PVC désigne une matière plastique particulière. Cela signifie en anglais PolyVinyl Chloride, et en français **Polychlorure de Vinyle**. Le chlorure de vinyle est un composé chimique de synthèse qu'on utilise essentiellement pour fabriquer le plastique. Le PVC est composé de chlore (57% en poids) et d'éthylène, hydrocarbure composé de carbone et d'hydrogène (43%) issu du pétrole. Le chlore est obtenu par électrolyse du sel (chlorure de sodium ; Na Cl

La forme chimique de pvc est représentée sur la figureA.VI.1

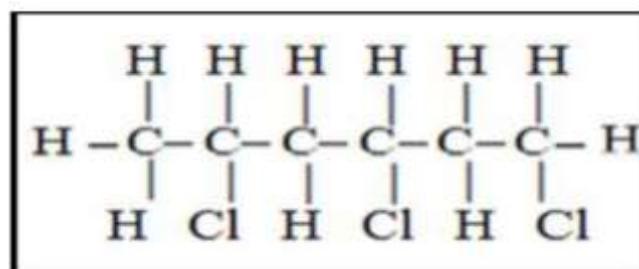
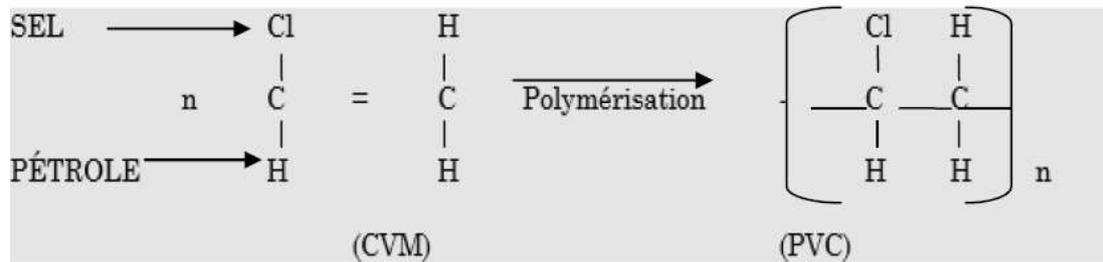


Figure A.VI.1. La formule chimique de pvc

Le PVC est une résine thermoplastique synthétisée par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (figure2). C'est une poudre inerte, inodore, et inflammable.



FigureA.VI.2. Polymérisation de PVC

Initialement, le PVC se présente sous forme de poudre blanche. Cette dernière doit ensuite être mélangée avec des additifs (stabilisants, lubrifiants, plastifiants, pigments), lui permettant sa transformation en produit fini répondant à un cahier des charges spécifiques. Il peut ainsi être rigide ou souple, transparent ou opaque, incolore ou teinté dans la masse, etc. selon les besoins de l'industrie. Le PVC est la seule matière plastique d'usage courant qui soit constituée de plus de 50% de matières premières d'origine minérale (sel) et dont la source est considérée comme inépuisable. De ce fait, sa part d'énergie fossile non renouvelable (les dérivés pétroliers) et donc son impact environnemental sont limités comparativement à d'autres polymères. C'est encore plus le cas, lorsqu'il est recyclé car le PVC est un matériau recyclable.

A.VI.1.2. Propriété de polychlorure de vinyle [114,115]

- La masse volumique des compositions de PVC varie entre 1 et 2 g.cm⁻³ à la température ambiante.
- Le PVC transmet mal la flamme, mais sa combustion entraîne un dégagement de gaz corrosifs et de fumées.
- Thermiquement, il se comporte bien à l'action prolongée de la chaleur. Il résiste au fluage à température élevée mais il reste fragile aux basses températures.
- Le PVC rigide résiste bien aux agents chimiques inorganiques et le dichloroéthylène.

La température de transition vitreuse du PVC est élevée elle se situe entre 75°C et 80°C, ce qui le rend impropre à de nombreuses applications (câbles par exemple) sans l'adjonction de plastifiants. Avec l'emploi de plastifiants, la température de transition vitreuse se situe entre -10°C et -5°C.

A.VI.1.3. Avantages de PVC [116]

Le PVC est un matériau peu coûteux et léger ; et en tant que tel, facile à manipuler et à installer. Il est également un matériau durable et n'est pas affecté par la corrosion ou d'autres formes de dégradation. Il peut facilement être converti en différentes formes, ce qui fait de son utilisation dans diverses industries, un avantage évident. Étant un thermoplastique, il peut être recyclé et transformé en nouveaux produits pour différentes utilisations, mais ce n'est pas un processus facile en raison des nombreuses formulations utilisées pour fabriquer de PVC.

Il présente également une excellente stabilité chimique. Cette caractéristique garantit qu'il maintient ses propriétés sans subir de changements significatifs lorsque le produit en PVC est soumis à d'autres produits chimiques.

Le PVC présente également les avantages suivants : Biocompatibilité, Clarté et transparence, Faible conductivité thermique, Nécessite peu ou pas d'entretien.

A.VI.1.4. Inconvénients du PVC [116]

Le PVC est souvent appelé « poison en plastique », et cela est dû aux toxines qu'il peut libérer pendant sa fabrication. Ces toxines ont été à l'origine de problèmes de santé chez les personnes exposées, provoquant des maladies telles que le cancer, les problèmes de développement de la naissance, la perturbation endocrinienne, l'asthme et les problèmes pulmonaires. Un autre inconvénient réside dans le fait que du PVC de mauvaise qualité circule sur le marché et qu'il est difficile pour les non-connaisseurs de les reconnaître. Ces produits sont alors fragiles et sont sujets à de nombreux problèmes.

A.VI.1.5. Différents usages du PVC [110]

L'utilisation du PVC s'effectue en fonction de sa qualité. Car il faut savoir qu'il en existe quatre types dans l'industrie. Primo, on retrouve le PVC rigide qui est particulièrement apprécié dans la fabrication des canalisations (écoulements, gouttières, eaux usées...). Cette matière est plus stable et moins nocive que le plomb, d'où son grand succès dans la création des tuyaux d'évacuation d'eau. Il est également bien connu dans l'élaboration des habillages de fenêtres. Il existe également le PVC souple qui possède un aspect brillant et qui s'utilise surtout dans la création de certains types de plafonds ou de revêtements de sol. Enfin, on a le PVC sous forme de films plastifiés qui servent à la réalisation des emballages. A noter également, pour finir, le PVC expansé très prisé pour réaliser des enseignes ou des publicités sur les lieux de vente.

A.VI.1.6. Process de fabrication de PVC [116]

Alors que les plastiques sont certainement un matériau artificiel, les deux principaux ingrédients qui entrent dans le PVC le sel et l'huile sont organiques. Pour fabriquer du PVC, la première chose à faire est de séparer l'éthylène, un dérivé du gaz naturel, de ce que l'on appelle «la matière

première ». Dans l'industrie chimique, le pétrole est la matière première de choix pour de nombreux produits chimiques, notamment le méthane, le propylène et le butane. (Les matières premières naturelles comprennent les algues, qui sont une matière première courante pour les hydrocarbures, ainsi que le maïs et la canne à sucre, qui sont tous deux des matières premières alternatives pour l'éthanol).

Pour isoler l'éthanol, le pétrole liquide est chauffé dans un four à vapeur et soumis à une pression extrême (un processus appelé craquage thermique) pour provoquer des changements dans le poids moléculaire des produits chimiques dans la charge. En modifiant son poids moléculaire, l'éthylène peut être identifié, séparé et récolté. Une fois cela fait, il est refroidi à son état liquide. La partie suivante du processus consiste à extraire le composant chlore du sel dans l'eau de mer. En faisant passer un fort courant électrique à travers une solution d'eau salée (électrolyse), un électron supplémentaire est ajouté aux molécules de chlore, encore une fois, leur permettant d'être identifiées, séparées et extraites.

Lorsque l'éthylène et le chlore se rencontrent, la réaction chimique qu'ils produisent crée du dichlorure d'éthylène (EDC). L'EDC subit un deuxième processus de craquage thermique, qui à son tour produit du chlorure de vinyle monomère (VCM). Ensuite, le VCM est passé à travers un réacteur contenant un catalyseur, ce qui amène les molécules de VCM à se lier (polymérisation). Lorsque les molécules de VCM se lient, vous obtenez de la résine PVC, la base de tous les composés vinyliques.

Des composés de vinyle rigides, flexibles ou mélangés personnalisés sont créés en mélangeant la résine avec différentes formulations de plastifiants, de stabilisants et de modificateurs pour obtenir les propriétés souhaitées qui incluent tout, de la couleur, la texture et la flexibilité à la durabilité dans des conditions météorologiques et UV extrêmes.

A.VI.2. Polyéthylène [117]

Le polyéthylène est la polyoléfine thermoplastique la plus anciennement préparée industriellement. Il était admis avant 1933 que l'éthylène n'était pas polymérisable ; néanmoins les chimistes d'IG Farben avaient pu obtenir des oligomères (huile, cire) et bien plus tôt, en 1890, Bamberger et Tschirner ont obtenu du **polyéthylène** linéaire $(CH_2)_n$ à partir du diazométhane dissous dans de l'éther.

L'ensemble des travaux de base se situe dans les années 1932 à 1935 : la société I.C.I. qui cherchait à faire réagir l'éthylène sur le benzaldéhyde à 170°C et 1400 bars, fabrique accidentellement en 1933 puis volontairement en 1935 les premiers grains de polyéthylène.

A.VI.2.1. Définition de polyéthylène [118]

Polyéthylène est le plus simple polymère parmi synthétique et est le plus commun de la matières plastiques.

Polyéthylène est une résine thermoplastique, ressemble à un transparent solide (forme amorphe) ou blanc (forme cristalline) avec d'excellentes propriétés d'isolation et de stabilité chimique, il est un matériau très souple et l'un des plastiques moins chers. Il a la formule chimique $(-C_2H_4-)_n$ où le degré de polymérisation n peut atteindre plusieurs millions. Les chaînes peuvent être de longueur variable et plus ou moins ramifiées.

A.VI.2.2. Classification de polyéthylène [119]

Suivant le procédé de polymérisation, les polyéthylènes peuvent être dits de "basse densité" (PEbd), de "haute densité" (PEhd), linéaires (PEl) ou à haut poids moléculaire (PEuhmw pour ultra high molecular weight).

Les PEbd ont de bonnes propriétés mécaniques à l'ambiante, une bonne résistance aux chocs et sont de bons isolants même en milieu humide. Ils ont enfin une bonne inertie chimique et peuvent être utilisés dans l'alimentaire (bouteilles d'eau par exemple).

Les PEhd ont les mêmes propriétés que le PEbd mais sont plus rigides, ils tiennent mieux en température et au fluage, ont un coefficient de frottement plus faible et sont plus transparents.

Les PEl ont les mêmes propriétés que le PEhd avec de meilleures propriétés mécaniques, une tenue au fluage à la température et une résistance à la fissuration accrues.

Les PEuhmw ont de meilleures propriétés mécaniques. Ils sont utilisés dans le domaine des composites pour réaliser des fibres de renforcement de densité inférieure à 1 présentant des caractéristiques mécaniques élevées mais malheureusement une mauvaise tenue en température.

A.VI.2.3. Propriétés de polyéthylène [117]

A.VI.2.3.1. Propriétés physico-chimiques

- **Masse moléculaire**

La masse moléculaire en poids (MP) influence surtout sur les propriétés mécaniques et sur la résistance à la fissuration, la masse moléculaire en nombre (Mn) a un effet sur le comportement rhéologique. Pour les applications pratiques, on considère l'indice à chaud une valeur élevée de l'indice de fluidité ce qui signifie une faible viscosité à l'état fondu et une faible masse moléculaire.

- **Propriétés rhéologiques**

A l'état fondu, les PEBD sont des liquides viscoélastiques non linéaires, leur viscosité dynamique varie en fonction du gradient de vitesse. A indice de fluidité identique, les

polyéthylènes basse densité linéaires (PEBDL) sont plus visqueux pour des gradients de vitesses élevées que les produits radicalaires (PEBDR).

- **Propriétés chimiques**

En général, les PE représentent une bonne résistance chimique, ils sont : très résistants à l'action des acides faibles, très résistants à l'action des acides forts non oxydants, très résistants à l'action des bases faibles et fortes, très résistants à l'action des solvants organiques au-dessous de 80°C, mais perméables.

Les PE sont sensibles à la lumière et de ce fait, pour des applications de longue durée (≥ 1 an), on les protège par le noir de carbone (câblerie films pour ensilage) ou par des adjuvants anti UV-IR (films pour couverture de serres).

A.VI.2.3.2. Propriétés thermiques

La température de fusion et de ramollissement augmente avec la masse volumique du PEBD (donc avec la cristallinité). Pour les PEBDR, T_f se situe entre 105 et 115°C.

A masse volumique identique le PEBDL à une T_f plus élevée que celle du PEBDR

A.VI.2.4. Avantages de polyéthylène [120]

Le polyéthylène présente une grande inertie chimique et est bien sûr non toxique. C'est pourquoi il est couramment utilisé dans l'industrie agroalimentaire ou chimique, pour les cuves de stockage ou les réservoirs notamment. Ce matériau se veut aussi robuste et inaltérable. Il entre dans la fabrication d'objets propres à subir des chocs comme les coques de bateau mais aussi les gilets pare-balles. Il est également résistant à la corrosion et aux acides. Il peut par ailleurs subir un traitement anti-UV de manière à résister à une longue exposition au soleil.

Il existe certaines différences entre les polyéthylènes basse (PELD) et haute densité (PEHD). Le polyéthylène de basse densité sera plus souple que le PEHD, mais il possède une résistance mécanique moindre. Le polyéthylène haute densité est un matériau rigide qui présente une excellente résistance aux chocs, à la pression, à l'abrasion et aux variations de température. Ses propriétés mécaniques permettent de le manipuler aisément de manière à lui donner plusieurs aspects. Façonné en une surface lisse, le PEHD sera étanche et facile à nettoyer. C'est pourquoi il convient parfaitement aux utilisations dans les cuisines, chambres froides ou laboratoires pharmaceutiques. Ce thermoplastique présente également une grande stabilité par rapport aux agents chimiques comme les acides, les graisses ou les hydrocarbures.

A.VI.2.5. Inconvénients du polyéthylène [120]

Les polyéthylènes présentent une faible résistance aux agents oxydants. Par oxydation de surface ou dégradation mécanique, le polyéthylène peut en effet perdre son caractère hydrophobe. D'autre part, bien que ces matériaux soient robustes, ils restent sensibles aux risques de fissuration sous très forte contrainte.

A.VI.2.6. Différents usages de polyéthylène [117,118]

Les polyoléfines se mettent facilement en œuvre par les techniques classiques, le polyéthylène se met en œuvre généralement par :

Extrusion des films : l'épaisseur varie de 10 μm minimum à 250 μm maximum, en moyenne 30 μm .

Suivant l'application, on utilisera des PE traités anti-UV (agriculture) ou transparents (sacs, serres ...). Après soudage, on obtient des sacs (publicité, poubelle...).

Réalisation de corps creux : bouteilles, bidons, réservoirs, même de capacité élevée comme les réservoirs d'essence en PE pour voiture.

Revêtement des câbles grâce aux excellentes propriétés électriques du PE qui font de lui un produit très apprécié dans l'isolation de fils et câbles.

Le PE est aussi utilisé pour imperméabiliser divers supports (sac à engrais, emballages de meubles, films, savons, cartonnages de lait...).

Le PE de bonne héritabilité, bonne stabilité thermique, sans odeur, est employé sur des papiers kraft, cartons, cartons ondulés, cellophane, feuilles d'aluminium, toile de jute.

A.VI.2.7. Fabrication de polyéthylène [121]

A.VI.2.7.1. Obtention de l'éthylène

L'éthylène est un gaz incolore et inodore à la température ordinaire, sa température d'ébullition = -104°C , sous pression atmosphérique. L'éthylène peut être obtenu à partir : déshydratation de l'alcool éthylique sur l'alumine, hydrogénation de l'acétylène, cracking des hydrocarbures aliphatiques se trouvant dans le naphta (pétrole brut) et les gaz naturels avec une température élevée. L'éthylène doit être soigneusement purifié, pour éliminer les impuretés gazeuses : CO, CO₂, N₂

A.VI.2.7.2. Raffinage et le vapocraquage

Pour obtenir le polyéthylène granulé, on suit les étapes suivantes :

Monomères : les monomères sont placés dans les cuves de réaction ;

Polymérisation : les monomères sont chauffés et remués de façon continue pour former des chaînes polymères longues et en l'espace de 12 à 24 heures l'eau s'évapore et le mélange devient plus visqueux ;

Extrusion : le polymère est extrudé, découpé en granulés puis séché pendant environ 30 heures.

A.VI.2.7.3. Réactions de polymérisation de l'éthylène

Deux grandes méthodes de synthèse existent : la polymérisation en chaîne et la polymérisation par étape (polycondensation).

1- La polymérisation en chaîne : est une réaction qui dépend non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif.

Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes : un radical, un carbanion et un carbocation.

2- La polymérisation par étape (polycondensation) :

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. La poursuite de ce processus conduit à l'obtention d'un polymère qui passe souvent par l'élimination d'une molécule d'eau ou de l'alcool.

A.VI.3. Polypropylène [122]

Au début des années 50, Giulio Natta (prix Nobel en 1963 avec Karl Ziegler) découvre un catalyseur de la famille des catalyseurs dits de « Ziegler-Natta » permettant de fournir un polypropylène isotactique (dans lequel tous les groupements méthyles sont du même côté de la chaîne polyéthylénique c'est à dire où toutes les sous-unités ont la même configuration : caractérisé par une haute résistance mécanique, une inertie à l'agression chimique et des températures d'utilisation supérieures à 100°C.

La production industrielle de polypropylène a débuté, en 1957, en Italie, Allemagne et États-Unis.

Au milieu des années 70 ont été mis au point les premiers catalyseurs de type Ziegler-Natta super actifs à haute stéréosélectivité. Jusque-là, la nécessité d'utiliser un solvant autre que le monomère propylène, solvant qu'il fallait recycler, le traitement des résidus et l'exclusion des sous-produits rendaient coûteuse la production.

Les catalyseurs métallocènes, fonctionnant en catalyse homogène, permettent d'obtenir une isotacticité de 99 % avec un rendement environ 100 fois supérieur à celui des meilleurs catalyseurs Ziegler-Natta. L'utilisation de ces catalyseurs est actuellement réduite mais est en forte augmentation.

A.3.1. Définition de polypropylène [123]

Le polypropylène (PP) de formule chimique $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ est un polymère vinylique $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-)_n$ ($\text{R}=\text{CH}_3$), polyvalent ayant des propriétés physicochimiques et mécaniques intéressantes avec un prix relativement bas. La polymérisation Ziegler Natta ou la catalyse

métallo cène des monomères de propylène sont les méthodes d'obtention du PP. Il possède différents arrangements préférentiels en fonction de la position du groupe méthyle (CH₃).

A.VI.3.2. Différents types de polypropylènes [122]

Les polypropylènes utilisés industriellement sont quasiment toujours isotactiques. Les propriétés du polymère atactique sont celles d'une cire et sont donc éloignées de celles, en général, souhaitées.

Les homopolymères représentent de 65 à 75 % de la production de polypropylène.

Les polymères à blocs (ICP : « Impact copolymer ») avec une matrice de polypropylène et une dispersion de polyéthylène ou d'élastomères représentent de 20 à 30 % de la production de polypropylène. Ainsi une résistance au choc très élevée est obtenue en ajoutant de 20 à 40 % en masse d'élastomères, en vue d'une utilisation dans les pare-chocs des véhicules de tourisme. Les copolymères (RCP : « Random copolymer »), avec l'éthylène (de 1,5 à 7 % en masse), représentent de 5 à 10 % de la production de polypropylène. Ils sont plus transparents, plus facilement thermoscellables et plus résistants aux chocs.

Les mélanges à base de polypropylène sont préparés avec des charges d'environ 40 % en masse de talc ou de carbonate de calcium. Des polypropylènes sont également renforcés par 20 à 30 % en masse de fibres de verre ou de mica.

A.VI.3.3. Avantages du polypropylène [124]

Le premier avantage du polypropylène est que c'est un matériau bon marché. Il peut être utilisé pour le conditionnement alimentaire puisqu'il est non toxique, ne développe aucune odeur particulière, est très résistant, voire indéchirable (ex de produits : emballages alimentaires, bidons pour liquide...). Sa faible densité le rend très souple et flexible, sans risque d'usure prématurée. Par ailleurs, comme c'est un polymère chimiquement inerte, il peut être stérilisé, il est biodégradable et, atout non négligeable, recyclable. C'est également un bon isolant électrique, qui résiste à la corrosion, et il peut servir d'alternative au PVC pour le gainage de certains câbles.

A.VI.3.4. Inconvénients de polypropylène [125]

Il est fragile (cassant) à basse température (car sa T_g est proche de la température ambiante), sensible aux UV, moins résistant à l'oxydation que le polyéthylène et difficile à coller, mou (bas module d'élasticité), susceptible au feu, matière première limitée.

A.VI.3.5. Différents usages de polypropylène [126]

Le polypropylène d'intérêt industriel est essentiellement isotactique. Il peut être moulé ou extrudé pour fabriquer des objets. En plus d'être bon marché, alimentaire, indéchirable, chimiquement inerte, stérilisable et recyclable, ce sont alors ses qualités de dureté, de

flexibilité, de poids et de tenue thermique qui sont les plus recherchées. Le polypropylène peut aussi être filé pour servir à fabriquer des textiles, essentiellement industriels ou de ménage (combinaisons de peinture, masques chirurgicaux, etc.).

Ainsi, on trouve des pièces en polypropylène dans nos voitures : pare-chocs, tableaux de bord, etc. Résistant aux graisses, ce matériau est également intéressant pour l'industrie de l'emballage alimentaire. Il peut par exemple avantageusement contenir du beurre. On en trouve aussi au cœur de la vaisselle qui résiste au lave-vaisselle ou au four à micro-ondes.

A.VI.3.6. Recyclage du polypropylène [127]

Au vu des problèmes environnementaux que la fabrication du polypropylène pose, il est important d'y trouver une solution efficace et durable. Si le recyclage du polypropylène est aujourd'hui un terrain prometteur dans le domaine du développement durable, cela n'a pas toujours été le cas. En effet, ce ne sont pas tous les types de polypropylène qui sont recyclables. C'est pour cette raison que l'ajout de métaux lourds à ce plastique est aujourd'hui interdit. De même, certains ignifugeants et additifs peuvent compromettre et compliquer son recyclage.

Grâce aux législations mises en place et au changement des procédés de fabrication et des types de PP isotactique utilisés, cette matière est aujourd'hui recyclable à 100%, et ce sans difficultés particulières. Il suffit de faire fondre le plastique et de le remodeler dans la forme requise. Ce procédé permet une économie considérable de 830 litres de pétrole par tonne de plastique recyclée, et présente l'avantage d'être répétable à de multiples reprises avant que la matière n'atteigne sa fin de vie. Enfin, si le recyclage de ce matériau émet du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau, tous deux des gaz à effet de serre, il est à noter qu'il n'émet cependant aucune substance toxique. Quand la matière atteint sa fin de vie, elle est incinérée et valorisée énergétiquement.

A.VI.3.7. Caractérisations de polypropylène [128]

A.VI.3.7.1. Propriétés physiques

- **Légèreté** : le polypropylène est l'un des plus légers thermoplastiques avec une masse volumique entre 0,89 et 0,915 g.cm⁻³, et le taux de cristallinité qui varie entre 60 et 70%, qui sont influencés par la structure moléculaire
- **Perméabilité** : elle dépend essentiellement du taux de polymère atactique car la pénétration des gaz se produit dans la phase amorphe

La perméabilité du polypropylène à l'eau est très faible ce qui favorise son utilisation dans les films de protection contre l'humidité

A.VI.3.7.2. Propriétés mécaniques

- **Rigidité** : les polypropylènes présentent une rigidité élevée à température ambiante

- **Resistance au choc** : la résistance d'un polypropylène augmente avec l'augmentation de sa masse moléculaire, et varie de même sens avec la température
- Pour les basses températures il est préférable d'utiliser des copolymères séquencés riche en éthylène qui conservent de bonnes propriétés à des températures inférieure à
- **Caractéristique en traction et en flexion répétée** : la cristallinité élevée du polypropylène lui confère une bonne propriété en traction
- **Dureté-Abrasion** : la dureté du polypropylène homopolymère est supérieure à celle du polyéthylène à haute densité, La résistance à l'abrasion est bonne

A.VI.3.7.3. Propriétés chimique-corrosion

- **Une très bonne stabilité chimique** : à des températures inférieures à 60°C les polypropylènes sont pratiquement insolubles.

Resistance a la fissuration sous contrainte : excellente résistance en présence du savon, détergents et alcool.

A.VI.3.7.4. Propriétés électriques : le polypropylène est un excellent isolant électrique.

A.VI.3.8. Fabrication de polypropylène [129]

Le processus le plus utilisé dans la fabrication des polypropylènes est celui inventer par les chimistes ziegler et natta au début des années 50, plusieurs techniques et méthodes sont apporter sur le système, ce qui a permis une obtention du prix Nobel de la chimie en 1963.

A.VI.3.8.1. Description du processus Ziegler-natta

En 1953, Ziegler a découvert qu'en présence de certains catalyseurs hétérogènes, lorsqu'un alcène $RCH=CH_2$ se polymérise, les groupements R peuvent être disposés sous trois formes (isotactique, syndiotactique et atactique).

La figure 2 présente un mécanisme réactionnel de polymérisation d'un alcène. Ou le mécanisme est initié par une activation des sites vacants de titaniumechloride($TiCl_4$) par des molécules de triethyl-aluminium ($AlEt_3$), l'occupation du site provoque un arrachement d'une molécule de Cl, le site vacant crée capte la double liaison (étape de transition).

Formation d'un CH_2-CH_2-Et et régénération du catalyseur, cette procédure est répétée n fois jusqu'à l'obtention du polymère désiré.

A.VI.3.8.2. Techniques de mise en œuvre du pp

Les polypropylènes se mettent aisément en œuvre par les techniques classiques employées dans les transformations du plastique,

Les deux principaux critères de ces techniques sont :

- **L'aptitude rhéologique** : le premier critère de sélection pour adopter une technique donnée de transformation
- **Le contrôle rhéologique** : la plus répandue est celle de la mesure de l'indice de fluidité IF.

Mise en forme

Injection : la première technique de mise en œuvre, elle se décompose en cinq étapes : Fermeture du moule, Injection, Refroidissement, Ouverture du moule, Ejection et traction de pièce.

Extrusion : elle exige des vis suffisamment longues, elle est répartie en six types : Extrusion-étirage, Filage de fibre à partir de l'état fondu, Soufflage de fibres à l'état fondu, Extrusion de films, Thermoformage, Extrusion –soufflage de corps creux.

Partie B

**Dispositif
expérimental et
méthodes d'étude**

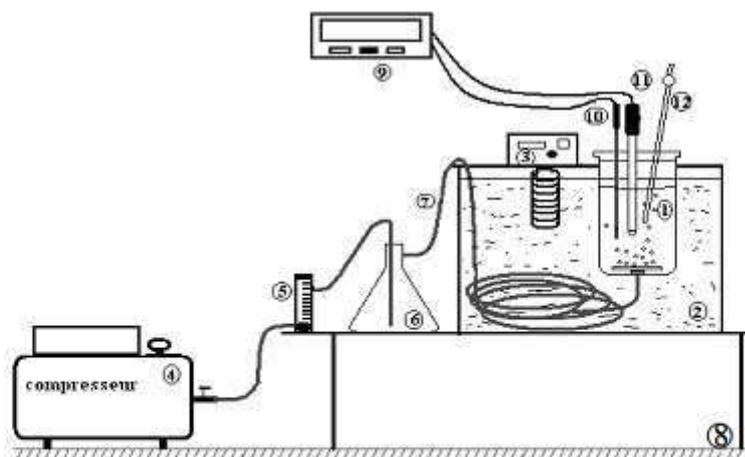
Partie B : Mise en œuvre expérimentale

Dans le présent travail, nous nous intéressons à la cinétique de la précipitation accélérée du carbonate de calcium par voie chimique en utilisant la technique de dégazage contrôlée du CO₂ dissous dans l'eau (LCGE) développée par ROQUES en 1964.

L'influence de certains paramètres opératoires sur la formation du tartre ont été mis en évidence à savoir la dureté et la température de l'eau. Les conduites en polypropylène (PP) sont de plus en plus utilisées pour les eaux sanitaires et ce pour remplacer les traditionnelles conduites en cuivre. Les plages de dureté et de température explorées sont respectivement [30, 40 et 50°f] et [30, 40 et 50°C].

La deuxième partie de ce présent travail est dédiée à l'optimisation de la concentration d'un inhibiteur de tartre et le volume de cet inhibiteur TD-ASCAL à base de phosphonates. a été optimisé en fonction de la dureté et de la température de l'eau.

B.1. Description du dispositif expérimental



- | | | |
|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 1) Cellule de travail. | 5) Débitmètre à gaz. | 9) pH-mètre. |
| 2) Bain thermostaté. | 6) Diviseur. | 10) Sonde de température. |
| 3) Thermostat. | 7) Tuyau à gaz (l'air). | 11) Electrode de pH. |
| 4) Compresseur à l'air. | 8) Table support. | 12) Micropipette. |

Figure B.I.1. Schéma du dispositif expérimental de la technique (LCGE) [52].



Figure B.2. Photo du dispositif expérimental de la technique de Dégazage contrôlé

B.1.1. Cellule de travail

Plusieurs études ont montré l'influence de la nature du matériau de la cellule (substrat) sur les phénomènes d'entartrage. Il devient alors intéressant de choisir la nature du matériau avec lequel on travaille.

Dans notre étude une cellule en PP a été testée. La cellule est de forme cylindrique de 260 mm de hauteur et de 120 mm de diamètre. A la partie basse elle reçoit une arrivée d'un gaz (air) à travers un diffuseur poreux qui assure une mise en équilibre très rapide du liquide vis-à-vis de la pression de dioxyde de carbone (P_{CO_2}).

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

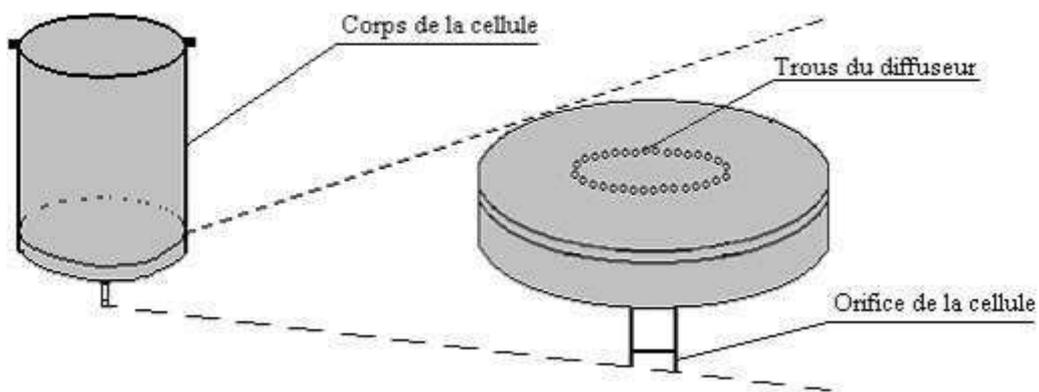


Figure B.3. Schéma de la cellule de travail



Figure.B.4. La cellule de travail

B.1.2. Bain thermostaté

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

B.1.3. Thermostat

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

B.1.4. Compresseur d'air

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

B.1.5. Débitmètre à gaz

Le débitmètre utilisé est préalablement étalonné. Il a un débit maximum de $500\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$. Il est lié en amont au tuyau venant du compresseur et en aval au divisculeur.

Pour nos essais, le débit est maintenu constant à $480\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$.

B.1.6. Divisculeur

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

B.1.7. pH-mètre avec sonde de température

Un pH-mètre de marque HANNA et de type 211 muni d'une sonde de température. Les mesures sont effectuées avec une précision de ± 0.01 pour la mesure de pH et $\pm 0,5^\circ\text{C}$ pour la température. La valeur de la température est donnée automatiquement grâce à la compensation des mesures de pH par le monde de température H17669/2W.

B.1.8. Micropipette

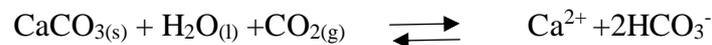
Afin de suivre la cinétique d'entartrage dans la cellule, des échantillons sont prélevés par une micropipette de marque Smart et d'une gamme de volume de 100-1000 μL .

B.2. Solutions et réactifs :

B.2.1. Solutions d'eau calcocarbonique pure (CCP)

Les solutions de CCP, de différentes duretés (30, 40 et 50°f), sont obtenues en dissolvant du carbonate de calcium commercial dans l'eau distillée. Elles ne contiennent que les espèces Ca^{2+} , CO_3^{2-} et HCO_3^- .

Le carbonate de calcium est peu soluble dans l'eau à température ambiante, la solution préparée est soumise à un barbotage continu en CO_2 sous faible agitation selon la réaction suivante :



Ce dernier peut durer 6 à 10 h pour un volume de 3L de solution jusqu'à obtention d'une solution très limpide son pH vaut environ 5,7.



Figure.B.5. Dispositif expérimental de barbotage

B.2.2. Solution d'EDTA à 0,01 M

Cette solution est utilisée pour le titrage complexométrique fondée 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 379mg d'EDTA en poudre de masse molaire $M=372,24 \text{ g.mol}^{-1}$ et de pureté 80% dans l'eau distillée, dans une fiole de 1 litre.

B.2.3. Solution de noir d'ériochrome T (NET) dans l'éthanol absolu

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

B.2.4. Solution tampon ammoniacal à pH=10

Cette solution sert à maintenir le pH au voisinage de 10 lors du tirage complexométrique.

B.2.5. Solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0,1M

On prépare une solution en mélangeant 1L d'eau distillée et de 1,098 ml H_2SO_4 (de pureté 98%), dans une fiole de 1L. la solution est utilisée pour éliminer les dépôts de tartre formés sur les parois de la cellule, cette dernière est rincée après chaque usage avec l'acide sulfurique dilué à 0,02M.

B.3. Etude cinétique d'entartrage

B.3.1. Condition opératoire

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

- Température : 30, 40 et 50°C.
- Eau CCP : 30, 40 et 50°F.
- Durée de l'expérience : 120 min.
- Nature du substrat : PP.
- Volume de solution : 1000 ml.

B.3.2. Principe de la Technique de dégazage contrôlé LCGE

Le déroulement de l'expérience peut être représenté sur la figure B.I.2 dans le plan d'équilibre $\{\text{PCO}_2, \text{TCa}\}$. Sur le graphe, la concentration en calcium est exprimée en titre hydrométrique (degré français) et noté TCa. La courbe d'équilibre par rapport à la calcite partage le plan en deux zones :

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

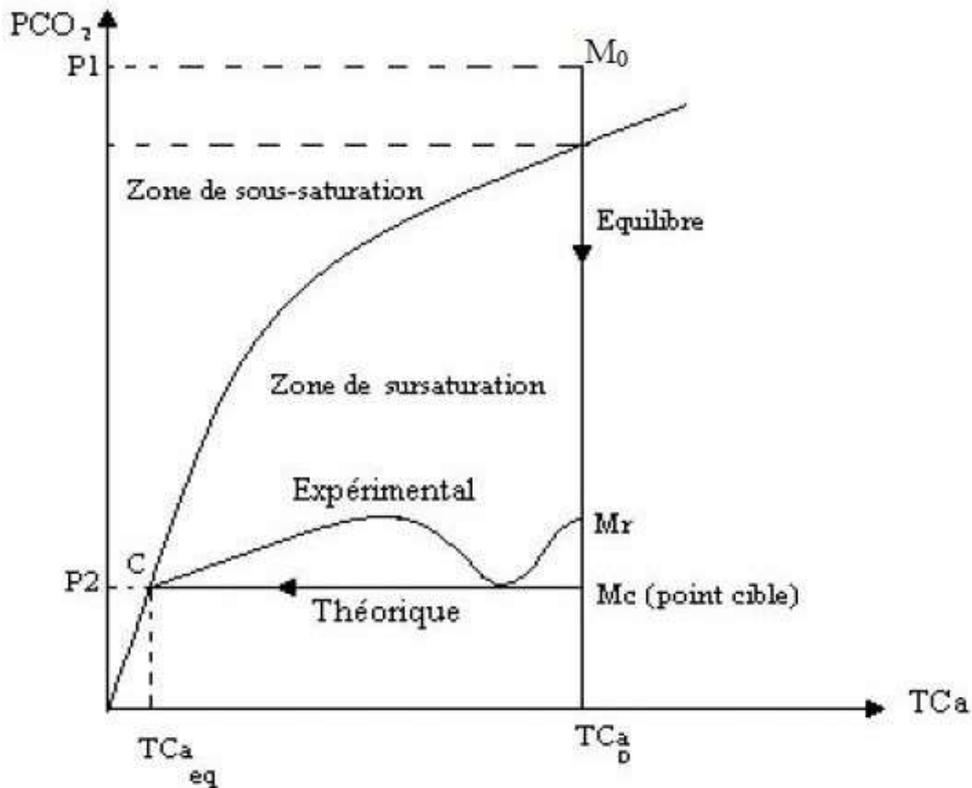


Figure B.6. Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai [2]

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

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

Après un temps de séjour au voisinage du point Mr égal au temps de germination, la vitesse de formation de CO_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 (fig B.I.2), puis diminue vers le point C qui correspond à la valeur de TCa d'équilibre.

B.3.3. Calcul du coefficient de sursaturation (Ω)

Afin de calculer le coefficient de sursaturation, nous avons fait appel à une application mise en place par Monsieur R. KETRANE. Cette application est une combinaison de modèles mathématiques basés sur des notions de chimie analytique et qui nécessite un certain nombre de paramètres d'entrées comme le montre l'organigramme suivant :

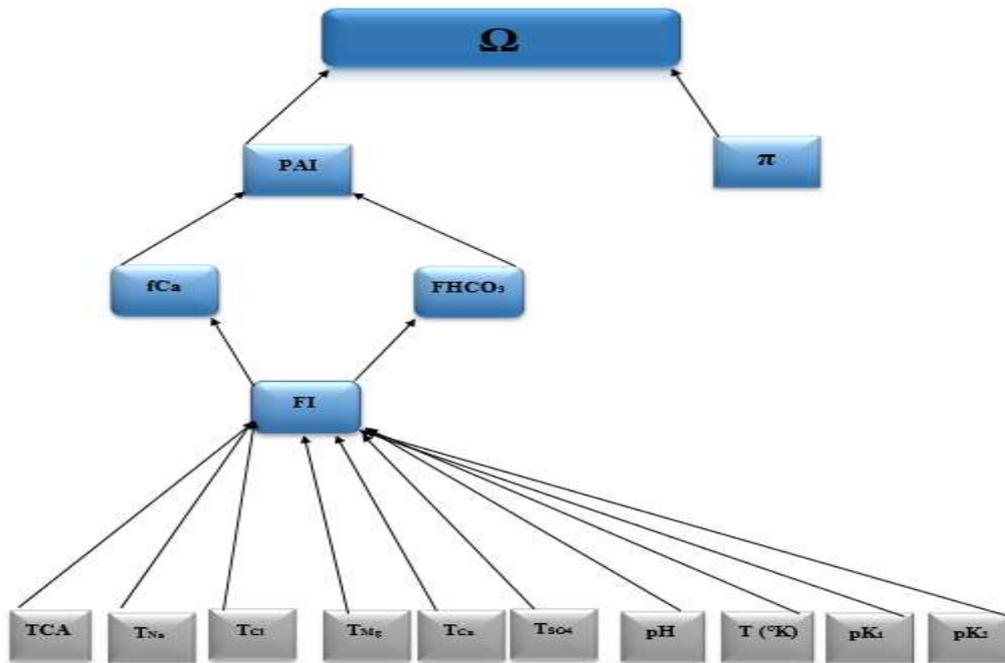


Figure B.7. Organigramme de l'application Excel

Les paramètres illustrés sur l'organigramme ci-dessous représentent :

- π : produit de solubilité de la calcite.
- pK_1 : logarithme de la 1^{ère} constante de dissociation de l'acide carbonique.
- pK_2 : logarithme de la 2^{ème} constante de dissociation de l'acide carbonique.
- TAC : titre alcalimétrique complet (°f) qui est égale, dans notre cas, au titre calcique car la solution est calcocarboniquement pure.

$$1 \text{ °f} \longrightarrow 10 \text{ mg.L}^{-1} \text{ de CaCO}_3$$

- TCa : titre calcique de la solution (°F)

$$1 \text{ °f} \longrightarrow 4 \text{ mg. L}^{-1} \text{ de Ca}^{2+}$$

- TMg : Titre Magnésien de la solution

$$1 \text{ °f} \longrightarrow 2.4 \text{ mg. L}^{-1} \text{ de Mg}^{2+}$$

- TCl : Titre de Chlore de la solution

$$1 \text{ °f} \longrightarrow 7.1 \text{ mg. L}^{-1} \text{ de Cl}^-$$

- **Force ionique (FI)** : La force ionique notée (FI), est l'un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse son expression est :

$$FI = 0,0001 \times (TAC + TNa + TCl + 2*TCa + 2*TMg + 2*TSO4)$$

- **Activité ionique calcique (fca)**

$$fca = 10^{-(1,2*1000000*(80*T))^{-1,5} * \sqrt[4]{(FI)}} / (1 + \sqrt{(FI)})$$

- **Activité ionique des hydrogénocarbonates (f_{HCO_3})**

$$f_{HCO_3} = 10^{(-1,82 * 1000000 * (80 * T)^{-1,5} * \sqrt{FI}) / (1 + \sqrt{FI}) + 0,3 * FI}$$

- **Produit d'Activité Ionique (PAI)**

$$PAI = 0,00000001 * TCa * TAC * fca2 + * f_{HCO_3} - * 10^{(pH - pK_2)}$$

Donc, il est nécessaire de finir le taux de sursaturation Ω tel que :

$$\Omega = \frac{(CO_3^-) * (Ca^{2+})}{\pi} = \frac{PAI}{KS}$$

Et si :

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

$\Omega < 1$: l'eau est dite agressive, elle peut dissoudre le carbonate de calcium

$\Omega > 1$: l'eau est sursaturée elle peut dissoudre le carbonate de calcium. Elle est dite calcifiante.

B.3.4. Déroulement d'un essai

Après avoir mis en marche tous les appareils, la température de thermostat est réglée à la température désirée (30, 40 et 50°C) de l'eau CCP dans la cellule à $\pm 0,5$ °C.

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⁻¹. 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 et 7.

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

Chaque minute, nous faisons à l'aide d'une micropipette des prélèvements pendant les 20 premières minutes, puis chaque 5 et 10 minutes selon la variation du pH. Chaque échantillon prélevé est dosé par titrage à l'EDTA afin de déterminer le titre calcique TCa de la solution. Pendant le titrage, le dosage et volumétrique par un réactif titrant complexant, l'EDTA

(éthylène diamine tétra-acétique) à l'aide d'une burette de 25ml. Ce dernier a des propriétés de se complexer avec les ions calcium pour former des composés solubles.

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

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

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

On verse le contenu de la cellule puis on passe à la filtration, on a opté pour la filtration sous vide de la solution étudiée à travers des microfiltres millipore 0,45 μm .

Le solide déposé sur le microfiltre est séché, après le séchage on a pesé la masse de tartre déposé au sein de la solution (homogène) et de déduire par la suite la masse déposée sur la paroi de la cellule (hétérogène).



Figure B.8. Filtration sous vide d'une eau CCP

B.4. Etude inhibition d'entartrage

B.4.1. Inhibiteur d'entartrage TD-ASCAL

L'inhibiteur utilisé est le TD-ASCAL qui est un inhibiteur chimique à base de phosphonates dilué dans l'eau de la famille des produits dispersant (séquestrant) pour membrane

B.4.1.1. Propriétés physiques et chimiques

- Etat physique : liquide
- Couleur : jaune
- Odeur : inodore

- Poids spécifique : 1,17 kg.l⁻¹ à 20°C
- pH (produit pur) : 2,4
- pH (sol 5% en eau distillée) : 2,8 env.
- Solubilité en eau (% en poids) : complète
- Point d'inflammation (°C) : >100

B..1.1.2. Stabilité et réactivité

- Stabilité : stable en conditions normales
- Incompatibilité (substances à éviter) : agents oxydants
- Produits dangereux de
Combustion ou décomposition : Phosphines, oxyde de carbone, nitrogène et phosphore.
- Polymérisation dangereuse : aucune (la polymérisation est impossible)
- Conditions à éviter : contacts avec acides.

Partie C
Résultats et
discussion

Partie C : Résultats et discussions

L'entartrage est un phénomène qui prend du temps pour se manifester. Ce temps dépend de plusieurs paramètres dont la dureté, la température et la nature du substrat.

Afin de pouvoir étudier le phénomène d'entartrage nous induisons, dans la première partie de ce travail, le dépôt rapide du tartre par la méthode de dégazage contrôlée de CO₂ (LCGE) sur la paroi de la cellule en PP (polypropylène). Cette technique consiste à sursaturer l'eau en injectant du CO₂ à basse pression sous forme d'air atmosphérique avec un débit de 480 L.h⁻¹

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

Dans la deuxième partie, pour faire face à ces problèmes d'entartrage nous avons injecté différents volumes d'inhibiteur chimique (TD-ASCAL) dans les solutions CCP à traiter, puis nous surveillerons l'évolution du pH et du titre calcique TCa en fonction du temps de la solution.

C.I. Etude cinétique de précipitation du carbonate de calcium

C.I.1. Effet de la dureté de l'eau

Pour mieux comprendre comment la dureté affecte l'entartrage, nous avons utilisé des solutions de CCP avec des niveaux de dureté variables de [30, 40 et 50°f] et suivi la variation de pH et de titre calcique en fonction du temps de ces solutions. Nous pouvons dériver un paramètre cinétique qui est le temps de germination tg, on trace des courbes (TCa, temps) et de (pH, temps).

- **Evolution du pH et de TCa en fonction du temps pour une eau CCP 30°f à 30°C**
 - a. **Evolution de pH en fonction de temps**

Comme on peut le voir à la figure (C.1), le pH change avec le temps, comme le montre l'équation $pH=f(t)$. Après 17 minutes d'essai, un pH de 8,55 a été enregistré, marquant le point le plus élevé de l'expérience. Le pH diminue ensuite, suivi d'une légère augmentation, jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur de 8.48 seulement une légère augmentation avant de s'arrêter à un pH de 8,43. Le pH de la solution avant dégazage était de 5,7, mesuré au temps zéro.

Lorsqu'on utilise un gaz de bullage pauvre en CO₂ et un TCa initial élevé, de façon à créer une forte sursaturation. Dans ces conditions, après une montée régulière du pH de la solution qui traduit le dégazage progressif induit par le passage de gaz, il est suivi d'une chute du pH indiquant le début de la précipitation. Cette baisse subite de pH est généralement interprétée de la façon suivante :

Le pH de la solution mère est inférieur à $(pK_1+pK_2)/2$ dans des conditions normales. La présence d'ions HCO_3^- devant les ions CO_3^{2-} laisse penser que la formation du cristal se produit surtout entre un ion Ca^{2+} et un ion HCO_3^- , plutôt qu'entre un ion Ca^{2+} et un CO_3^{2-} . C'est la conversion des ions HCO_3^- en CO_3^{2-} qui est nécessaire avant qu'ils puissent être incorporés dans le cristal selon la réaction suivante :



Cela provoque la libération des protons, ce qui entraîne la baisse du pH. De plus, cette libération est nécessaire pour des raisons stœchiométriques. En effet, dans la solution, un ion Ca^{2+} est couplé à 2 ions HCO_3^- , soit 2 atomes de carbone, alors que dans le cristal qui en est issu, un ion Ca^{2+} est associé à un ion CO_3^{2-} , soit un seul atome de carbone, puisque la neutralité électronique est respectée. Par conséquent, l'autre doit être éliminé en fonction de la réaction :



L'augmentation du PCO_2 d'équilibre peu après le début des précipitations, c'est-à-dire au moment où le taux de libération du proton H_3O^+ est le plus élevé, est due à cette libération de CO_2 . Par conséquent, le CO_2 s'accumule plus rapidement qu'il n'est éliminé par le dégazage. Ensuite, le taux de précipitation diminue, tandis que le taux de dégazage lié au flux gazeux reste constant. Selon (Eq C.2), il arrive un moment où le dégazage dépasse l'accumulation de CO_2 , et le pH de la solution revient à son niveau précédent.

b. Evolution du titre calcique en fonction du temps

La courbe du titre de calcium en fonction du temps est présentée à la figure C.2.

Au début de la courbe on obtient un plateau. Une chute progressive du calcium dans le titre calcique est observée après 17 minutes, suivie d'une stabilité à partir de 90 minutes à une valeur finale de TCa d'environ 14°f.

Le fait que TCa soit resté stable à 30°f au début de l'expérience indique que la précipitation ne s'est pas encore produite. Cette période de temps correspond à la phase de ce qui nous permet d'estimer un temps de germination pratique (tg) de 17 minutes dans notre cas. La croissance des cristaux se produit après la germination. La précipitation commence lorsque la solution devient sursaturée. En conséquence, la concentration en Ca^{2+} diminue suite à la réaction suivante :



Puisque nous avons atteint le TCa_{eq} , nous ne pouvons aller que jusqu'à une certaine valeur de TCa . En ce qui concerne la courbe d'équilibre à partir de cette valeur de 14°f, nous revenons à la zone de sous-saturation, comme nous l'avons déjà expliqué au cours d'un test.

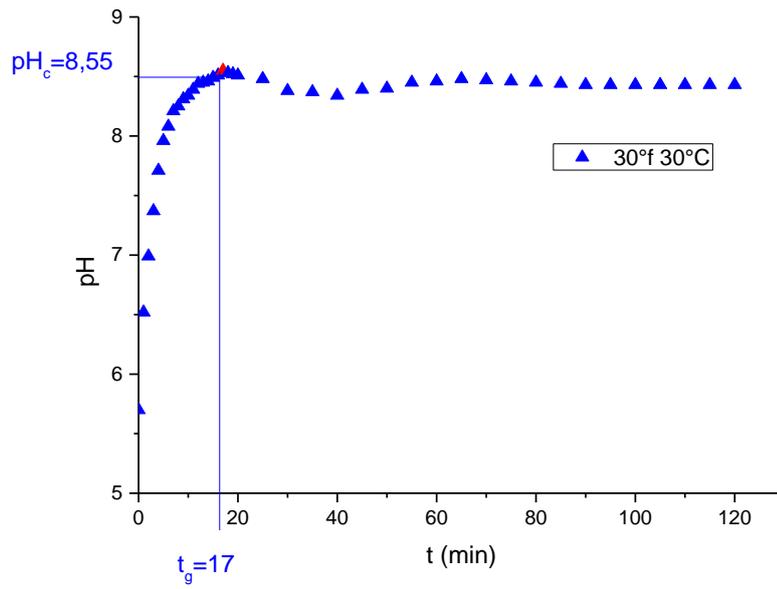


Figure C.1. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à 30°C

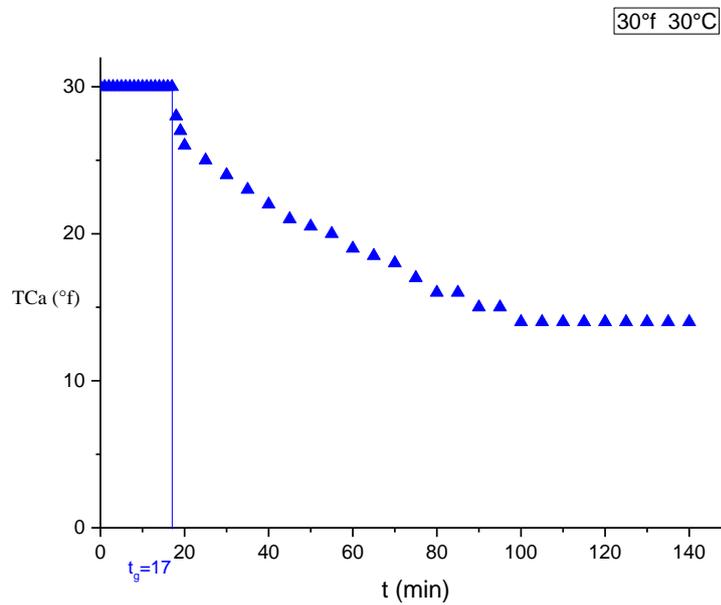


Figure C.2. Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°F et à 30°C

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

a. Evolution du pH en fonction du temps

Pour diverses duretés et à 30°C, la figure C.I.3 illustre la variation du pH en fonction du temps. Les valeurs maximales du pH critique sont inversement liées à la dureté, et sont atteintes rapidement pour des duretés élevées mais avec des petits écarts. À 30°C, les valeurs critiques du pH sont respectivement de 8,55, 8,22 et 8,2 pour 30, 40 et 50 degrés °f.

Cela signifie que pour les eaux ayant une dureté plus élevée, la sursaturation se produit plus rapidement (17 minutes pour 30°f, 14 minutes pour 40°f, et 10 minutes pour 50°f).

b. Evolution du titre calcique en fonction du temps

La figure C.I.4 représente l'évolution temporelle du titre calcique pour des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C.

D'après la superposition des trois courbes, l'évolution du titre calcique suit la même tendance pour les trois cas avec un temps de germination inversement proportionnel à la dureté, qui passe de 17 minutes à 14 minutes puis à 7 minutes pour des duretés de 30, 40, et 50°f respectivement. Pour la phase de germination, on observe une croissance cristalline qui se manifeste par une diminution rapide du titre calcique au début de la précipitation rapide du CaCO_3 , cette évolution qui ralentie en se rapprochant des conditions d'équilibres

- **Etude de l'effet de la dureté sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes températures sur le PP**

Les superpositions suivante la dureté des courbes de l'évolution du pH, du titre calcique (TCa) pour des eaux à différentes duretés sur un substrat en PP sont représentées sur les figures (C.I.5, C.I.6, C.I.7, C.I.8).

- Effet de la dureté à $T=30^{\circ}\text{C}$

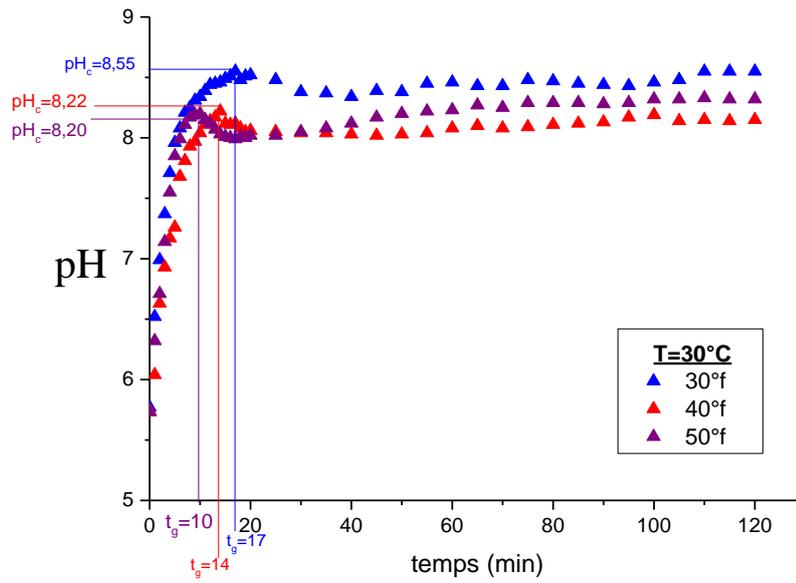


Figure C.3. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C

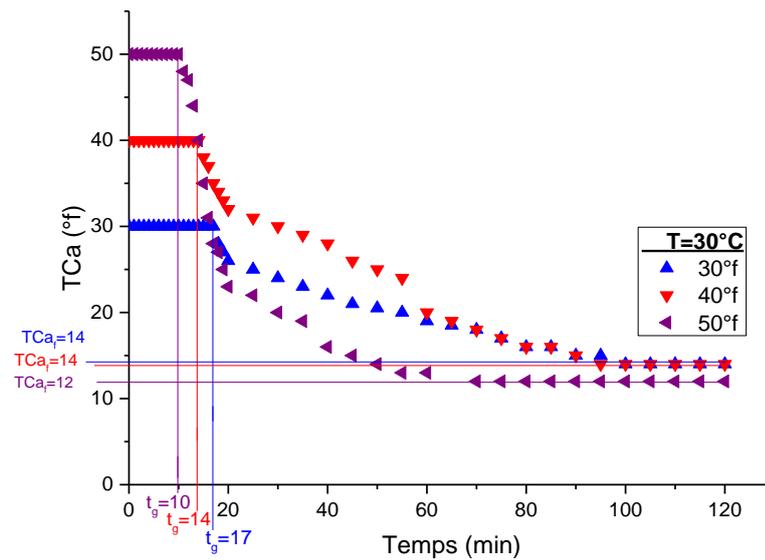
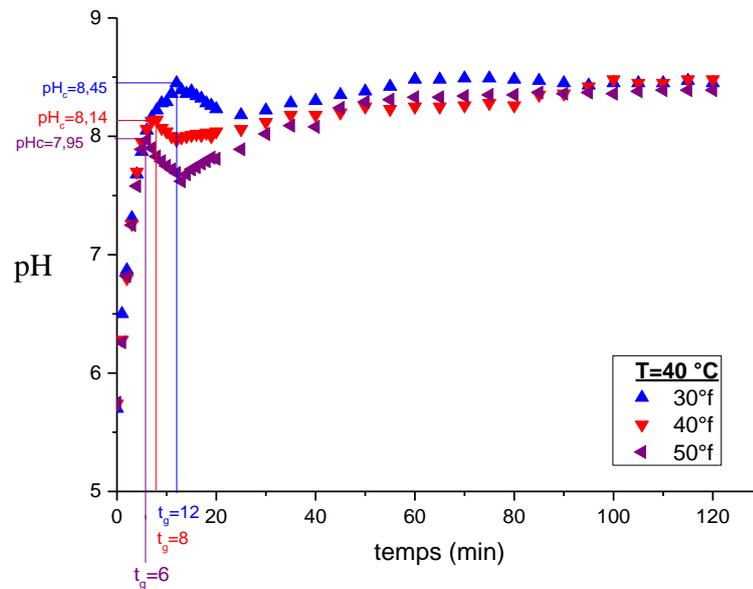
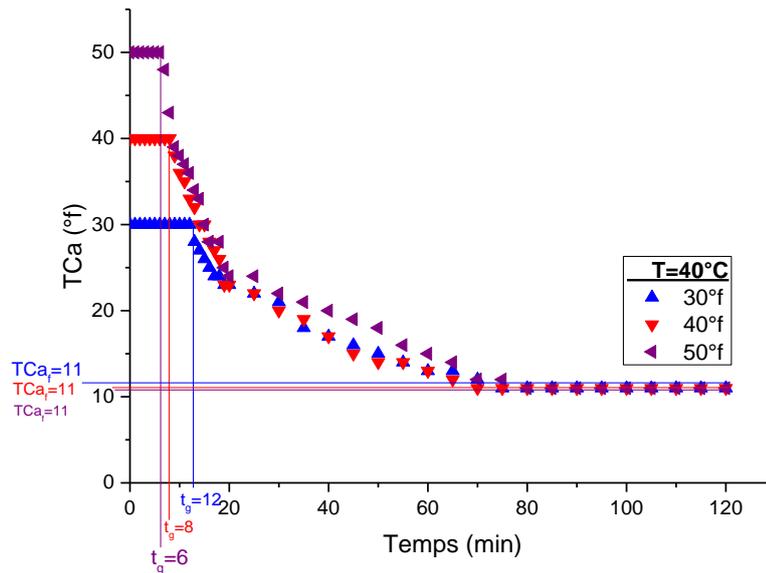
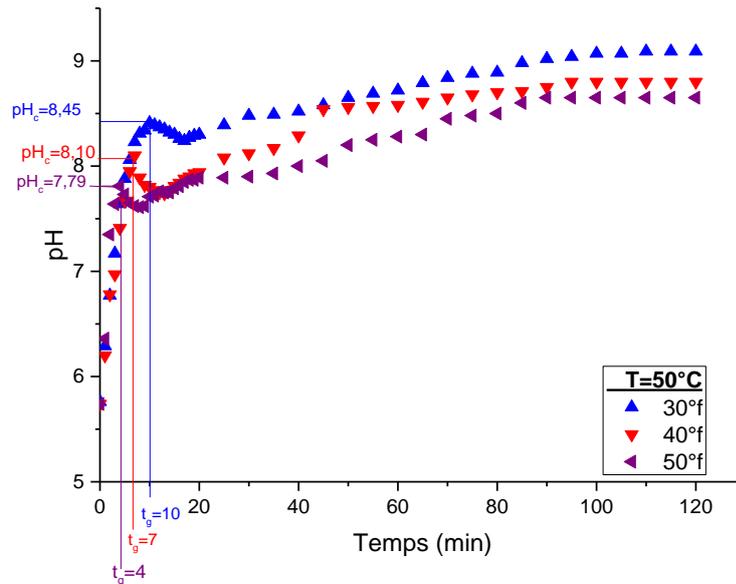
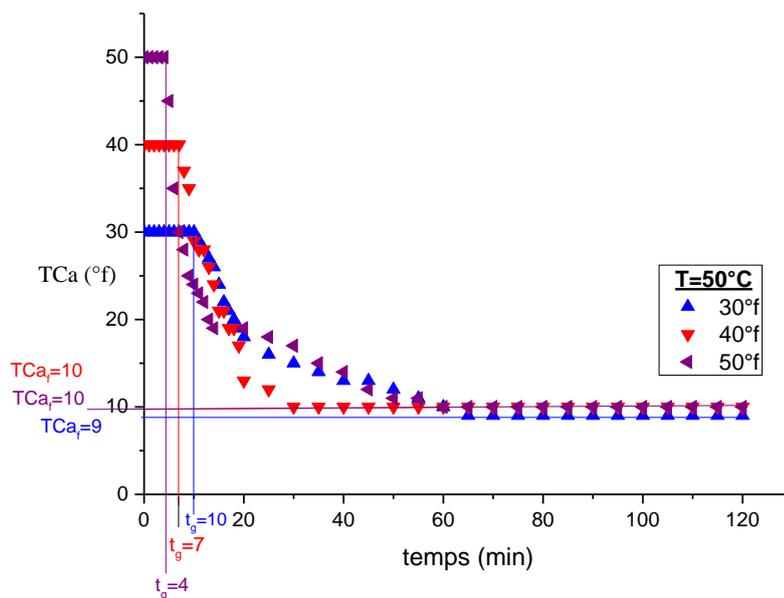


Figure C.4. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C

Effet de la dureté à $T=40^{\circ}\text{C}$ Figure C.5. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C Figure C.6. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C

Effet de la dureté à $T=50^{\circ}\text{C}$ Figure C.7. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C Figure C.8. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C

C.I.2. Effet de la température

Afin d'étudier l'impact de la température sur les phénomènes d'entartrage, nous avons suivi l'évolution du pH et de la teneur en calcium à trois températures différentes [30°C, 40°C et 50°C] pour une eau CCP avec des niveaux de dureté de [30, 40 et 50°f].

a. Evolution du pH en fonction du temps

La figure C.9 représente l'évolution du pH en fonction du temps à 30°f et à différentes températures.

Ce graphique montre que la température favorise la cinétique d'entartrage puisque les durées de formation des dépôts sont inversement proportionnelles à la température de la solution CCP.

Pour une eau CCP à 30°f et à des températures de [30, 40 et 50°C] son temps de germination passe respectivement de 17 à 12 puis à 10 min.

Comme l'augmentation de la température entraîne une augmentation du pH (comme cela a été prouvé précédemment), il s'agit d'un facteur important de précipitation du tartre. L'augmentation de la température accélère également le transport de toutes les espèces chimiques impliquées dans la formation du carbonate de calcium, et augmente par ailleurs la vitesse de la réaction de précipitation.

b. Evolution du titre calcique en fonction du temps

La figure C.10 représente l'évolution temporelle du titre calcique pour une eau CCP à 30°f et à différentes températures. Les trois courbes obtenues montrent que l'augmentation de la température favorise la chute du titre de calcique, ce qui dit aussi le début de la formation de tartre et conduit à des temps de germination plus courtes de 10, 12 et 17 min pour 50, 40 et 30°C respectivement.

Étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux

CCP à différentes duretés sur le PP

Les superpositions suivant la température des courbes de l'évolution du pH, du titre calcique (TCa) pour des eaux à différentes duretés sur un substrat en PP sont représentées sur les figures (C.I.11, C.I.12, C.I.13, C.I.14).

- Effet de la température à 30°f

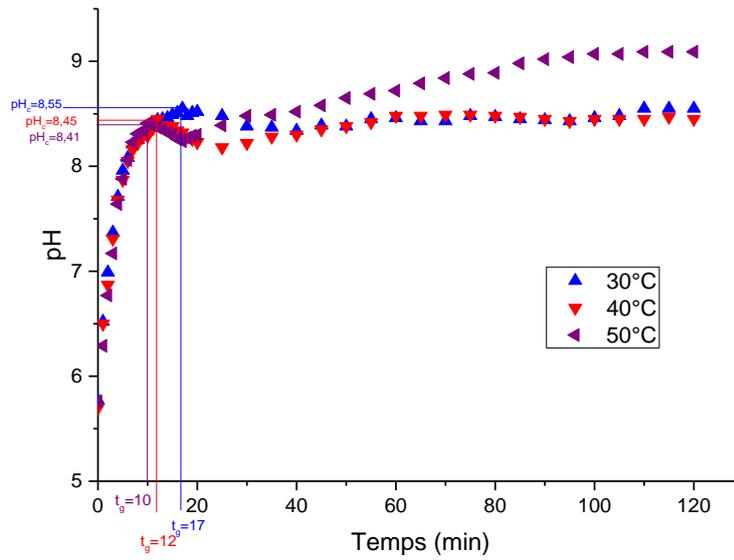


Figure C.9. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 30°f et à différentes températures

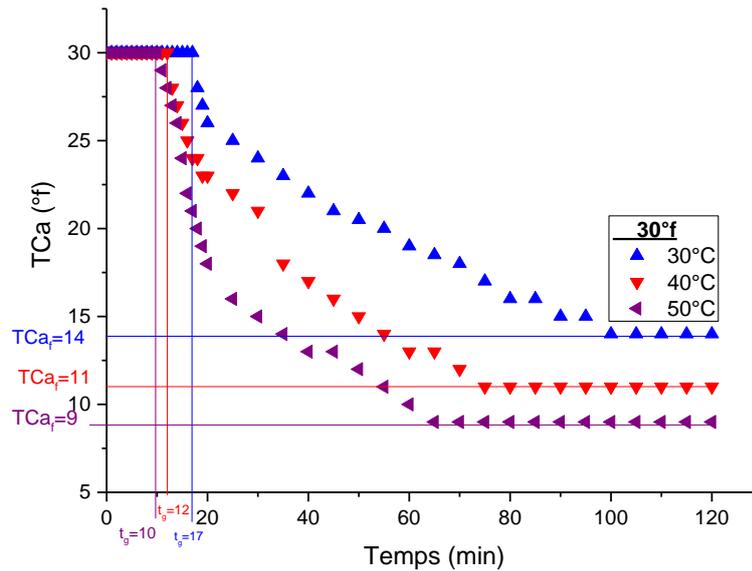


Figure C.10. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 30°f et à différentes températures

- Effet de la température à 40°f

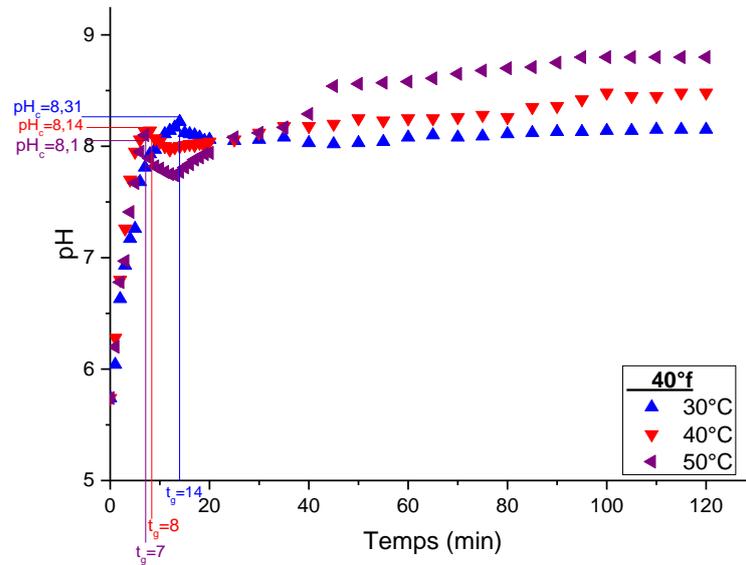


Figure C.11. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 40°f et à différentes températures

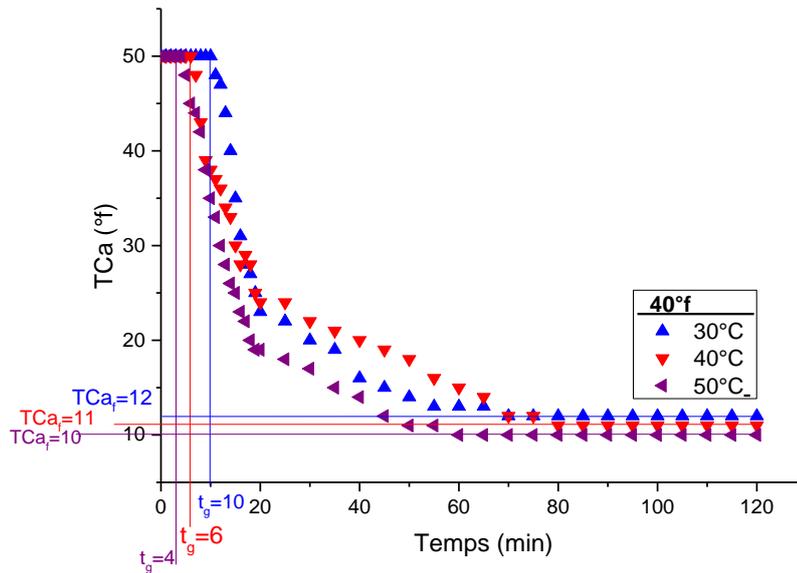


Figure C.12. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 40°f et à différentes températures

- Effet de la température à 50°f

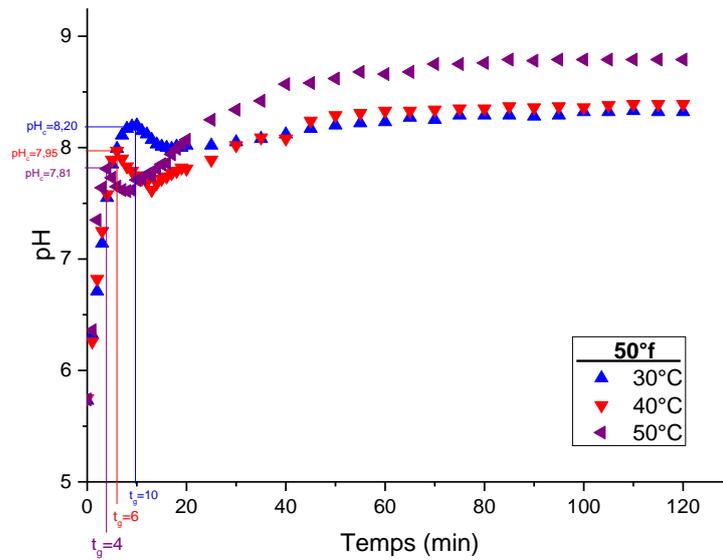


Figure C.13. Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 50°f et à différentes températures

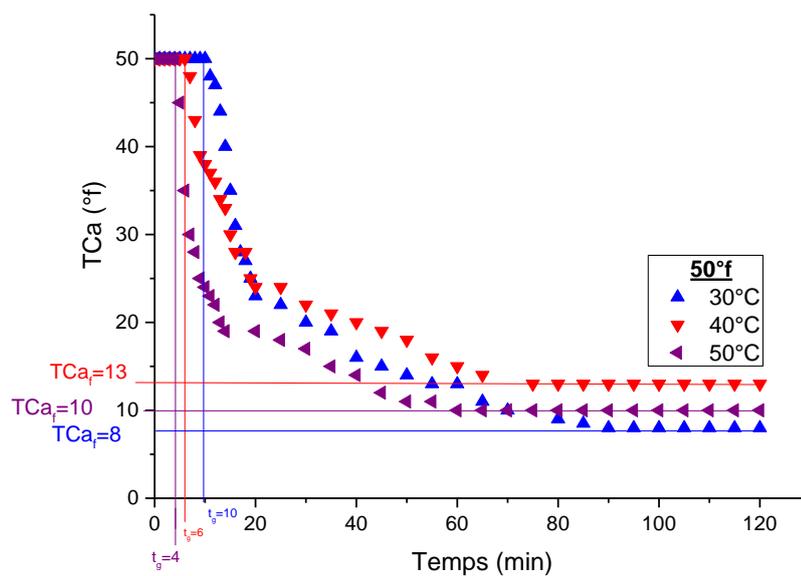


Figure C.14. Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 50°f et à différentes températures

Le tableau suivant représente les différents paramètres tirés de ces courbes présentés au-dessous.

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

		Température (°C)		
Dureté (°f)	Paramètres	30	40	50
30	T _g (min)	17	12	10
	pH _{cr}	8,55	8,45	8,41
	TCa _f (°f)	14,028	11,022	9,018
	Ω _{cr}	53,1127	43,16515	40,20736
40	T _g (min)	14	8	7
	PHc	8,31	8,14	8,10
	TCa _f (°f)	14,028	11,022	10,02
	Ω _{cr}	50,8	35,2	32,9
50	T _g (min)	10	6	4
	PHc	8,20	7,95	7,81
	TCa _f (°f)	8,016	13,026	10,02
	Ω _{cr}	49,5	33,6	25

a. Evolution du pH en fonction du temps

On note une augmentation rapide du pH aux premiers instants dont ; cette augmentation s'approche ensuite d'une valeur critique qui est inversement liée à la température, comme le montre le tableau ci-dessus. Puis on remarque une chute, indiquant le début de la précipitation du carbonate de calcium. Après cette chute, on assiste à une montée progressive jusqu'à la fin de l'expérience.

b. Evolution du titre calcique en fonction du temps

Les tracés issus des essais précédents montrent que dans un premier temps, le titre calcique tient sa valeur initiale cela représente la phase de germination dont la période est inversement proportionnelle à la température et la dureté. Et l'état de stabilité cesse au temps tg au-delà duquel le titre calcique diminue. Etant rapide au début de la précipitation, la vitesse de diminution du titre calcique ralentit en se rapprochant des conditions d'équilibre.

c. Évolution temporelle du coefficient de sursaturation Ω

On constate que les coefficients de sursaturation au cours du temps présentés dans cette partie suivent la même allure que le pH, au début de l'expérience, atteint une valeur critique au même temps de germination déduit auparavant et accuse une chute qui a pour cause la diminution du produit ionique $(Ca^{2+}).(CO_3^{2-})$ suite à la formation du $CaCO_3$. Cette diminution du Ω_{cr} ralentit en se rapprochant des conditions d'équilibres.

C.I.3.1. Evaluation des masses déposées de tartre

Pour pouvoir estimer le pourcentage de dépote homogène (précipitation dans la solution) et hétérogène (précipitation sur les parois). En utilisant le filtrage, nous avons pu déterminer la quantité de tartre présente dans la solution, ainsi que la quantité présente à la surface de la solution et la quantité présente sur la paroi cellulaire.

Le tableau suivant montre la masse totale de tartre générée lorsque l'eau du CCP a été exposée à différentes duretés (30, 40 et 50°f) et températures (30, 40 et 50°C).

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

TCa (°f)	Masse totale déposée (mg)	Homogène		Hétérogène	
		Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
30	160	89	55,63	71	44,37
40	260	102	39	158	61
50	380	146	38,42	234	61,58

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

TCa (°f)	Masse totale déposée (mg)	Homogène		Hétérogène	
		Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
30	190	90	47,37	100	52,63
40	290	120	41,38	170	58,62
50	390	157	40,26	233	59,74

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

TCa (°f)	Masse totale déposée (mg)	Homogène		Hétérogène	
		Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
30	210	101	48,1	109	51,9
40	300	144	48	156	52
50	400	126	31,5	274	68,5

Les résultats montrent que l'eau précipite beaucoup plus en hétérogène qu'en homogène, ce qui implique que le CaCO_3 est généré mais dans les parois de la cellule. Nous constatons également que lorsque la température et la dureté de la solution de CCP augmentent, la quantité de masse déposée homogène et hétérogène augmente. Par conséquent, la formation de tartre dans les conduites d'eau chaude et dure peut-être expliquée de cette manière.



Figure C.15. Photo des dépôts récupérés pour chaque essai

C.I.3.2. Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) sur les substrats

Le tableau ci-dessous représente les masses du tartre formé pour une eau CCP à 50°f et à une température de 40°C, ainsi que les pourcentages massiques en phases homogène et hétérogène sur les substrats en PVC et en PEHD.

Tableau C.6 : Résultats comparatifs des masses déposées de carbonate de calcium sur les substrats en PP, PE et PVC dans une eau CCP à 50°f et à 40°C.

Substrats	Masse totale déposée (mg)	Homogène		Hétérogène	
		Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
PE	300	242	80,67	58	19,33
PP	390	157	42,26	233	59,74
PVC	399,8	67,5	16,88	332,3	83,11

Les masses globales déposées sur les trois matériaux sont similaires, par contre la masse de tartre déposée sur le PVC est significativement plus importante que celle sur le PE et PP. En conséquence, nous pouvons conclure que le PE a un net avantage sur le PVC et le PP, car ces derniers précipitent dans une phase plus hétérogène que le PVC (83,11%) et sur le PP (59,74). Les comparaisons ont été réalisées avec les travaux déjà menés au laboratoire. En effet, concernant les PVC, la comparaison a été faite dans les mêmes conditions que celles réalisées par DAKHOUCHE et BECHAR [28]. Quant au substrat en PEHD, les résultats obtenus dans le présent travail sont comparés avec ceux de KERTANE et al (2021) [130] obtenus dans des conditions expérimentales similaires.

C.II. Inhibition du phénomène d'entartrage

Pour éviter la précipitation du carbonate de calcium, nous avons axé nos recherches sur un traitement préventif. Ce traitement consiste à injecter différentes quantités de l'inhibiteur dans la solution à traiter.

Dans notre travail, nous sommes particulièrement intéressés à l'effet d'un inhibiteur chimique sur le dépôt de carbonate de calcium. Nous avons pu examiner l'effet de cet inhibiteur sur la précipitation du tartre en utilisant une procédure de dégazage contrôlée.

L'objectif de l'étude est de déterminer la concentration efficace de l'inhibiteur dans des conditions expérimentales citées précédemment, pour une eau calcocarbonique pure (CCP) à différentes duretés (30, 40 et 50°f) et à différentes températures d'eau (30, 40 et 50°C), tout en tenant compte de la nature du substrat polypropylène PP.

Pour une solution CCP on a essayé différents volumes d'inhibiteur. On a opté pour ces volumes en prenant comme références les résultats obtenus par la méthode du pH critique.

Le volume à utiliser a été ajouté avant de commencer la manipulation pour chaque test jusqu'à obtenir la concentration optimale nécessaire pour inhiber complètement la précipitation du tartre.

C.II.1. Evolution du pH et du titre calcique d'une eau CCP à différentes températures en présence d'inhibiteur TD-ASCAL

C.II.1.a. Evolution du pH et TCa d'une eau CCP à 30°f en fonction du temps à différentes température en présence d'inhibiteur

Les courbes ci-dessous (Figures C.16 à C.21) montrent l'évolution du pH et du TCa en fonction du temps pour de l'eau calcocarbonique pure à 30°f et à différentes températures sur du PP.

- **Evolution du titre calcique en fonction du temps**

Nous présentons sur la figure C.17, l'évolution du titre calcique en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f et à 30°C. Différents volumes ont été testées [5, 6 et 20µl].

Nous observons que pour 6 et 20 µL ajoutées le TCa dans la solution reste constant tous le long de l'expérience ce qui explique que le TD-ASCAL à bloquer totalement la précipitation du carbonate de calcium.

Pour le volume de 5µl ajouté le titre calcique reste constant pendant les 40 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 24°f.

C.II.1.b. Effet de la température sur l'efficacité de TD-ASCAL ajoutés pour une eau CCP à 30°f et à différentes températures

Les figures (16,17,18,19,20 et 21) montrent l'évolution du pH et du titre calcique en fonction du temps et du volume de TD-ASCAL, pour des volumes de 5,6 ,20,21,25, puis 30µl ajouté.

Nous observons que l'efficacité de l'inhibiteur diminue en augmentant la température. Pour une eau CCP à 30°f et à 6µl ajouté, l'inhibition à 30°C est totale or que pour 40 et 50°C on a besoins des volumes plus importants (21 et 30 µl) respectivement.

- Effet de la concentration d'inhibiteur à 30°f

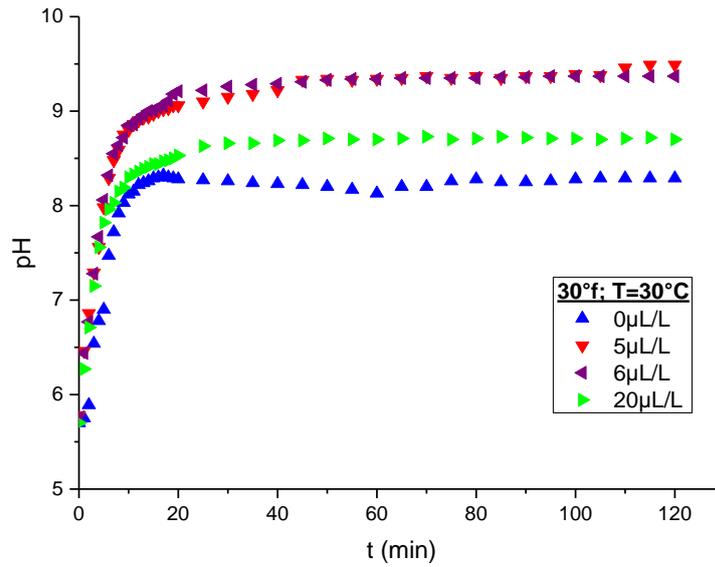


Figure C.16. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

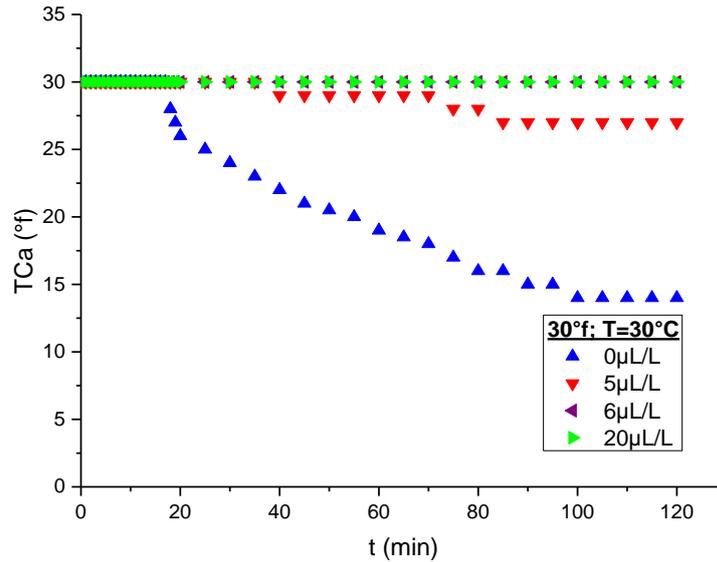


Figure C.17 Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

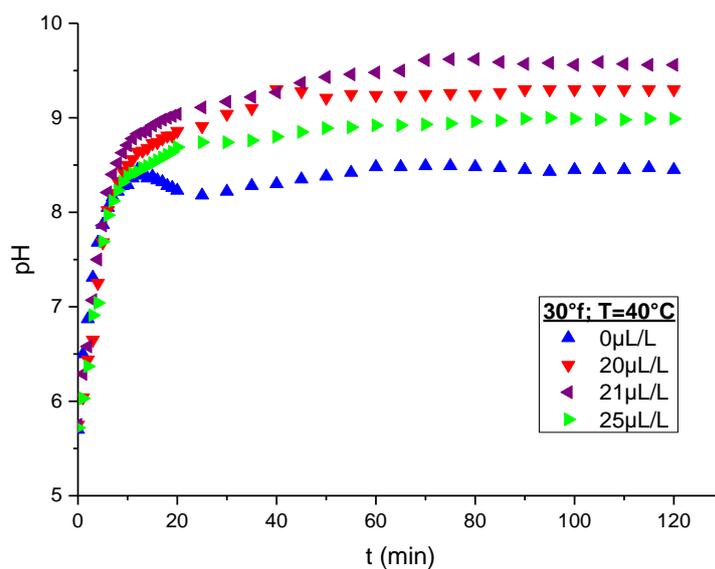


Figure C.18. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

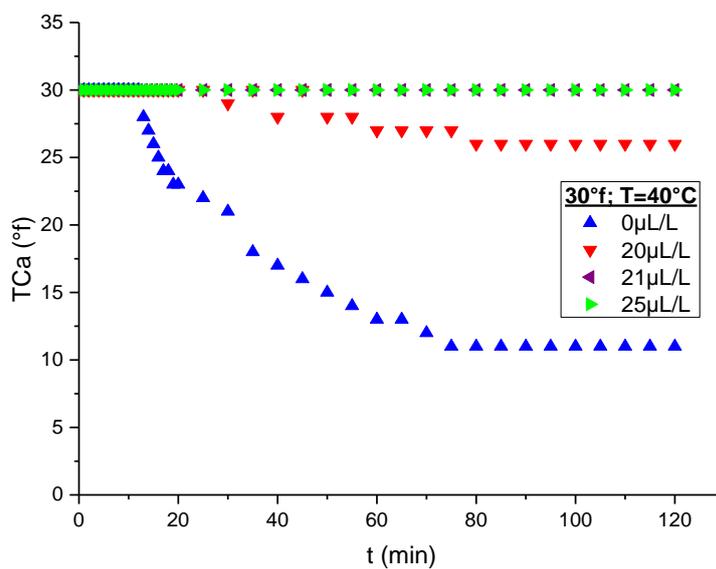


Figure C.19. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°F, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

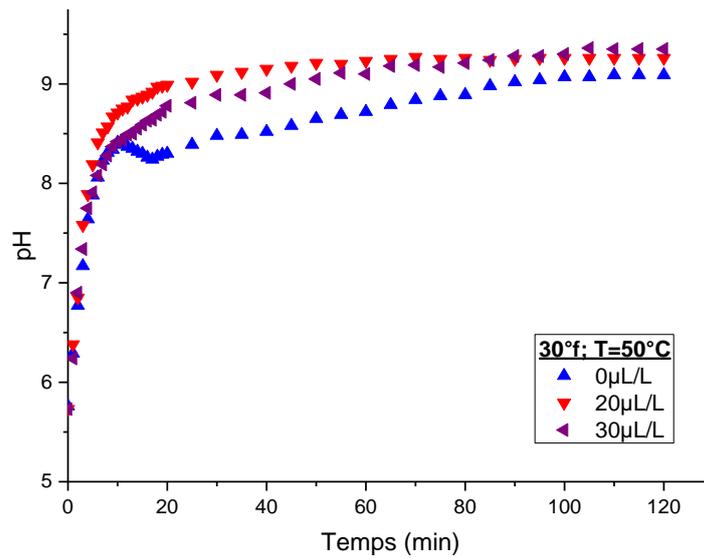


Figure C.20. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

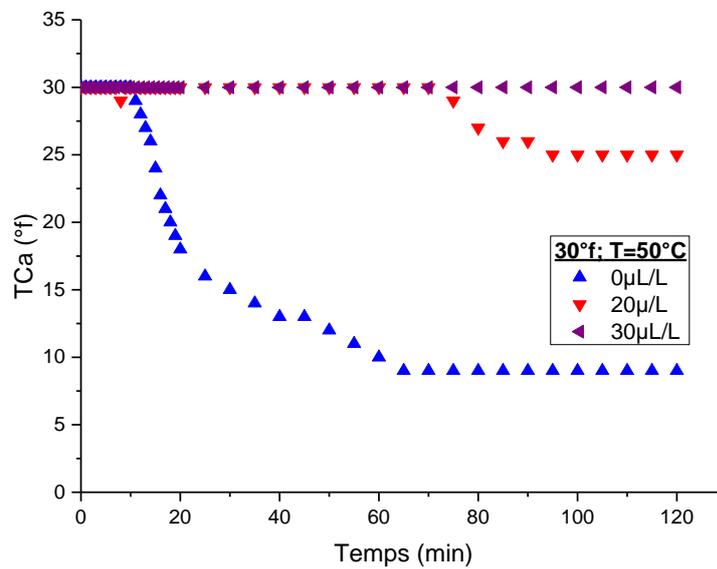


Figure C.21. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 50°C Et à différentes concentrations d'inhibiteur

- Effet de la concentration d'inhibiteur à 40°f

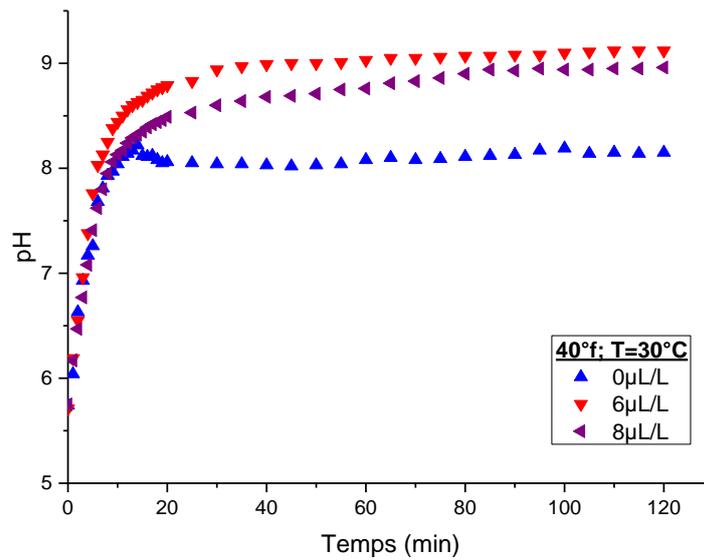


Figure C.22. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 40°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

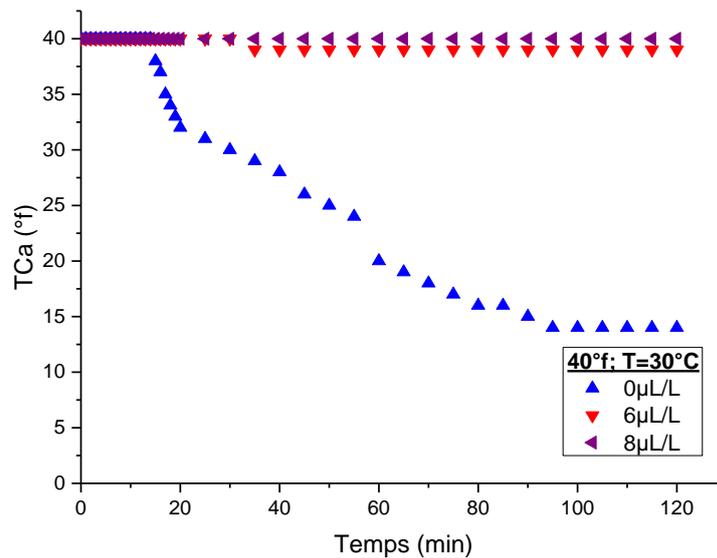


Figure C.23. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 40°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

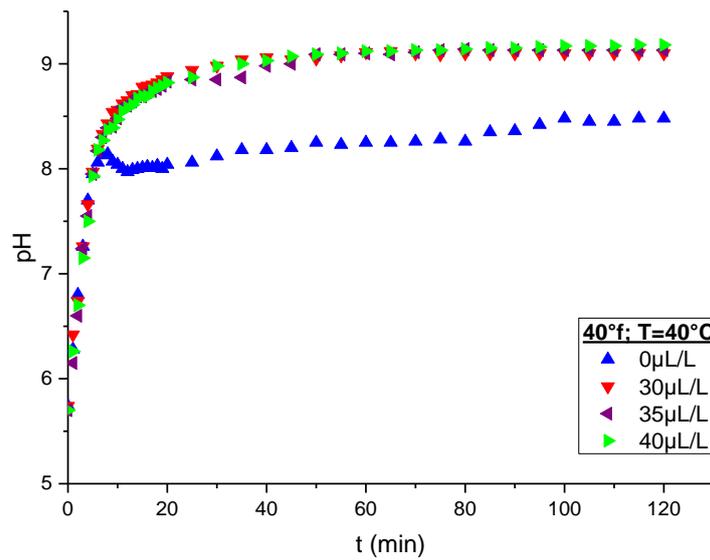


Figure C.24. Evolution du PH en fonction du temps pour une eau CCP à 40°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

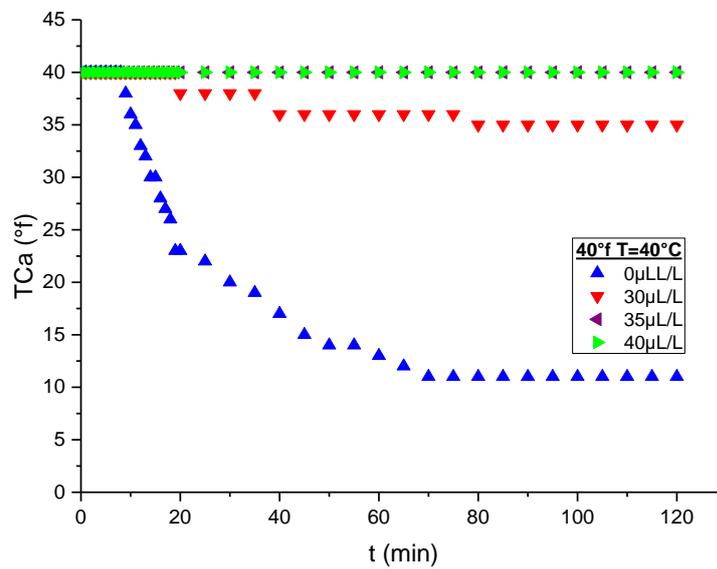


Figure C.25. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 40°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

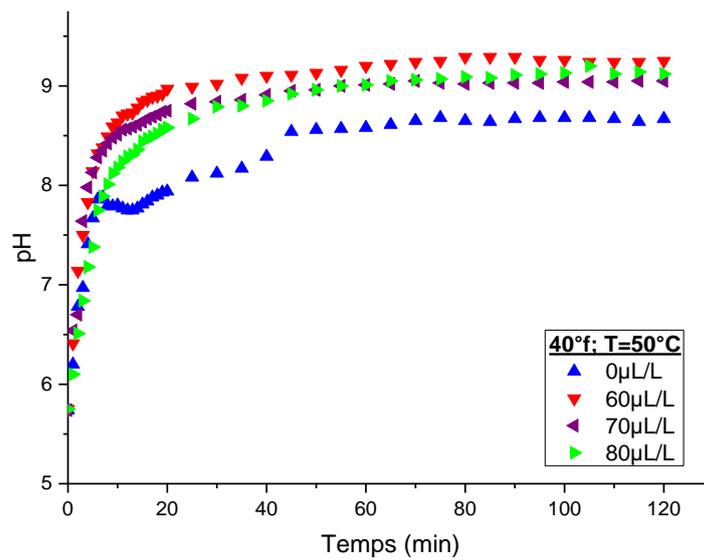


Figure C.26. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 40°F, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

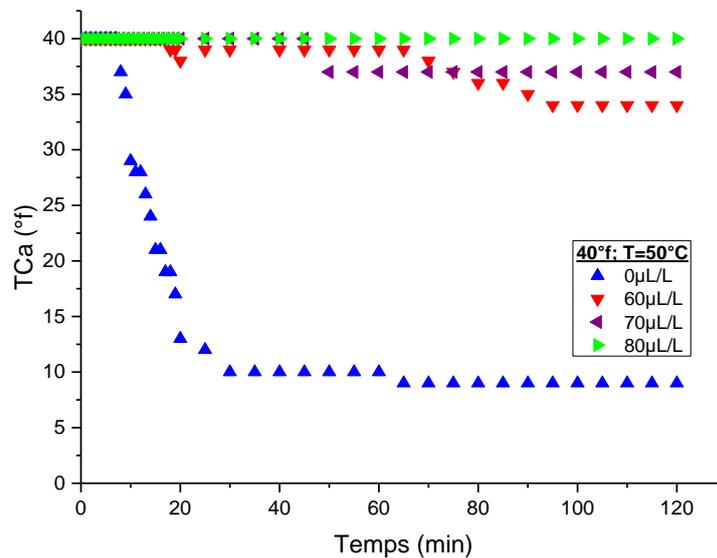


Figure C.27. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 40°F, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Les résultats obtenus dans les conditions expérimentales 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. En présence d'inhibiteur à un volume de 8 μ L pour T=30°C, un volume de 35 μ L pour T=40°C et à T=50°C un volume de 80 μ L, une stabilité totale du titre calcique pendant toute la durée de l'essai est observée.

- Effet de la concentration à 50°f

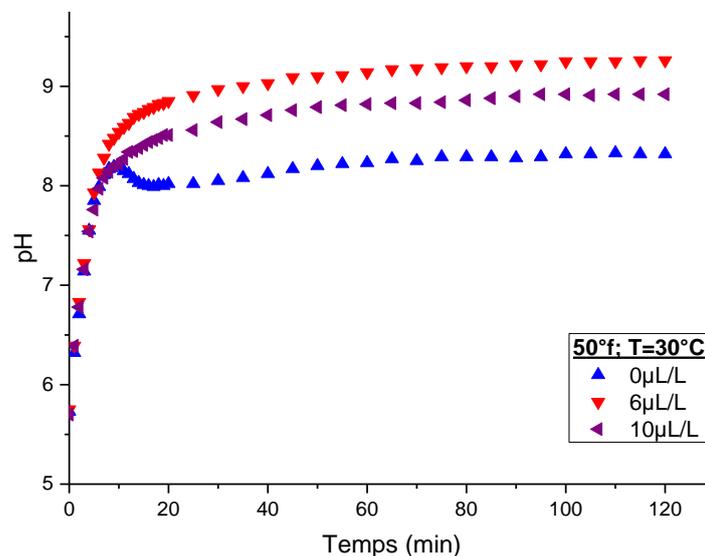


Figure C.28. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

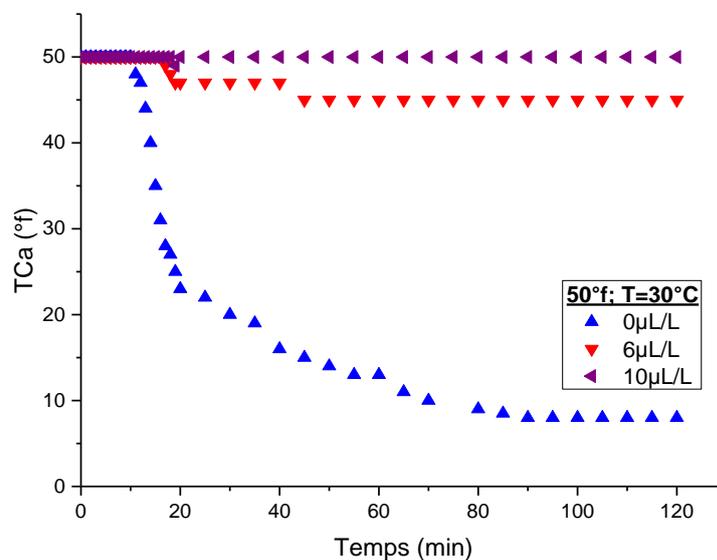


Figure C.29. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

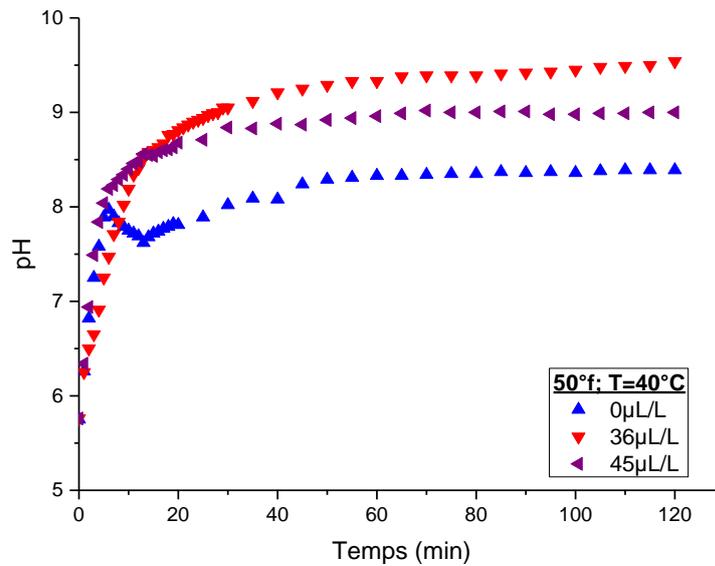


Figure C.30. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

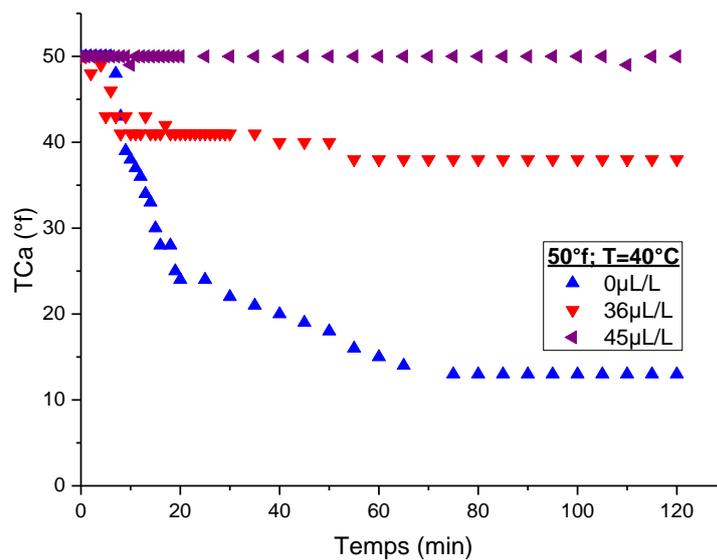


Figure C.31. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

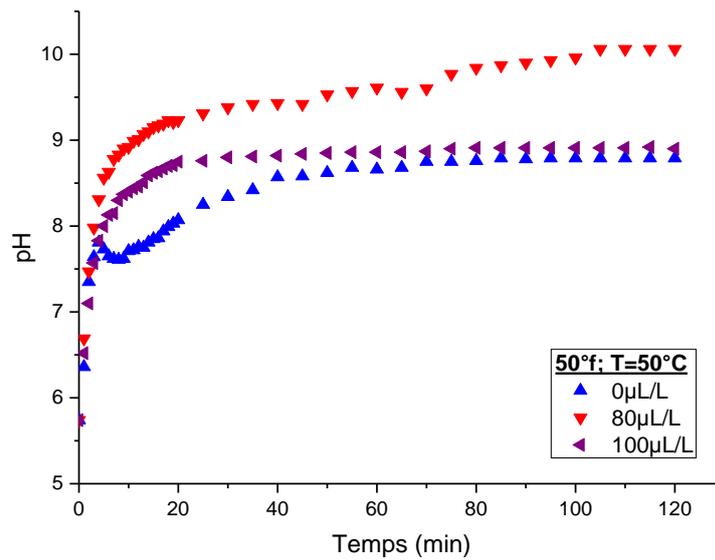


Figure C.32. Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

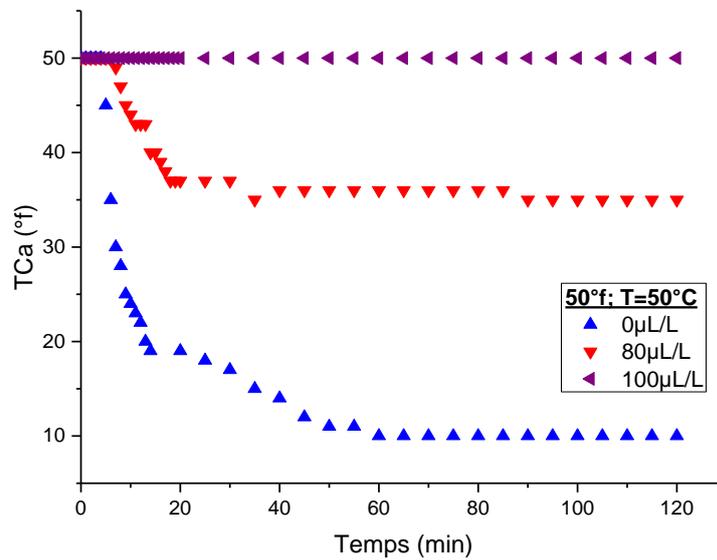


Figure C.33. Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur

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. En présence d'inhibiteur à un volume de 10 μ L pour T=30°C, un volume de 45 μ L pour T=40°C et à T=50°C un volume de 100 μ L, une stabilité totale du titre calcique pendant toute la durée de l'essai est observée.

Ceci signifie que ces quantités en inhibiteur sont des valeurs efficaces pour inhiber la précipitation du tartre. L'augmentation de la température de la solution de 10°C a nécessité un volume optimal en inhibiteur beaucoup plus important d'où l'impact direct de l'effet de la température sur le comportement des inhibiteurs.

C.II.2 Tableau récapitulatif des résultats

L'ensemble des valeurs des concentrations optimales obtenues aux différentes température et températures sur le substrat en PP sont rassemblées sur le Tableau (C.7) L'examen des valeurs du tableau ci-dessous montre qu'à faible température (30°C) pour les duretés (30°f,40°f et 50°f), les volumes efficaces en inhibiteur ajoutés restent relativement faibles (6,8 et 10 μ l). Par contre, plus la dureté et la température de l'eau traitée devient importante, plus il faut augmenter le volume en inhibiteur pour pouvoir inhiber la précipitation du carbonate de calcium.

Tableau C.7. : Les Volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à différentes duretés et à différentes températures sur un substrat en PP.

Dureté (°f)	Volume d'inhibiteur (μ l)		
	30°C	40°C	50°C
30	6	21	30
40	8	35	80
50	10	45	100

Conclusion générale

Conclusion générale

Ces dernières années, d'importantes recherches ont été menées sur le mécanisme du carbonate de calcium, un composant majeur du calcaire, qui entartre les tuyaux et les circuits des installations d'eau.

L'objectif fondamental de l'étude présentée dans ce mémoire est de mieux comprendre le mécanisme d'entartrage et son inhibition. La dureté de l'eau, sa température et la nature de substrat ont toutes été étudiées comme facteurs influençant la formation de tartre.

Pour suivre la cinétique d'entartrage, on a utilisé la méthode de LCGE, Dégazage du CO₂ dissout dans l'eau à étudier en faisant barboter de l'air à forte pression, afin de se rapprocher le plus possible des conditions réelles d'entartrage. Les recherches ont permis de mettre en évidence l'impact de nombreux facteurs sur la cinétique du dépôt de tartre, notamment la dureté de l'eau, sa température et la nature du substrat qui est le polypropylène (PP) dans notre cas.

Il a été démontré que la cinétique de l'entartrage est affectée par la dureté de l'eau. Ainsi, il a été démontré que plus la dureté de l'eau augmente, plus le temps nécessaire à la germination diminue. La dureté de l'eau, comme prévu, accélère la vitesse de précipitation du tartre. De plus, l'augmentation de la température de l'eau favorise cette précipitation, quand on augmente les températures on enregistre des temps de germination plus courts. Il est à noter aussi que le titre calcique final est repoussé vers des valeurs plus basses quand la solution est chauffée.

Pour inhibition totale du carbonate de calcium' on a utilisé un inhibiteur chimique, à base de phosphonate à savoir de TD-ASCAL, L'ajout de cet inhibiteur à l'eau du CCP à une influence sur l'évolution du pH et du titre calcique en fonction du temps. On augmente la concentration d'inhibiteur le temps de germination augmente. Après l'ajout de la concentration efficace d'inhibiteur, le pH et le titre calcique de l'eau deviennent pratiquement constants, ce qui indique que la précipitation est retardée.

Par ailleurs, il a été démontré que l'inhibiteur de tarte TD-ASCAL agit par effet de seuil.

Références bibliographiées

- [1] N. ELKOUADI, « Inhibition de l'entartrage par l'extrait de feuilles d'olivier » ; Mémoire Master, Université M'Hamed Bougera Boumerdes, 2016.
- [2] M. M. TLILI. Étude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium : Application à l'entartrage. Thèse de Doctorat, université de Sfax (2002).
- [3] S. CHAMEBREK, M. BEZZI, « Conception et réalisation d'une installation d'étude du phénomène d'entartrage par la méthode de dégazage contrôlé : Influence de certains paramètres ». Mémoire d'Ingéniorat, université de Bejaia (2005).
- [4] L. LEGRAND, P. LEROY. « Prevention of corrosion and scaling in water supply systems. Ellis Horwood series in water and waste technology », N.Y.1990
- [5] A. ARZATE, S. ROBAINÉ, A. BATUNGWANAYO ; « Entartrage des échangeurs de chaleur dans l'industrie alimentaire. Problématique acéricole » ; 4010052-RVL-0813 ; 2013.
- [6] S. KEYSAR, « Effect of surface roughness on the morphology of calcite crystallizing on mild steel », Journal of Colloid and Interface Science 162 (1994) 311 – 319.
- [7] Z. AMJAD, « Precipitation of calcium carbonate in aqueous solution systems, Tenside Surfactants » Detergents 36 (1999) 162 – 167.
- [8] H. ELFIL, H. ROQUES, « Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales. Partie I : Etude du phénomène sur site et comparaison avec le système calcocarbonique pur », Journal de la Société Tunisienne de Chimie 4 (9) (2001) 1079–1093
- [9] A. S. MANZOLA, M. BEN AMOR. « Etude des équilibres des phases du carbonate de calcium : influence des compagnons de cristallisation ». Phys. IV France2001,11(Pr10), 175–182
- [10] PERONNO, DIMITRI, et al. « Study of the inhibition effect of two polymers on calcium carbonate formation by fast controlled precipitation method and quartz crystal microbalance ». Journal of Water Process Engineering 7 (2015) : 11-20.
- [11] M. F. SOKONA, « Manuel du cour d'hygiène du milieu » F.M.P.O.S, 2002.
- [12] F. KEMNER, J. MCCLLIEN, G. GELOSI, E. SOULATGES. CH, VIEULLE, « Manuel de l'eau, paris », technique et documentation-Lavoisier, 1984.
- [13] DGREMONT, « Mémento technique de l'eau », 2éme éd., France, Technique de documentation, 1952.
- [14] Meriem B, « contribution à la prévision de la demande en eau en Algérie (application sur l'agglomération de Sétif) ». Mémoire de master : hydraulique urbaine. Ecole national supérieure d'hydraulique-Arbaoui Abdellah,2016.

- [15] société publique de gestion de l'eau, «L'eau dans le monde,» <http://www.spge.be/fr/l-eau-dans-le-monde.htm?IDC=1300>.
- [16] K. Ahmed. M. Ratiba, Naoual B., « de l'eau pour un développement durable : enjeux et stratégies. Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science. Volume 21, numéro 2 : page 251, 2008.
- [17] J-P. DALPONT, S. BAIG, A. GRASMIK, J-L. ROUBATY, M. ROUBATY, M. ROUSTAN, J-M. ROVEL, « Eau propriétés, qualité, valeurs d'usage ». Technique de l'ingénieur, 4ème édition.
- [18] DEGREMONT, « Mémento technique de l'eau » Tome I, édition. Tec & Doc Lavoisier, 1718p.2005.
- [19] TAIB A., « Etude des performances de fonctionnement d'un distillateur d'eau modèle GFL 2004 », mémoire master, université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, p12, 13.2014.
- [20] 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.
- [21] A.KHALIL . « Méthodologie d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des produits antitartre ». Thèse de doctorat, université de Paris VI, 1994.
- [22] J. RODIER, L'analyse de l'eau « eaux naturelles, eaux résiduaires eaux de mers » , L'analyse de l'eau ,8ème éd., Editeur Dunod, 2005.
- [23] F. PROULX, M. RODRIGUEZ, J-B. SÉRODES, « Les goûts et les odeurs dans l'eau potable : revue des composés responsables et des techniques de mesure ». Revue des sciences de l'eau/ journal of water science, vol, 23, n°3, (2010), 303-323.
- [24] A. BENALLOU, « Analyse physico-chimique des effluents provenant de la laiterie d'Arib.Centre », université de Khemis Miliana, 2004.
- [25] F. BOUCHEMA, « Diagnostic de la qualité des eaux souterraines et superficielles de la région de Biskra ». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra. 2017.
- [26] 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.

- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] H. ROQUES. « Fondements théoriques du traitement chimique des eaux ». Vol 1 et 2, 1990.
- [30] B. SAWADOGO, S. FOSSI, « Étude de l'accessibilité à l'eau potable dans les villages pilotes du projet irrigation de complément et information climatique dans la commune de Kongoussi », centre commun de recherche eau et climat, 2013.
- [31] Environnement Canada, « Qualité des eaux de surface au Canada-un Aperçu. Direction de la qualité des eaux ». Direction des eaux intérieures 1997.
- [32] Décret exécutif n° 11-125 du 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
- [33] N. CHERCHARI, W. CHIKBOUNI ; « Etude comparative de cinq inhibiteurs d'entartrage par la technique chronoampérométrique » ; Mémoire de Master, Université A-Mira de Bejaia, (2005).
- [34] K. WALHA ; « Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud tunisien » ; Thèse de Doctorat, Université de SFAX de Tunisie, (1999).
- [35] F. Berne, « Traitement des eaux ». Édition TECHN (1991).
- [36] Y. HANAFI, « Caractérisation électrochimique de l'entartrage et inhibition par l'acide hydroxypropylenediphosphonique : cas de la pompe à vide de la papeterie de BABA-ALI ». Mémoire de magister, Boumerdès (2005).
- [37] H. ELFIL, « Étude des mécanismes, de la prévention, et de la prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium ». Rapport de synthèse des travaux de recherche, École National d'Ingénieur de Gabes, (2005).
- [38] <https://www-techniques-ingenieur-fr.snd11.arn.dz/base-documentaire/materiaux-th11/adjuvants-des-plastiques-42138210/carbonate-de-calcium-additif-multifonctionnel-am3222/>

- [39] M. SCHNEBELEN, « Étude de l'agglomération lors de la précipitation de carbonate de calcium par un procédé de carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium ». Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, 2015.
- [40] F. HUI, J. LEDION « Evaluation methods for the scaling power of water » ; Journal European of Water Quality, T.33, Fasc. 1 2002.
- [41] R. ROSSET « Les procédés physiques antitartre : mythe ou réalité ? » ; L'Actualité Chimique,125-148,1992.
- [42] J. YANNICK, « Influence des suspensions d'argile sur l'entartrage ». PFE N° 56, ENSAM, Paris 2002, 27p.
- [43] H. TEGHIDET, « Étude 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 de Bejaia, 2012.
- [44] A. CAPRANI. C. DESLOUIS, S. ROBIN AND B. TRIBOLLET, « Transient mass transfer at partially blocked electrodes : a way to characterize topography », Journal of Electroanalytical Chemistry 238, : 67-91.1987
- [45] J.W. MULIN, « Crystallization, 4th edition ». Butterwoth-Heinmann ,2001.
- [46] S. GHIZELLAOUI, M. EUVRARD, J. LEDION, A. CHIBANI « Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes » ; Desalination 206, 185–197,2007.
- [47] C. YANJIA, « détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible ». Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2016.
- [48] Y. CHAO. « Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible ». Thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie-paris.
- [49] A.V. PACARY, « Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés ». Thèse de doctorat, école nationale supérieur des industries chimiques de Nancy, 2008.
- [50] L. CHELLI, N. DJOUHRI ; « Analyses des eaux de réseau de la ville de Bejaia et évaluation de leur pouvoir entartrant ». Mémoire Master, université A.Mira Bejaia, 2013.
- [51] NIELSEN. ET J.TOFT, « M Electrolyte crystal growth ». Kinetics. J, Crystal Growth 67 :278, 1984.

- [52] Z. BELARBI, « Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé : Utilisation d'inhibiteurs verts ». Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, 2009.
- [53] GARCIA, Cristina. Etude de l'action d'un additif phosphoné sur l'entartrage et sur la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamiques d'une cellule à canal. 2000. Thèse de doctorat. PhD thesis. University of Paris VI, France.
- [54] H. TEGHIDET, « Contribution à l'étude de l'entartrage par voie électrochimique : influence de différents paramètres sur la cinétique du dépôt de tartre ». Mémoire de Magister, université de Bejaia, 2004.
- [55] Yves Lefebvre, chambre syndicale de recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, « Circuits eau de mer : traitements de matériaux ». Technip, 2000.
- [56] J.C. CHOSSAT, « Entretien en micro-irrigation ». 2ème édition Cemagref p-46 ,1995.
- [57] R. AIDOUD, « étude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartrant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira ». Thèse de doctorat Université de Ferhat Abbas Setif-1, Algérie,2017.
- [58] S. BENSLIMANE, « Etude chimique des eaux naturelles en Algérie (région de Batna) : développement de méthodes expérimentales et de calculs pour l'étude des propriétés (équilibre calco-carbonique, corrosion, dépôts, ...) et du traitement (deminéralisation, conditionnement...) de ces eaux ». Thèse de doctorat, Université El-hadj Lakhdar-Batna, Algérie, 2017.
- [59] Y. AMOR, Ben, L. BOUSSELMI, E. SUTTER, « Apport de la microbalance à quartz dans l'étude de l'influence des ions sulfate, chlorure et magnésium sur la cinétique d'entartrage ». Matériaux& Techniques, 2004, vol. 92, no 5-6, p. 53-61.
- [60] BEN SALAH, M. M. TLILI, et M. BEN AMOR, « Influence of foreign salts to the CaCO₃-CO₂-H₂O system and antiscalants on the adherence of calcium carbonate on the stainless steel ». European journal of water quality, 2010, vol. 41, no 1, p. 51-66.
- [61] M. M. TLILI, H. ELFILET M. BEN AMOR, « L'inhibition chimique de l'entartrage : détermination de la concentration efficace d'inhibiteur par techniques LCGE et CEG ». Cahier de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé. Volume 6-N°1-p.29-39 ,2001.
- [62] J. MACADAM, S.A. PARSONS, « Calcium carbonate scale control, effect of material and inhibitors ». Water science and technology, vol.49, no2, p.153-159,2004
- [63] C. GABRIELLI, G. MAURIN, G. POINDESSOUS, R. ROSSET « Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process » ; J. Crystal Growth 200, 236-250 (1999).

- [64] GHIZELLAOUI, Samira, LÉDION, Jean, GHIZELLAOUI, Souheila. « Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré ». *Desalination*, vol. 166, p. 315-327.2004.
- [65] K.IOD, « Etude du caractère incrustant des eaux et son inhibiteur par des essais chimique et d'électrodéposition ». Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2010.
- [66] Z. BELARBI, « identification et caractérisation de la formule inhibitrice d'un extrait végétal pour le blocage de la réaction germination-croissance du carbonate de calcium. Modélisation des dépôts formés ». Thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2014.
- [67] J. LEDION, P. LEROY, J.P. LABBE. Détermination du caractère incrustant d'une eau par essai d'entartrage accéléré. *TSM – L'eau* 80(7-8) : 323-328.1985.
- [68] A. KERAR, « Étude électrochimique et physico-chimiques des conduites d'eaux potable ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif 1, Algérie, 2016.
- [69] S. HADDA. « Etude des méthodes d'évaluation et d'inhibition du pouvoir incrustant des eaux dures ». Thèse de doctorat Université des Frères Mentouri. Algerie.2018.
- [70] 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.
- [71] M. FLORIANE, « Compréhension des phénomènes interraciaux dans les composites à base de charges carbonate de calcium précipité. Influence du traitement de surface et du procédé de mise en œuvre ». Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard-LYON-1, 2006.
- [72] H. FEITLER. « The scale meter: a new method for determining the critical pH of scaling ». *Mater. Prot. Proform.* 11 (1) : 31-35.1972
- [73] M. BELATTAR, A. HADFI, S. BEN-AZZA, S. MOHAREB, I. KARMAL, N. HAFID, A. DRIOUICHE « Kinetic study of the scaling power of sanitary water in the tourist area of Agadir ». *Materials Today : Proceedings*, vol.22, p.61-63. 2020
- [74] J. LEDION, Y. GUEUGNON, C. RIBAL, P. COMBAZ, J. VERDU. L'entartrage des Matières Plastiques.*TSM l'Eau* 7-8 : 355-360,1993
- [75] J. LÉDION, C. BRAHAM, F. HUI. « The scaling behaviour of copper ». *J. Water SRT-Aqua*, to be published.
- [76] C. DUFFAU, J. P. TURCHET, A. SANDRA. « Etude thermochimique de l'entartrage à l'aide du Scalmaticbatch ». *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances* 18 : 50-55.1995
- [77] R.ROSSET, M. ZIDOUNE, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, G. MAURIN, H. PERROT. « Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement

- antitartre chimique au moyen d'une sonde thermique ». C. R. Acad. Sci. Paris 322 (2b) : 335-341.1996
- [78] C. GABRIELLI, M. KEDDAM, G. MAURIN, H. PERROT, R. ROSSET, M. ZIDOUNE. « Estimation of the deposition rate of thermal calcareous scaling by the electrochemical impedance technique. J. Electroanal. Chem. 412 : 189-193.1996
- [79] J. LEDION, P. LEROY « Nouvelle méthode d'évaluation des procédés antitartre physique ». Ecole nationale supérieure d'arts et métiers. F-75013 paris.
- [80] S. AUDISION, G.er, « Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels ». Presse polytechniques et universités Romandes,2010
- [81] F. ALIMI, M. BELI, M. BEN AMOR, C. GABRIELLI, AND G. MAURIN, « Influence of Magnetic field on calcium carbonate precipitation ». Desalination, 163-168.2007
- [82] A. KHALIL, R. ROSSET, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, AND H. PERROT, « Characterization of the efficiency of antiscaling treatments of water ». Part II : Physical processes. Journal of Applied Electrochemistry, 29(3), 339-346.1999
- [83] W. J., LIU, HUI, F. LEDION, AND WU, X. W. « Inhibition of Scaling of Water by the Electrostatic Treatment. Water Resources Management, 23(7), 1291-1300.2008
- [84] B. TREMILAN ; « Electrochimie analytique et réaction en solution » ; T.2, Ed. Masson, Paris, 1993.
- [85] R. ROSSET, F. NGUYEN, K. WALHA, M. BEN AMOR, A. DAOUD ; « L'entartrage par les eaux géothermales du sud tunisien. Mise en évidence de l'effet anti-incrustant des phosphates disodique et trisodique par chronoélectrogravimétrie sur l'eau de forage de El Hamma ; N°11, Nov.1996.
- [86] HADFI, Abdallah. « Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand Agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés ». 2012.
- [87] A. KETTAB ; Les ressources en eaux en Algérie, stratégie, en jeux et vision ; J. Desalination ; 136 (25-33).2001
- [88] R. CANS ; « La bataille de l'eau » ; Le module Ed, 1994.
- [89] A. MELLAH1, N. BOUCHAHM, W. CHAIB, Y. ABDELHAFID « Adoucissement par précipitation a la chaux et le carbonate de sodium des eaux de l'albien d'Ain Sahara (Touggourt – Algérie) ». Journal Algérien des Régions Arides (JARA) 13 (2) : 69–83. 2019.
- [90] R. DESJARDINS, « le traitement des eaux ».2nd édition, Ecole Polytechnique de Montréal.
- [91] D. HASSON, H., SHEMER, AND A SHER, « State of the Art of Friendly “Green” Scale Control Inhibitors », A Review Article. Industrial& Engineering Chemistry Research, 50(12), 7601-7607.2011.

- [92] Y. DUCCINI, A. DUFOUR, W.M. HARM, T.W. SANDERS, B. WEINSTEIN, « High performance oilfield scale inhibitors, in : Corrosion97, New Orleans, LA, NACE International, March 1997.
- [93] MAREK GRYTA, « Polyphosphates used for membrane scaling inhibition during water desalination by membrane distillation ». *Desalination*, vol.285, P. 170-176.2012.
- [94] 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.
- [95] A. KARAR, « Etude électrochimique et physicochimique des conduites d'eau potable ». Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas-Sétif. 2016.
- [96] 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
- [97] KASHCHIEV, D. et VAN ROSMALEN, G. M. Nucleation in solutions revisited. *Crystal Research and Technology : Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, vol. 38, no 7-8, p. 555-574.2003
- [98] BERND. NOWACK, « the behavior of phosphates in wastewater treatment plant of switzerland ». *Water research*, vol.32, no4, p.1271-1279.1998
- [99] BERND. NOWACK, « Environmental chemistry of phosphates ». *Water research*, vol.37, no 11, p.2533-2546.2003.
- [100] F.HUI, CARCIA-CAMACHO, R. ROSSOT ; « Propriétés, chimie analytique et impacte sur l'environnement des polycarboxylates utilisés dans les détergents », *Analysis* ; 1995 ; 23 ; p58-65. 2012.
- [101] H. SEMINERAS, « étude des méthodes d'évaluation et d'inhibition du pouvoir incrustant des eaux dures », thèse doctorat, université des frères Mentouri Constantine, 2018
- [102] ZAHID AMJAD, « Advances in cristal growth inhibition technologies » Edition Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [103] S. BARA, « rôle de la bentonite de Maghnia sur la cinétique de formation du tartre », Mémoire de fin de cycle, université de Bejaia ,2007.
- [104] D. DARLING, R. RAKSHPAL ; « Green chemistry applied to corrosion and scale Inhibitors », *Materials Performance* ; 42-45.1998.
- [105] E. MAVREDAKI, A. STATHOULOPOULOU, E. NEOFOTISTOU, K.D. DEMADIS ; « Environmentally benign chemical additives in the treatment and chemical cleaning of process water systems: implications for green chemical technology »; *Desalination*; 210, 257-265.2007.

- [106] Z. BELARBI, J. GAMBY, L. MEKHOULFI, B. SOTTA, B. TRIBOLLET, « Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea* ». Journal of Crystal Growth, Elsevier, 386, pp.208-214.2014.
- [107] Y. BOULAHLIB-BENDAOU et S. GHIZELLAOUI, « Effect of temperature on the efficiency of inorganic phosphate used as antiscaling inhibitors ». J. Mater. Environ, Sci, vol. 6, no 2, p. 307-314.2015.
- [108] Y. BOULAHLIB, S. GHIZELLAOUI, « Study of inhibition and temperature effect of phosphonate on hard growth water ». Chemical engineering transaction, vol 50, p.199-204.2016
- [109] JIE YU, LUSHI SUN, CHUAN MA, YU QIAO, HONG YAO. « Thermal degradation of PVC : A review ». State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, 1037 Luoyu Road, 430074 Wuhan, Hubei, China 2016,
- [110] <https://bricoleurpro.ouest-france.fr/dossier-124-qu-est-pvc-utilisation-avantage-inconvenient.html>.
- [111] A. BOUDET. « Voyage au coeur de la matière plastique : les microstructures des Polymères ». Edit CNRS, Paris. 196p.2003
- [112] ANONYME . Le PVC en « Questions ». Groupe de Travail PVC. Paris. 49p.1998
- [113] <https://www.veka.fr/le-pvc-quest-ce-que-cest/>
- [114] L. BOUKEZZI, « Influence de vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension », Thèse de Doctorat, ENP, 2007.
- [115] Y. T. SOHEIR, N. A. JEANNETTE, W. S. MAGDY, « Thermal and mechanical behaviour of flexible Poly (vinyl chloride) mixed with some saturated Polyesters », Polymer Degradation and Stability, Vol.91 pp. 385-392, 2006.
- [116] <https://www.les-materiaux.fr/les-avantages-et-inconvenient-du-pvc/>
- [117] <https://www.greelane.com/fr/science-technologie-math%20matiques/science/what-is-pvc-plastics-820366/>
- [118] <file:///C:/Users/Dell/Downloads/chap%202.pdf>
- [119] <https://boowiki.info/art/matieres-plastiques/polyethylene.html#:~:text=Le%20poly%C3%A9thyl%C3%A8ne%20a%20%C3%A9t%C3%A9%20synth%C3%A9tis%C3%A9,tout%20en%20chauffant%20le%20diazom%C3%A9thane.&text=La%20premi%C3%A8re%20synth%C3%A8se%20industrielle%20a,Produits%20chimiques%20ICI%20en%201933.>
- [120] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-polyethylene-2889/>

- [121] <https://www.nelinkia.com/blog/applications/defintion-polyethylene-utilisation-plaque-polyethylene.html>
- [122] S. OUZEBIHA, F. BIBA. « Synthèse et caractérisation des films thermorétractables à base de polyéthylène », mémoire master, Université A. MIRA – Bejaia, 2016.
- [123] <https://lelementarium.fr/product/polypropylene/>
- [124] B. BELABBES, I. DRISS, « Préparation de nouveaux composites à base de polypropylene recycle », centre universitaire belhadj bouchaib d'aïn-temouchent. 2020
- [125] <https://www.facdemequipements.fr/page/le-polypropylene-13>
- [126] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Polypropylene-page-2.html>
- [127] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-polypropylene-16673/>
- [128] <https://www.france-industrie.pro/industrie-plastique/les-types-de-plastique/le-polypropylene/>
- [129] A. BOUDA, K. DJERROUD, « Modification de polypropylène par ajout d'un agent oxydant ». Mémoire de master, Université A. MIRA – Bejaia. 2020.
- [130] R. KETRANE, C. YAHYAOUÏ, « Scale precipitation on HDPE pipe by degassing of CO₂ dissolved in water », AQUA- Watre Infrastructure, ecosystems and Society, vol. 00, N° 0,1 doi : 10.2166/aqua.2021.042, 2021.

Annexe

Annexe

Détermination du titre calcique par dosage volumétrique :

Principe : Titration complexométrique des ions Ca^{2+} par l'EDTA à pH 10 en présence d'un indicateur métallochrome (le Noir ériochrome).

Produits chimiques :

- Solution EDTA à 0,001M ;
- Indicateur coloré : Noir d'ériochrome ;
- Tampon pH égal à 10.

Mode opératoire :

Après avoir prélevé 1ml de la solution à analyser, ajouter trois gouttes d'indicateur coloré avec trois gouttes du tampon pH= 10, la solution doit avoir une couleur rose. Titrer par la solution d'EDTA à 0,001M jusqu'au virage d'indicateur du violet au bleu.

Soit V (ml) le volume de la solution d'EDTA.

Mode de calcul :

Si on appelle C la concentration du calcium en mol.L^{-1} , et V_{EDTA} le volume d'EDTA versé on a d'après la stœchiométrie de la réaction :

$$0,001 * V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) = 1(\text{ml}) * C (\text{mol.L}^{-1})$$

Sachant que la masse atomique du calcium est de 40,08g/mol et que, selon la définition du degré français une solution à 4 mg.L^{-1} de Ca^{2+} est à 1°f, on obtient :

$$T_{\text{Ca}}(^{\circ}\text{f}) = \frac{0.001 * V_{\text{EDTA}} * 40.08 * 1000}{1(\text{ml}) * 4} = \frac{10.2 * V_{\text{EDTA}}(\text{ml})}{1(\text{ml})}$$

Résumé

En Algérie, le domaine de l'eau rencontre divers problèmes, dont le plus courant et le plus persistant est le tartre, une substance à base de carbonate de calcium (CaCO_3).

Dans cette étude nous nous intéressons à la précipitation du carbonate de calcium CaCO_3 dans une eau calcocarbonique pure (CCP). Le développement du tartre induit chimiquement a été étudié par la méthode de dégazage contrôlée (LCGE) du CO_2 dissous dans l'eau calcocarbonique pure (CCP).

L'étude cinétique de précipitation du tartre a été suivie en fonction de la dureté (30,40 et 50°f) et de la température de l'eau (30,40 et 50°C).

La cellule de dégazage utilisée est du PP largement utilisé dans les eaux sanitaires. Le coefficient de sursaturation Ω a été également estimé par calculs.

Afin de remédier au problème d'entartrage, un inhibiteur chimique à base de phosphonates TD-ASCAL a été utilisé. Il a été montré que l'inhibiteur agit à de très faibles teneurs et son action par effet de seuil a été mise en évidence.

Mots clés : entartrage, eau CCP, inhibiteur chimique, carbonate de calcium, titre calcique, pH, dureté, coefficient de sursaturation.

Abstract

In Algeria, the field of water encounters various problems, the most common and persistent of which is scale, a substance based on calcium carbonate (CaCO_3). In this study we are interested in the precipitation of calcium carbonate CaCO_3 in a calcocarbonically pure water (CCP). The development of chemically induced scale was studied by the controlled degassing method (LCGE) of dissolved CO_2 in pure calcocarbonic water (CCP).

The kinetic study of scale precipitation was followed as a function of hardness (30,40 and 50°f) and water temperature (30,40 and 50°C).

The degassing cell used is PP widely used in sanitary water. The supersaturation coefficient Ω was also estimated by calculation.

In order to overcome the scaling problem, a chemical inhibitor based on phosphonates TD-ASCAL was used. It was shown that the inhibitor acts at very low levels and its action by threshold effect was highlighted.

Key words : scaling, CCP water, chemical inhibitor, calcium carbonate, calcium content, pH, hardness, supersaturation coefficient.