

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés  
Laboratoire des LECVE

## Mémoire

### EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

**CHALAL Lilya & OUAGLAL Melissa**

*Thème*

**Précipitation accélérée du Carbonate de Calcium par dégazage contrôlée du CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau sur du Polypropylène (PP). Effet de l'inhibiteur TD-ASCAL sur la précipitation.**

Soutenue le 25/09/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme AMOURA DAMIA	M.C.B	Université de Bejaia	Président
Mr MAIZIA RADOUANE	M.C.B	Université de Bejaia	Examineur
Mr KETRANE RACHID	M.C.A	Université de Bejaia	Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

## *Remerciements*

*On remercie Dieu, le tout-puissant de nous avoir donné la santé, la volonté et la patience d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Ce travail, qui fait l'objet de ce mémoire, a été réalisé au Laboratoire d'Électrochimie, de Corrosion et de Valorisation Énergétique (LECVÉ) de l'Université de Bejaia sous la direction de Mme D. OUKIL.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr R. KETRANE. Nous lui adressons nos sincères remerciements pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire mais surtout pour ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.*

*Nous tenons à remercier Mme AMOURA DAMIA pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mr MAIZIA RADOUANE pour avoir accepté d'évaluer notre travail.*

*Nous remerciment s'adresse également à tout le personnel du laboratoire en particulier Mme. BARADAI, Mme AMRANI, Mme MERABET, Mr MAMASSE ainsi que la technicienne du labo Mme L. HIBER qui nous on fournit les outils et moyens nécessaires afin de réussir notre stage*

*Nous adressons nos sincères remerciements à tous les personnes qui ont contribué au succès de notre stage et qui nous ont aidés lors de la rédaction de ce mémoire*

## Dédicaces

### *A mes chers parents*

*Source de ma joie, secret de ma force, vous serez toujours mon modèle à suivre*

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

*Maman, dans ta bonté, ta patience et ton dévouement pour moi.*

*Merci pour tous vos sacrifices pour que votre unique enfant grandisse et prospère. Merci de trimer sans relâche, malgré les péripéties de vie au bien être de votre fille. Merci d'être tous simplement mes parents, c'est à vous que je dois cette réussite et je suis fière de vous l'offrir.*

*Aucun ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, votre joie et votre gaieté me comblent de bonheur. Puisse Dieu, le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoie.*

### *A ma Grand-mère*

*En témoignage de l'attachement, de l'amour que je porte pour toi. Je te souhaite une vie pleine de bonheur et que Dieu, le tout puissant, te protège et te garde.*

### *A Mes oncles et leurs épouses*

*Au nom de l'amour que je porte pour vous, je vous souhaite tout le bonheur du monde.*

### *Mes chers cousins et cousines*

*Hicham, Rayane, Rima, Ferial, Farah, Anis, Mahdi et Ilyes*

### *A mes chers ami (e)*

*Tahar, Leticia, Thiziri, Lynda, Mina, Zahra, Tinhinane*

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

*bonheur et de réussite.*

### *A ma chère binôme Melissa*

*LILYa*

## Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à la plus forte, courageuse femme. Celle qui je dois ma vie, ma réussite et tout mon respect à toi ma très chère maman, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement, merci d'avoir été à la fois le père et la mère pour moi durant toutes ses années malgré tous les obstacles de la vie.*

*Merci de m'avoir toujours soutenu, encouragé et fait de mes rêves une réalité. Je ne saurais exprimer tout l'amour que j'ai pour toi. Que dieux te protège et te garde pour nous. Tu trouveras ici le témoignage de ma profonde reconnaissance*

*Je dédie cet événement marquant de ma vie à la mémoire de mon très cher père parti trop tôt. J'espère que, du monde qui est sein maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part de sa petite fille qui a toujours prié pour le salut de son âme.*

*Repose en paix*

*Je t'aime papa.*

*Ainsi qu'à la mémoire de ma grand-mère, que Dieu t'accueille dans son vaste paradis. A mon adorable sœur, amie et confidente, Yasmine à celle qui était toujours à mes côtés dans les bons comme dans les mauvais moments de notre vie. Je te souhaite tout le bonheur du monde et une vie remplis de réussite*

*Zinde-dine, mon champion, mon bras droit et mon petit frère adoré. Je te souhaite plein de réussite dans tes études ainsi que dans tes compétitions. Dieu te protège et te garde pour nous.*

*A mes meilleurs amis : Koceila, Aïmed et Sandra*

*Les bons amis sont une bénédiction. Vous avez rendu ma vie tellement meilleure grâce à votre amitié. Vous avez toujours été plus que des simple amies pour moi, vous êtes l'épaule sur laquelle je peux toujours compter, je vous dédie ce travail en témoignage de ma profonde reconnaissance et mon sincère amour.*

*Je vous souhaite une vie pleine de santé, de bonheur et de réussite.*

*Enfin, je dédie ce travail à tous les personnes que j'aime*

*A ma chère binôme Lilya*

*Melissa*



## Liste des Abréviations

- CaCO<sub>3</sub>** : Carbonate du calcium
- CCA** : Carbonate de calcium amorphe
- CCM** : Carbonate de calcium monohydraté
- CCH** : Carbonate de calcium hexahydraté
- CCP** : Eau calcocarbonique pur
- °f** : Degré français
- T** : Température (°C)
- t** : Temps (min)
- M** : Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)
- IAP** : Produit d'activité ionique (mol.L<sup>-1</sup>)
- MEB** : microscopie électronique à balayage.
- K<sub>s</sub>** : Constante de solubilité
- K<sub>e</sub>** : Constante d'ionisation de l'eau
- LCGE** : Laboratoire de Chimie et de Génie de l'Environnement
- E.D.T.A** : Acide éthylène diaminetétracétique
- PH** : Potentiel hydrogène
- PH<sub>cr</sub>** : Potentiel hydrogène critique
- P<sub>CO2</sub>** : Pression de CO<sub>2</sub> (atm)
- H** : Coefficient d'Henry
- PE** : Polyéthylène
- PVC** : Polychlorure de vinyle
- PP** : Polypropylène
- TA** : Titre alcalimétrique (°f)
- TAC** : Titre alcalimétrique complet (°f)
- TCa** : Titre calcique (°f)
- TH** : Titre hydrométrique (°f)
- tg** : Temps de germination (min)
- Ω** : Coefficient de sursaturation
- Ω<sub>cr</sub>** : Coefficient de sursaturation critique

## Liste des Figures

### Chapitre I : Phénomène d'entartrage

<b>Figure A.I.1</b> : Photos des dépôts de tartre de carbonate de calcium dans la canalisation.....	4
<b>Figure A.I.2</b> : Conséquences du tartre sur l'installation hydraulique.....	7
<b>Figure A.I.3</b> : Diagramme général illustrant le concept de sursaturation.....	8
<b>Figure A.I.4</b> : Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH.....	9
<b>Figure A.I.5</b> : (a) : Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras), (b) : Photo MEB de la calcite (c) : Calcite-bruniquelTarn-rt-Garonne-(8x6(XX2.5)cm).....	10
<b>Figure A.I.6</b> : (a) : Projection de la structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) [38], (b) : Photo MEB de l'aragonite, (c) : Élixir minéral d'Aragnite .....	10
<b>Figure A.I.7</b> : (a) : Projection de la structure cristallographique de la vatérite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) [38], (b) : Photo MEB de la vatérite .....	11
<b>Figure A.I.8</b> : Les différentes formes de la vatérite .....	11
<b>Figure A.I.9</b> : Amorphe(CAA), $K_s=3.5 \times 10^{-7}$ à 30°C.....	12
<b>Figure A.I.10</b> : (a) : Photo MEB du carbonate de calcium amorphe, (b) : Photo MEB du carbonate de calcium monohydraté, (c) Photo MEB de carbonate de calcium hexahydraté.....	12
<b>Figure A.I.11</b> : Concept de la germination.....	14
<b>Figure A.I.12</b> : Illustration schématique des étapes de formation de tartre.....	15

### Chapitre II : Méthodes d'évaluations du pouvoir entartrant

<b>Figure A.II.1</b> : Courbe type de la chronoampérométrie (CA).....	20
<b>Figure A.II.2</b> : 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 .....	21
<b>Figure A.II.3</b> : Montage expérimental de la méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR)..	22
<b>Figure A.II.4</b> : Montage expérimental du test des polymères.....	23
<b>Figure A.II.5</b> : Test de potentialité à l'entartrage.....	24
<b>Figure A.II.6</b> : Principe de l'essai continu sur tube .....	25
<b>Figure A.II.7</b> : Variation du pH en fonction de l'addition de NaOH.....	25
<b>Figure A.II.8</b> : Schéma du montage de la méthode LCGE.....	26

### Chapitre III : équilibre calco-carbonique

<b>Figure A.III.1</b> : Représentation schématique de l'appellation traditionnelle des différents groupes contenant un atome de carbone.....	28
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

<b>Figure A.III.2</b> : Schéma de l'équilibre tri-phasique.....	29
<b>Figure A.III.3</b> : Nature des eaux en fonction de $\delta$ et domaine thermodynamiques des entartrages...30	30
<b>Figure A.III.4</b> : Variation des pourcentages en activités des trois formes carbonées en fonction du pH pour différentes températures.....	32
<b>Figure A.III.5</b> : Transfert de matière à l'interface solide/liquide.....	33

### Chapitre IV : Inhibition de l'entartrage

<b>Figure A.IV.1</b> : Mécanisme d'inhibition de l'entartrage.....	37
<b>Figure A.IV.2</b> : Formules chimiques des composés phosphonates les plus usuels.....	38

### B. Mise en œuvre expérimentale

<b>Figure B.1</b> : Schéma du dispositif expérimental de la technique LCGE.....	42
<b>Figure B.2</b> : Photo du dispositif expérimental de la technique LCGE.....	42
<b>Figure B.3</b> : Unité de répétition du polypropylène.....	43
<b>Figure B.4</b> : Schéma de la cellule de travail.....	44
<b>Figure B.5</b> : La cellule de travail.....	45
<b>Figure B.6</b> : pH-mètre Martini Mi151.....	46
<b>Figure B.7</b> : Dispositif expérimental de barbotage.....	46
<b>Figure B.8</b> : Filtration sous vide d'une eau CCP.....	48
<b>Figure B.9</b> : Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai.....	49
<b>Figure B.10</b> : Organigramme de l'application Excel.....	50
<b>Figure B.11</b> : Inhibiteur chimique TD-ASCAL.....	51

### C. Résultats et discussion

<b>Figure C.1</b> : Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à 30°C.....	54
<b>Figure C.2</b> : Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°f et à 30°C.....	55
<b>Figure C.3</b> : Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C.....	56
<b>Figure C.4</b> : Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C.....	56
<b>Figure C.5</b> : Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C.....	57
<b>Figure C.6</b> : Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C.....	57
<b>Figure C.7</b> : Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C.....	58
<b>Figure C.8</b> : Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 50°C.....	58
<b>Figure C.9</b> : Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 30°f et à différentes températures.....	60
<b>Figure C.10</b> : Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 30°f et à différentes température.....	60
<b>Figure C.11</b> : Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 40°f et à différentes températures.....	61
<b>Figure C.12</b> : Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 40°f et à différentes températures.....	61

---

<b>Figure C.13</b> : Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 50°f et à différentes températures.....	62
<b>Figure C.14</b> : Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 50°f et à différentes températures.....	62
<b>Figure C.15</b> : image des dépôts récupérés pour chaque essai.....	65
<b>Figure C.16</b> : Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.....	68
<b>Figure C.17</b> : Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.....	68
<b>Figure C.18</b> : Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.....	69
<b>Figure C.19</b> : Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.....	69
<b>Figure C.20</b> : Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 40°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.....	70
<b>Figure C.21</b> : Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 40°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.....	70
<b>Figure C.22</b> : Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.....	71
<b>Figure C.23</b> : Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.....	71
<b>Figure C.24</b> : Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.....	72
<b>Figure C.25</b> : Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.....	72

## Liste des Tableaux

### Chapitre I : Phénomène d'entartrage

<b>Tableau A.I.1</b> : Solubilité des différentes variétés anhydres du carbonate de calcium.....	9
<b>Tableau A.I.2</b> : Variation de la solubilité de la solubilité de CO <sub>2</sub> dans l'eau en fonction de la température.....	9

### Chapitre IV : Inhibition de l'entartrage

<b>Tableau A.IV.1</b> : Les facteurs majeurs influençant le dosage d'inhibiteurs.....	40
---------------------------------------------------------------------------------------	----

### C. Résultats et discussion

<b>Tableaux C.1</b> : Différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium.....	63
<b>Tableau C.2</b> : Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 30°C.....	64
<b>Tableau C.3</b> : Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) Pour les différentes duretés et à 40°C.....	64
<b>Tableau C.4</b> : Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 50°C.....	65
<b>Tableau C.5</b> : 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.....	66
<b>Tableau C.6</b> : Les Volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à différentes duretés et à différentes températures sur un substrat en PP.....	73

# Sommaire

## SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Partie A : Etude bibliographique</b>	
<b>Chapitre I : Phénomène d'entartrage</b>	
A.I. Généralités sur le phénomène d'entartrage .....	3
A.I.1. Définition de l'entartrage .....	3
A.I.2. Différent type de tartre .....	4
A.I.3. Causes de l'entartrage .....	4
A.I.3.1. Causes d'ordre thermodynamique .....	5
A.I.3.2. Causes d'ordre cinétique .....	5
A.I.4. Conséquences de l'entartrage .....	6
A.I.5. Généralités sur la cristallisation du carbonate de calcium.....	7
A.I.5.1. Solubilité .....	7
A.I.5.1.1. Solubilité du carbonate de calcium dans l'eau .....	8
A.I.5.2. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium .....	9
A.I.5.2.1. Formes anhydres.....	9
A.I.5.2.2. Forme hydratées .....	11
A.I.5.3. Phase de formation du carbonate de calcium.....	12
A.I.5.3.1. Germination.....	13
A.I.5.3.1.1. Germination primaire.....	14
A.I.5.3.1.2. Germination secondaire.....	15
A.I.5.3.2. Croissance cristalline .....	15
A.I.6. Paramètres influençant le phénomène d'entartrage .....	15
A.I.6.1. Température .....	15
A.I.6.2. pH .....	16
A.I.6.3. Pression .....	16
A.I.6.4. Substrat .....	16
A.I.6.5. Effet de la dureté de l'eau .....	17
A.I.6.6. Agitation .....	17
A.I.7. Composition chimique de l'eau .....	17
A.I.7.1. Influence des ions $\text{Ca}^{2+}$ .....	17
A.I.7.2. Influence des ions $\text{Mg}^{2+}$ .....	17
A.I.7.3. Influence des ions $\text{SO}_4^{2-}$ .....	18

A.I.7.4. Influence des ions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ .....	18
A.I.7.5. Concentration en oxygène dissous.....	18
<b>Chapitre II : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant</b>	
A.II.1. Méthodes électrochimiques.....	19
A.II.1.1. Voltampérométrie .....	19
A.II.1.2. Chronoampérométrie (CA) .....	19
A.II.1.3. Chronoélectrogravimétrie (CEG).....	20
A.II.1.4. Technique d'impédance électrochimique.....	21
A.II.2. Méthodes thermiques.....	21
A.II.3. Méthodes chimiques.....	21
A.II.3.1. Méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR).....	21
A.II.3.2. Méthode d'entartrage sur polymère.....	22
A.II.3.3. Méthode d'évaporation.....	23
A.II.3.4. Technique de la double décomposition.....	24
A.II.3.5. Test continu sur tube .....	24
A.II.3.6. Méthode du pH critique .....	25
A.II.3.7. Méthode LCGE.....	25
A.II.3.7.1. Principe de la méthode du dégazage contrôlé.....	26
<b>Chapitre III : Equilibre calco-carbonique</b>	
A.III.1. Distribution de $\text{CO}_2$ dans l'eau .....	27
A.III.2. Système calco-carbonique.....	28
A.III.3. Interfaces.....	30
A.III.3.1. Interfaces gaz/liquide.....	30
A.III.3.2. Phase liquide.....	30
A.III.3.3. Interface solide/liquide.....	32
A.III.4. Rupture de l'équilibre calco-carbonique.....	33
<b>Chapitre IV : Inhibition de l'entartrage</b>	
A.IV.1. Traitement antitartres.....	34
A.IV.1.1. Procédés physiques.....	34
A.IV.1.1.1. Traitement magnétique.....	34
A.IV.1.1.2. Traitement électromagnétique .....	34
A.IV.1.1.3. Traitement ultrasonique.....	34
A.IV.1.1.4. Traitement par micro-électrolyse.....	35
A.IV.1.2. Procédés chimiques.....	35

A.IV.1.2.1. Vaccination acide.....	35
A.IV.1.2.2. Décarbonatation.....	35
A.IV.1.2.3. Séquestration.....	35
A.IV.1.2.4. Adoucissement.....	36
A.IV.2. Inhibiteurs de l'entartrage .....	36
A.IV.3. Mécanisme d'inhibition de tartre.....	36
A.IV.3.1. Inhibition de la germination.....	37
A.IV.3.2. Inhibition de la croissance.....	37
A.IV.4. Différents types des inhibiteurs .....	37
A.IV.4.1. Poly-phosphonates (Phosphonates organiques).....	38
A.IV.4.2. Polycarboxylates.....	38
A.IV.4.3. Inhibiteurs polymériques.....	39
A.IV.4.4. Amines grasses filmantes.....	39
A.IV.4.5. Inhibiteurs verts.....	39
A.IV.5. Paramètres influençant l'efficacité des inhibiteurs.....	40
A.IV.5.1. Effet de la température sur les inhibiteurs.....	41
<b>Partie B : Matériels et méthodes</b>	
B.I. Méthode LCGE.....	42
B.I.1. Description du dispositif expérimental.....	42
B.I.1.1. Cellule de travail.....	43
B.I.1.2. Bain thermostaté.....	45
B.I.1.3. Thermostat .....	45
B.I.1.4. Compresseur d'air .....	45
B.I.1.5. Débitmètre à gaz.....	45
B.I.1.6. Divisculaire.....	45
B.I.1.7. pH- mètre avec sonde de température.....	46
B.I.1.8. Micropipette.....	46
B.II. Solution et réactifs .....	46
B.II.1. Solution d'eau calco-carbonique pure (CCP).....	46
B.II.2. Solution d'EDTA à 0,01 M .....	47
B.II.3. Solution de noir d'ériochrome T (NET) dans l'éthanol absolu.....	47
B.II.4. Solution tampon ammoniacal à pH=10 .....	47
B.II.5. Solution d'acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) à 0,1M.....	47
B.III. Etude cinétique d'entartrage.....	47

---

B.III.1. Condition opératoire.....	47
B.III.2. Déroulement d'un essai.....	47
B.III.3. Calcule du coefficient de sursaturation ( $\Omega$ ).....	50
B.IV. Inhibiteurs.....	51
B.IV.1. Inhibiteur de l'entartrage TD-ASCAL.....	51
B.IV.2. Propriétés physiques et chimiques.....	52
B.IV.3. Stabilité et réactivité.....	52
<b>Partie C : Résultats et discussions</b>	
C.I. Etude cinétique de précipitation du carbonate de calcium.....	53
C.I.1. Effet de la dureté de l'eau .....	53
C.I.2. Effet de la température.....	59
C.I.3. Evaluation des masses déposées de tartre.....	64
C.I.3.1. Comparaison entre les masses du dépôt total sur les substrats.....	65
C.II. Inhibition du phénomène d'entartrage .....	66
C.II.1. Evolution du pH et du titre calcique d'une eau CCP à différentes températures en présence d'inhibiteur chimique TD-ASCAL .....	67
C.II.2. Effet de la température sur l'efficacité de TD-ASCAL ajoutés pour une eau CCP à 30°f et a différentes températures .....	67
<b>Conclusion .....</b>	<b>74</b>
Références bibliographiques.....	75

# **Introduction**

## Introduction

L'eau est un élément précieux et indéniablement indispensable à la vie. Cette ressource naturelle recouvre les trois quarts de notre planète et entre dans toutes les compositions de la matière vivante. Elle est également responsable de toute activité biologique et chimique [1]. L'eau dissout de nombreux minéraux présents dans l'environnement, en particulier le calcium. Plus l'eau est chargée en sels de calcium et magnésium, plus elle est dure.

La dureté de l'eau en contact avec les parois de canalisations simule 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. Ce tartre est composé principalement de carbonate de calcium qui se trouve sous divers variétés [2].

L'entartrage « Scaling » est défini comme la formation d'un dépôt solide, thermiquement isolant, adhérent aux surfaces exposées à un échange de chaleur. Le type d'entartrage dépend de la nature de la solution chauffée et du procédé de chauffage utilisé. Dans le cas de systèmes alimentaires, l'entartrage est généré par des sels de solubilité inverse ou par des matériels thermiquement instables comme les protéines et d'autres polymères organiques [3].

Les dépôts de tartre indésirables entraînent souvent de nombreux problèmes techniques et économiques tels qu'une obstruction totale ou partielle des conduites conduisant à une diminution du débit [4].

L'origine de ces tartres correspond toujours à une remise en cause des équilibres chimiques en solution qui sont appelés « équilibre calco-carbonique » [5]. Pour prévenir ou lutter contre ce problème, plusieurs études ont été menées sur le système carbonique et calco-carbonique ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) en fonction de la température. L'étude de ce système triphasique devient de plus en plus complexe si on tient compte, d'une part de la composition très variées des eaux naturelles et d'autre part des phases cristallographiques du carbonate de calcium [6].

La précipitation du tartre est un phénomène qui est assez long, pour cela plusieurs techniques d'entartrage accélérées ont été mise en œuvre. On distingue trois grandes familles à savoir les méthodes électrochimiques, thermiques et chimiques.

L'inhibition est l'un des moyens chimique utilisés pour prévenir l'entartrage qui consiste à ajouter dans l'eau à traiter, certains inhibiteurs réagissant par « effet de seuil ». Ils s'adsorbent soit à la surface du substrat empêchant la germination de carbonate de calcium, soit à la surface des premiers germes formés en inhibant leur croissance. Ces inhibiteurs sont souvent actifs à des teneurs extrêmement faibles, de l'ordre de  $\text{mg.L}^{-1}$  (ppm) voire moins. C'est le moyen le plus économique et le plus écologique si en compare à d'autres procédés chimiques comme la vaccination acide ou la

séquestration qui exigent des quantités stœchiométriques de produits chimiques par rapport au carbonate de calcium susceptible de précipiter [7].

L'objectif du présent travail 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 du 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 TD-ASCAL.

La partie A est consacrée à l'étude bibliographique qui contient quatre chapitres comme suit :

- Chapitre I : Phénomène d'entartrage ;
- Chapitre II : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant ;
- Chapitre III : Système calco-carbonique ;
- Chapitre IV : Inhibition d'entartrage.

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

Enfin, dans la dernière partie (partie C), sont présentés l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leurs discussions. Ensuite, nous avons terminé ce mémoire par une conclusion générale.

**Partie A**

**Synthèse**

**Bibliographique**

# **Chapitre I**

## **Phénomène d'entartrage**

## Chapitre I : Phénomène d'entartrage

L'entartrage est la formation sur les parois contenant de dépôts cristallins adhérents, appelés tartres. Ces derniers sont constitués essentiellement de carbonates de calcium dans des circuits alimentés par des eaux naturelles [8].

Ces dépôts de tartre entraînent une réduction des sections de passage des tubes qui entraînent une augmentation des pertes de charge, le colmatage des membranes, des filtres et une réduction du transfert de chaleur à cause du précipité du carbonate de calcium ayant un mauvais coefficient de transfert thermique [8,9].

D'après Glater et al, cité dans [8], le transfert de chaleur se réduit d'environ 95 % quand l'épaisseur du dépôt de  $\text{CaCO}_3$  est de 25 mm et par conséquent le coût énergétique est considérablement affecté. Il augmente de 7,5 % avec juste 1mm d'épaisseur de tartre, alors que 12 mm de dépôts font croître ce coût de l'ordre de 70 %. En grande Bretagne, le surcoût de l'entartrage dans les procédés industriels est estimé à 1 Milliard de Livre par an. À l'échelle mondiale, ce coût est de l'ordre de 27 Milliards \$US/ an. Il est attribué principalement au détartrage et à la faible conductivité thermique des surfaces entartrées. Par conséquent, il est important d'établir des méthodes appropriées pour étudier ce phénomène et trouver des moyens efficaces pour le combattre [8,9].

Le carbonate de calcium peut également jouer un rôle bénéfique dans réparation des fuites qui se forment dans les pipelines, et de prolonger la durée de vie des systèmes de distribution, soit en déposant directement au-dessus de la fuite, soit colmatant la fuite sous forme de particules [10].

La propension accrue de  $\text{CaCO}_3$  à précipiter à des températures élevées rend la mise de problématique de tartre dans le système d'eau chaude, en particulier dans les applications de chauffe-eau ou dans les systèmes de chauffage de bâtiments. De nos jours, on cible des points de consigne de température de système d'eau chaude plus élevées ( $>50$  °C) afin de réduire la croissance d'agents pathogènes (par exemple, *legionellapneumophila*). Etant donné que la solubilité de  $\text{CaCO}_3$  diminue à mesure que la température augmente, ceci a pour conséquence l'accélération de sa précipitation [10].

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

#### A.I.1. Définition de l'entartrage [11-14]

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  $\text{CaCO}_3$  et d'hydroxyde de magnésium. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles, selon l'origine de l'eau, la température, les traitements qu'elle a subis, la nature des canalisations et leur état de corrosion. Il s'agit principalement des composés suivants :  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Ce dépôt peut à terme obstruer complètement les canalisations ; il favorise le développement microbien et

diminue les échanges thermiques. L'élévation de la température diminue en général la solubilité de ces sels.

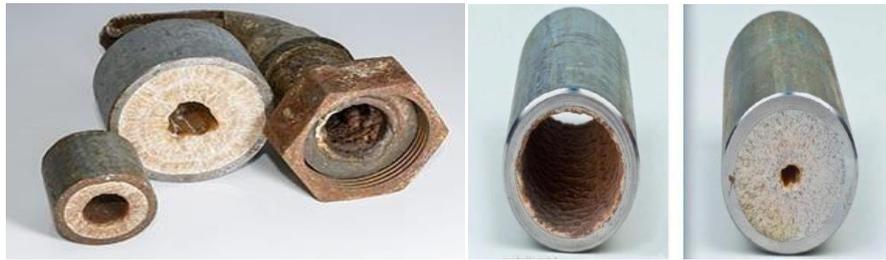


Figure A.I.1 : Photos des dépôts de tartre de carbonate de calcium dans la canalisation

### A.I.2. Différents types de tartre [15]

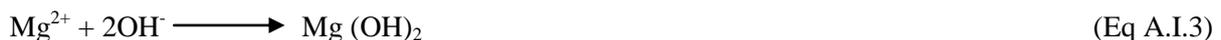
L'analyse de tartre provenant du circuit de refroidissement ou des chaudières et même dans les installations industrielles montre la présence de plusieurs composants. Parmi les composants fondamentaux qui forment le tartre on cite l'ion calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et l'ion de magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) et les sulfates.

Généralement il y a deux types de tartre :

- **Tartre alcalin** : Le tartre alcalin est dû principalement à la présence de carbonate et d'hydroxydes, résultant de la décomposition thermique de l'ion bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$ .



L'élévation de la température provoque l'élimination du  $\text{CO}_2$  donc obligatoirement la formation d'ion calcium, de magnésium et les ions de carbonates et hydroxyde contenus l'eau nous donnent respectivement :



La dissolution de ce tartre est réduite au cours de l'augmentation de la température, donc le degré de formation de des deux précipités dépend du bicarbonate et de la température.

- **Tartre non alcalin** : Le type tartre non alcalin le plus important est composé essentiellement de sulfates et surtout de sulfates de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) dans l'eau par les formes suivantes :  $\text{CaSO}_4$ ,  $(\text{CaSO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O})$  ces trois formes sont beaucoup plus solubles que le carbonate de calcium et l'hydroxyde de magnésium. Pour cela, les tartres ne se forment que dans le cas où la solution serait sursaturée en sulfates de calcium à des températures élevées.

### A.I.3. Cause de l'entartrage [8, 9,16]

Le principal moteur de toute précipitation du carbonate de calcium est essentiellement l'échange de  $\text{CO}_2$  entre la phase liquide (l'eau) et la phase gazeuse (l'air) toutes les eaux contiennent des sels minéraux et des substances dissoutes ou en suspension. La dureté de l'eau a pour conséquence la formation, lorsque certaines conditions sont remplies, des précipités plus au moins compacts et adhérents. En effet, lors d'une concentration en certains sels dissous ou, plus généralement, d'une

augmentation de la température, d'une élimination de  $\text{CO}_2$  dissous, d'une augmentation de la concentration en certains sels dissous ou plus généralement, d'une modification des équilibre chimiques, des matières chimiques peuvent cristalliser.

Les eaux naturelles contiennent différents éléments chimiques dissous, du fait de leur cheminement dans le sol et en contact de l'atmosphère :

- Des cations tels que :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,...
- Des anions tels que  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,...
- Des gaz dissous, essentiellement  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ .

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

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

#### A.I.3.1. Cause d'ordre thermodynamique [17]

La formation d'un précipité peut se produire dans divers conditions :

- L'échange du dioxyde de carbone entre l'eau et la phase gazeuse au contact de laquelle on la manipule ;
- Changement des conditions physiques (température, pression, pH,...) d'une eau contenant des ions capables de donner un précipité en se recombinaut ;
- L'échange du dioxyde de carbone entre l'eau et la phase gazeuse au contact de précipité après mélange ;
- Modification par évaporation et augmentation des concentrations (dessalement) ;
- Alcalinisation au voisinage de la surface métallique par la protection cathodique.

Dans tous les cas, soit directement si la pression de  $\text{CO}_2$  réelle au-dessus du liquide est différentes de la pression de  $\text{CO}_2$  d'équilibre, soit indirectement par suite d'une variation de la solubilité du  $\text{CO}_2$  consécutive à un changement de température ou de composition de la phase liquide. Ces modifications induiront un transfert de  $\text{CO}_2$  à interface gaz/liquide qui de proche en proche remettra toute la chaîne des équilibres en question et pourra déboucher sur une précipitation de  $\text{CaCO}_3$ . Bien que ce soit rare, il peut arriver que les précipités n'adhèrent pas à la paroi.

#### A.I.3.2. Cause d'ordre cinétique [16-23]

Pour que le précipité de carbonate de calcium adhère aux parois il faut que les facteurs d'ordre cinétique interviennent. Les deux processus cinétiques sont la germination et la croissance cristalline.

Les facteurs qui influent sur ces deux processus sont :

- **La nature du matériau** : elle constitue le récipient où a lieu le dépôt de carbonate de calcium. Certains matériaux favorisent la germination, d'autres au contraire semblent l'inhiber ou au moins la ralentir ; cela est dû à la charge électrique qui existe sur tout solide en contact de

avec l'eau. De même Le Coat [19] note que la quantité de dépôt formé varie selon l'acier employé.

- **L'état de surface** : les surfaces les moins bien polies offrent de meilleures conditions pour la germination et la croissance. Ainsi le dépôt se forme plus facilement sur l'acier nu que sur l'acier revêtu ou ayant subi un traitement de surface.
- **La mouillabilité de la surface** : plus la surface est mouillable par l'eau, plus le dépôt se forme et adhère facilement. On va dans le sens d'une formation plus difficile du tartre.

#### A.I.4. Conséquence de l'entartrage

Quelle que soit leur origine, les tartres ont des conséquences bien connues sur le fonctionnement des installations. Ils peuvent avoir des conséquences hydrauliques, thermiques, mécaniques ou économiques.

##### ➤ Conséquences Hydrauliques [24,25]

L'accumulation d'une épaisseur de tartre sur les équipements conduit à une diminution des sections de passage. Ce qui entraîne une augmentation de la résistance hydraulique des réseaux qui conduit dans tous les cas à une augmentation de la dépense énergétique des pompes dans les des réseaux fermés.

##### ➤ Conséquences thermiques [24]

Ces conséquences résultent d'une part de la réduction de la section de passage des canalisations avec la dégradation de l'état de surface.

D'autre part, la diminution de la conductivité thermique qui est le problème majeur rencontré dans les équipements industriels. Le tartre déposé sur la surface où l'échange thermique s'effectue amène la résistance de transfert à croître très rapidement étant donné que le coefficient de conductibilité thermique de ces minéraux est faible.

##### ➤ Conséquences technologiques [24,26]

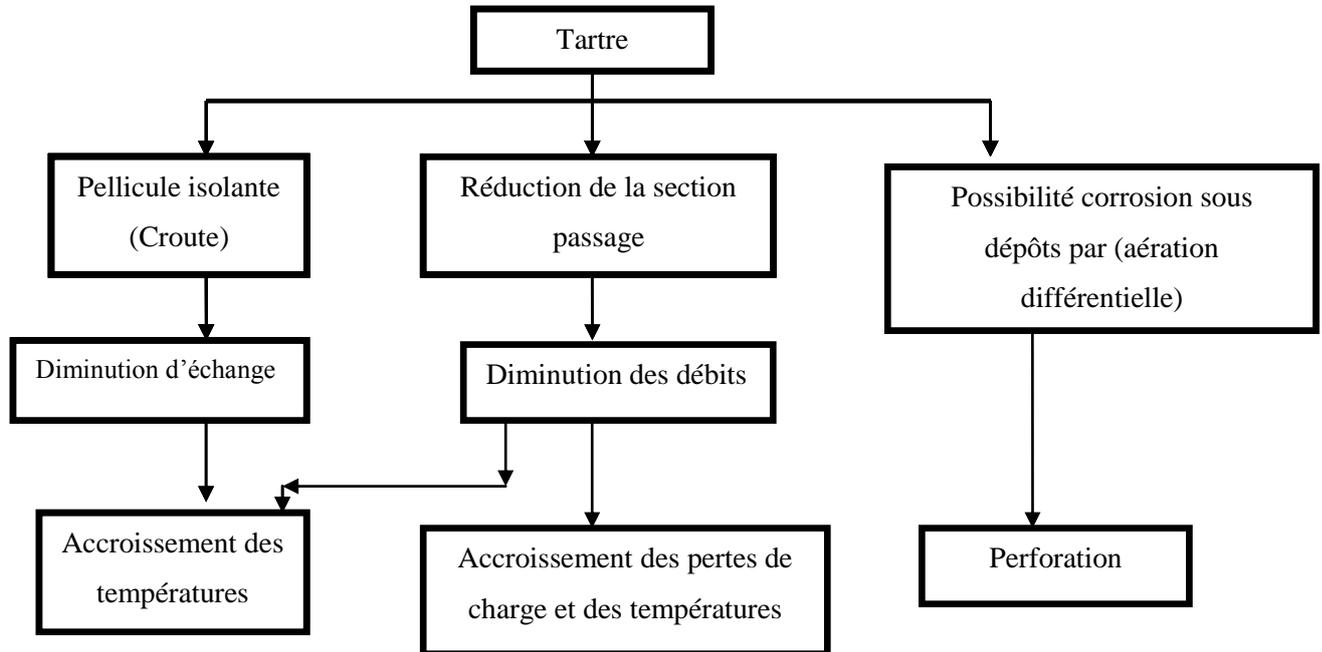
On peut citer la diminution rapide de la limite élastique statique qui cause le risque de rupture des tubes et d'autres causes de fragilisation tel que le fluage du métal, le risque de coup de feu qui résulte d'une différence importante entre le coefficient de dilatation du tartre et celui du métal, ainsi que l'alourdissement des structures porteuses des tours de refroidissement, réservoirs, etc.

L'entartrage peut aussi avoir pour conséquences :

- Blocage des organes de manœuvre des robinetteries ;
- Impossibilité d'obtenir l'étanchéité siège-clapet des robinetteries ;
- Blocage des soupapes de sécurité ;
- Diminution du volume utile des réservoirs ;
- Dégradations des états de surface des appareils sanitaires ;
- Entraînement de particules en suspension qui peuvent être abrasives ;
- Risque de corrosion sous les dépôts formés ;
- Augmentation des besoins de la maintenance des installations.

➤ **Conséquences économiques [27]**

La formation du tartre reste un problème économique majeur aussi bien dans l'industrie que dans les installations domestiques du fait qu'il engendre des surcoûts économiques considérables, dus aux coûts de maintenance et renouvellement de ces installations.



**Figure A.I.2 :** conséquences du tartre sur l'installation hydraulique [26]

### A.I.5. Généralités sur la cristallisation du carbonate de calcium [16,28]

Le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) 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, ...) naturel ou précipité. Certaines espèces chimiques qui se trouvent sous forme ionisée en solution peuvent, dans certaines conditions se recombinaison pour former des composés qui précipitent. Ceci est dû au fait que l'eau a une capacité limitée pour dissoudre ces produits, il faut donc faire intervenir la notion de « solubilité » pour expliquer ce phénomène.

#### A.I.5.1. Solubilité [16,29]

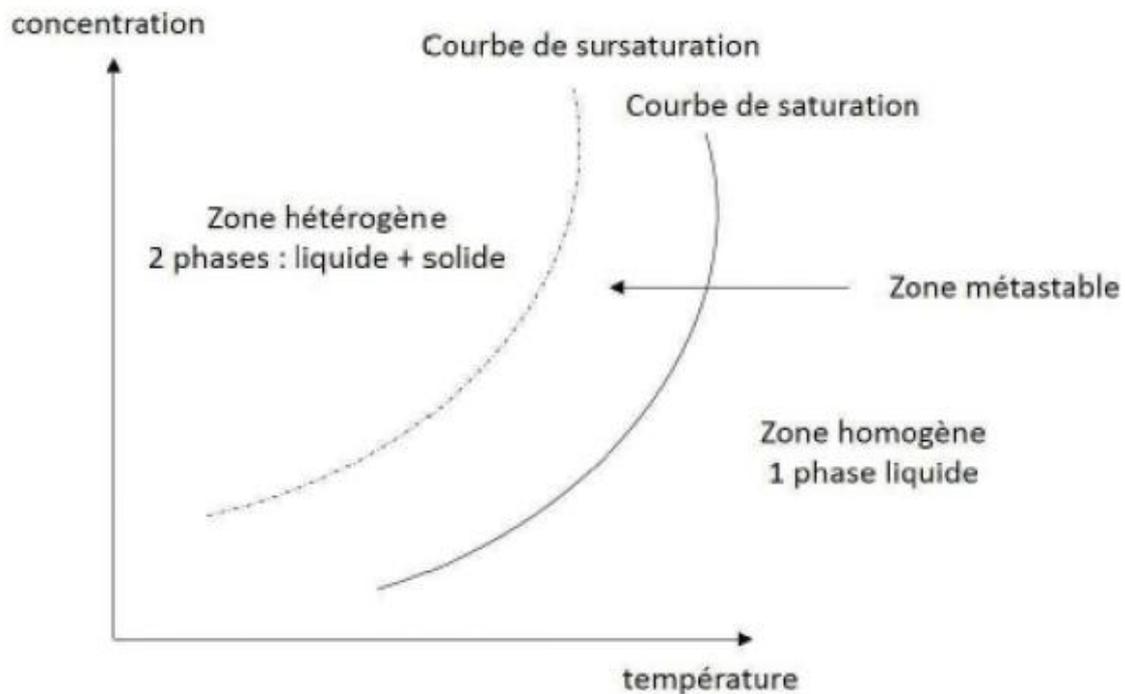
La solubilité peut être définie comme la quantité maximale d'un soluté qui peut être dissous dans un volume unitaire de solvant dans des conditions bien définies.

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

La composition des dépôts formés dépend de la température :

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

La figure ci-dessous illustre l'évolution de la concentration d'un soluté en fonction de la température. La courbe de saturation, appelée également courbe d'équilibre ou de solubilité, indique la limite de solubilité. Le solvant est dit « saturé » lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique alors qu'au-delà de cette limite, la solution est dite sursaturée. Elle tend alors à se déplacer vers l'équilibre en éliminant le soluté en excès par cristallisation / précipitation. On ajoutera que dans la zone métastable, la concentration en solution est supérieure à la solubilité : le système est hors équilibre thermodynamique mais la cinétique est supérieure à la solubilité : le système est hors équilibre thermodynamique mais la cinétique d'apparition des cristaux est lente.



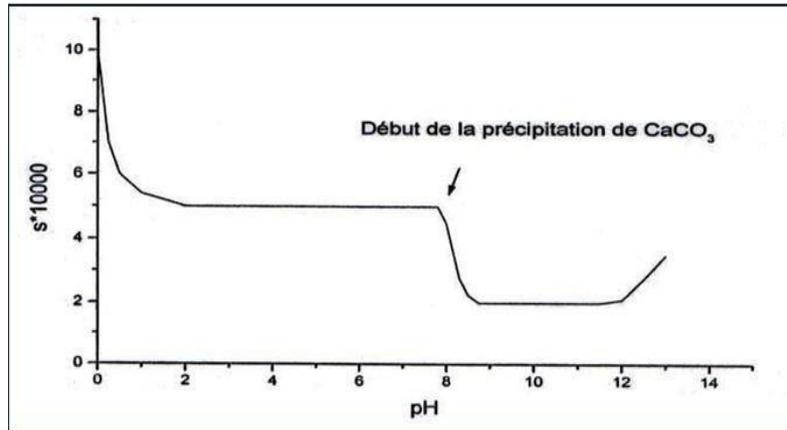
**Figure A.I.3 :** Diagramme général illustrant le concept de sursaturation [10].

#### A.I.5.1.1. Solubilité du carbonate de calcium dans l'eau [30-33]

Le calcium dans l'eau est sous la forme d'un cation (ion chargé positivement) :  $\text{Ca}^{2+}$ , comme d'autres cations tel que  $\text{K}^+$ , il peut se lier aux anions, notamment le bicarbonate pour former des sels (association d'anion(s) et de cation(s)). Ces sels sont plus ou moins solubles dans l'eau à des températures et à des pressions ordinaires.

La solubilité augmente avec la température, ce qui est normal, pourtant ceci pourrait sembler en contradiction avec le fait que l'entartrage est beaucoup plus important à chaud qu'à froid car contrairement aux autres sels, la solubilité du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue lorsque la température augmente (tableau A.I.1) du fait de dégagement de  $\text{CO}_2$  de l'eau (moins soluble à chaud).

La précipitation de  $\text{CaCO}_3$  peut intervenir sous l'action d'un phénomène local, tel que l'augmentation du pH, comme le montre la figure (A.I.4). Cette courbe montre que la solubilité du carbonate de calcium diminue jusqu'à  $\text{pH}=8,5$ .



**Figure A.I.4 :** Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH [34]

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



**Tableau A.I.1 :** Solubilité des différentes variétés anhydres du carbonate de calcium [33]

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

**Tableau A.I.2 :** Variation de la solubilité de la solubilité de  $\text{CO}_2$  dans l'eau en fonction de la température [24]

Temperature °C	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60
g $\text{CO}_2$ /100 g eau	0,3345	0,2774	0,2318	0,1970	0,1688	0,1449	0,1257	0,0973	0,0761	0,0576

### A.I.5.2. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est un composé ionique qui se précipite sous différentes formes cristallines qu'on peut subdiviser en deux groupes : les formes anhydres et les formes hydratées.

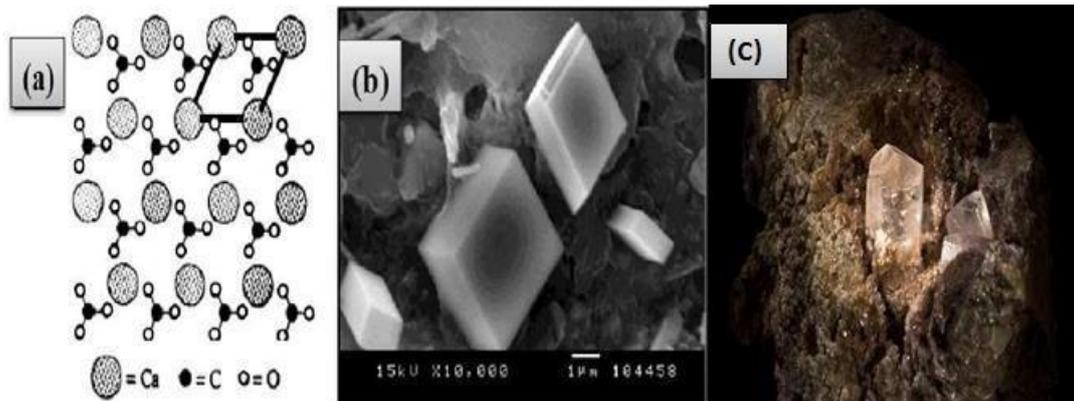
#### A.I.5.2.1. Formes anhydres [35]

Se distinguant par leur structure cristalline, ce sont des formes peu solubles et sont au nombre de trois : calcite, aragonite et vatérite.

- **Calcite [16,36-38]**

Cristallisant dans le système rhomboédrique, c'est une variété cristalline de carbonate de calcium la plus stable fréquemment observée dans la nature et la plus stable thermodynamiquement à température et pression ambiante. Elle précipite à froid et apparait pour des coefficients de sursaturation les plus faibles.

La calcite représente le constituant principal des roches carbonatées (calcaires, marbres). Les cristaux sont incolores ou blancs.



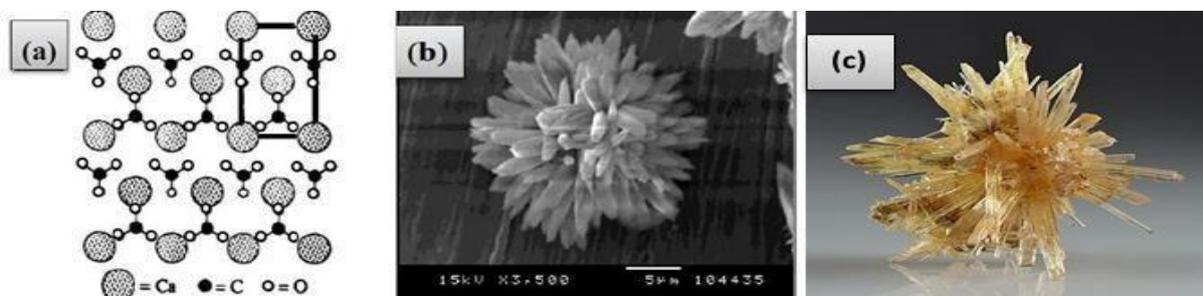
**Figure A.I.5 :** (a) : Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) [38], (b) : Photo MEB de la calcite [37], (c) : Calcite-bruniquet Tarn-rt-Garonne-(8x6(XX2.5) cm)[39]

- **Aragonite [16,40, 41]**

Cristallisant dans le système orthorhombique, c'est une variété métastable à la température ambiante. A des températures supérieures à 400 °C, l'aragonite se transforme en calcite.

Elle précipite à chaud avec une prédominance au-dessus de 60 °C, elle apparait pour des coefficients de sursaturation élevés, et en présence de magnésium à l'abri de l'air et par conséquent en l'absence de pression de CO<sub>2</sub>, la proportion d'aragonite croît régulièrement depuis la température ambiante jusqu'à 100 °C.

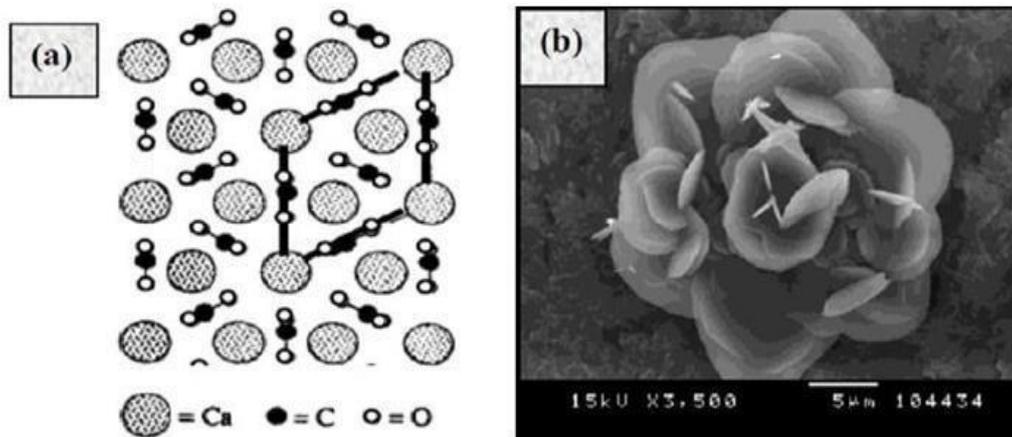
L'aragonite se présente sous forme d'aiguilles fines. L'unité du réseau de l'aragonite est un parallélépipède contenant quatre molécules de CaCO<sub>3</sub> par maille.



**Figure A.I.6 :** (a) : Projection de la structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) [38], (b) : Photo MEB de l'aragonite [37], (c) : Élixir minéral d'aragonite [42]

- **Vatérite [40, 43, 44]**

La vatérite cristallise dans le système hexagonal est beaucoup plus instable que les deux formes précédentes et évolue très facilement et très rapidement vers l'aragonite. A 400 °C, la vatérite se transforme en calcite. Elle est très instable au contact de l'eau à température ambiante. Elle est pratiquement inexistante à l'état naturel et n'est observable qu'à des températures basses.



**Figure A.I.7 :** (a) : Projection de la structure cristallographique de la vatérite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) [38], (b) : Photo MEB de la vatérite [37]



**Figure A.I.8 :** Les différentes formes de la vatérite [11]

#### A.I.5.2.2. Formes hydratées [8,45]

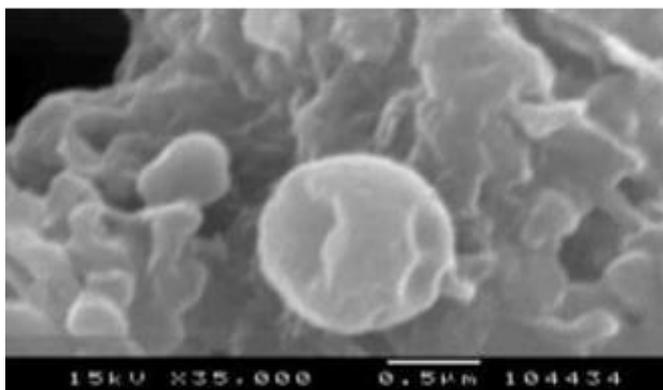
Les formes hydratées sont beaucoup moins étudiées, probablement à cause de leur faible stabilité dans les conditions ordinaires. Parmi les formes hydratées, on peut citer les carbonates de calcium monohydraté ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et hexahydraté ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), formes que l'on peut synthétiser au laboratoire et que l'on peut aussi rencontrer en milieu naturel.

- **Carbonate du calcium amorphe (CCA) [8, 37,46, 47]**

Le carbonate de calcium amorphe CCA se présente généralement sous forme colloïdale. C'est le seul polymorphe non cristallisé de  $\text{CaCO}_3$  ; il est isotrope à la lumière polarisée.

Le carbonate de calcium amorphe qui contient une molécule d'eau par molécule de  $\text{CaCO}_3$  est la forme la plus instable. Le CCA constitue un précurseur indispensable à la germination du  $\text{CaCO}_3$  dans les solutions calco-carbonique fortement sursaturées. Sa forme peut facilement être obtenue par

précipitation très rapide d'une solution de carbonate de calcium, c'est-à-dire par simple évaporation rapide à basse température, on obtient un précipité blanc gélatineux, très hydraté et instable qui évolue rapidement vers la calcite.



**Figure A.I.9 :** Carbonate de calcium amorphe(CAA),  $K_s=3.5 \times 10^{-7}$  à 30 °C[47]

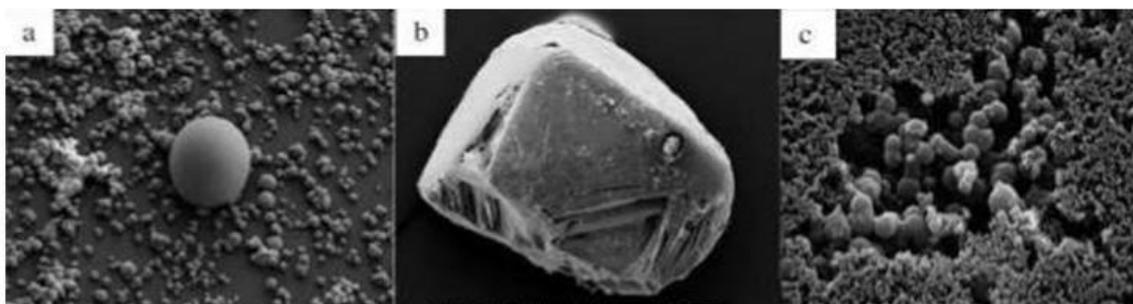
- **Carbonate de calcium monohydraté (CCM) [33,41]**

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

Le CCM est instable en l'absence d'un inhibiteur et se transforme facilement en forme anhydre.

- **Carbonate de calcium hexahydraté (CCH) [33,41]**

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



**Figure A.I.10 :** (a) : Photo MEB du carbonate de calcium amorphe, (b) : Photo MEB du carbonate de calcium monohydraté, (c) Photo MEB de carbonate de calcium hexahydraté [69]

### A.I.5.3. Phases de formation du carbonates de calcium [22, 48, 49]

L'eau naturelle peut devenir entartrant par déplacement de l'équilibre carbonique vers la formation de  $\text{CaCO}_3$  selon la réaction suivante :



La précipitation de  $\text{CaCO}_3$  ne peut avoir lieu que si un degré de sursaturation est atteint. Cette condition n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt.

L'expérience a montré qu'avec une valeur qui dépasse le produit de solubilité  $Ks'$  n'est pas suffisant pour la formation d'une phase solide (tartre). Le produit ionique  $(Ca^{2+}) \cdot (CO_3^{2-})$  est alors supérieure à  $Ks'$ , mais l'écart entre ces deux valeurs n'est pas suffisant pour provoquer l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calco-carbonique : c'est le phénomène de sursaturation.

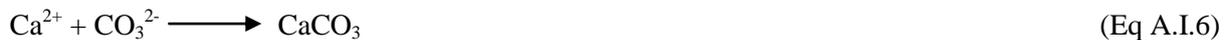
Selon Ghizellaoui et al [49], la précipitation de carbonate de calcium comporte deux étapes : la germination et la croissance cristalline.

#### A.I.5.3.1. Germination [8, 11, 32, 50]

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 métastabilité 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 «  $CaCO_3-CO_2-H_2O$  », 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 correspond à la formation d'une phase condensée au sein d'une eau initialement exempte de phase solide de carbonate de calcium. La germination est de ce fait, la formation de la première phase solide provenant de l'agglomération d'ions ou molécules libres dans une solution sursaturée, ayant tendance à croître plutôt que de se dissoudre, selon la réaction suivante :



Selon MULLIN cité dans [11], il existe deux types de germination : primaire et secondaire.

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

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

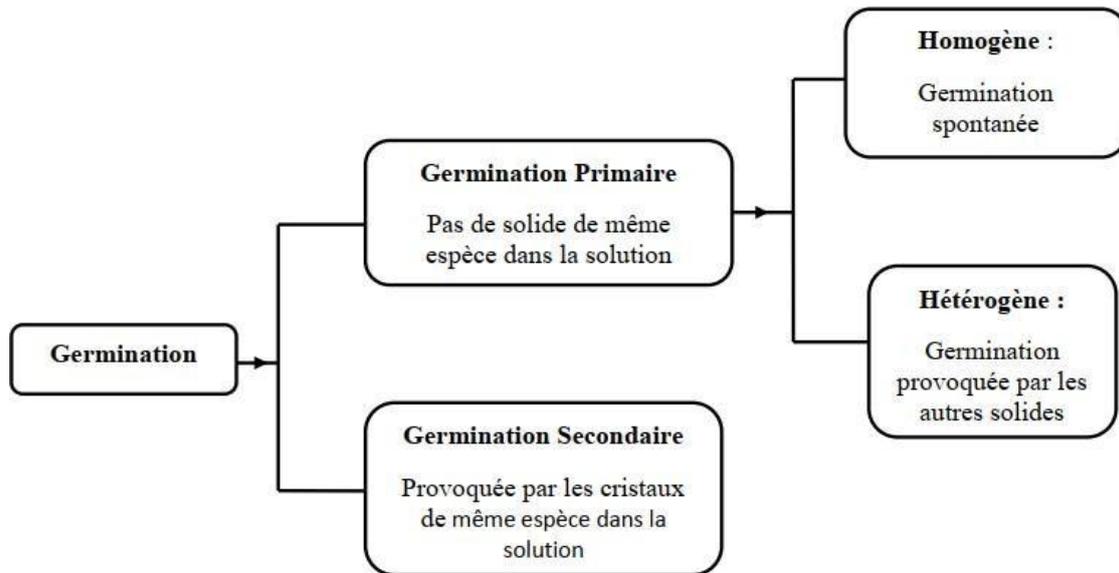


Figure A.I.11 : Concept de la germination [50]

#### A.I.5.3.1.1. Germination primaire

- **Germination homogène [16, 41, 50]**

Elle est dite homogène lorsqu'elle se produit au sein de la solution sursaturée si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique créent au même instant et au même endroit une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal.

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

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 (parfois de récipient, interface air/liquide). La germination homogène conduit à un tartre sous forme de boues facilement purgeables.

- **Germination hétérogène [11,24]**

Dans le cas où la germination s'effectue sur un corps étranger (métal, polymère) elle est dite hétérogène. Selon Roques [24], 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.

D'après KETRANE cité dans [11], une germination hétérogène est plus facile et plus rapide qu'une germination homogène, c'est le phénomène qui se passe lors de l'entartrage dans les installations.

#### A.I.5.3.1.2. Germination secondaire [50]

La germination secondaire se produit dans une solution possédant déjà des cristaux formés. La germination secondaire est un des mécanismes les plus importants de germes dans les conditions

normales de cristallisation industrielle en flux continu. Elle peut se produire lorsqu'il y a un ensemencement ou lorsqu'il y a un bris de grains des cristaux, au cours de l'agitation par exemple.

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.

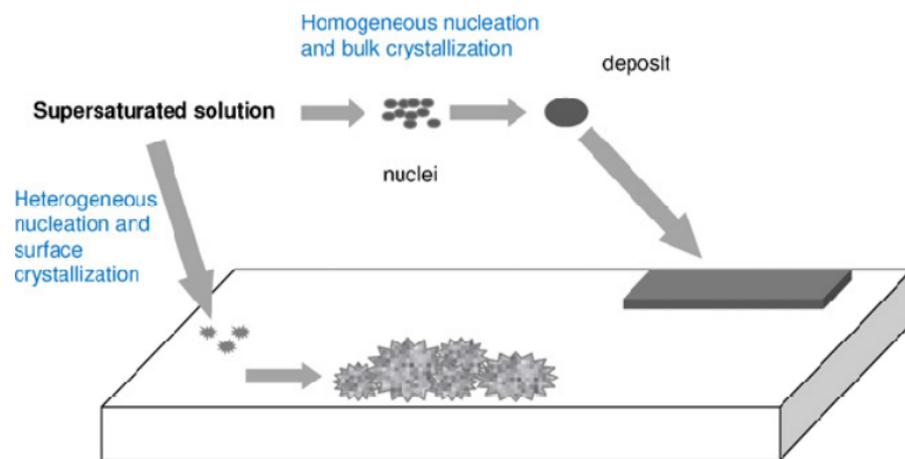


Figure A.I.12 : Illustration schématique des étapes de formation de tartre [52]

### A.I.5.3.2. Croissance cristalline [27,62]

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

Cette étape comprend deux processus : le transport diffusionnel à traversée de la couche limite, qui peut être modélisé par la loi de Fick et une cinétique de réaction de surface correspondant aux processus chimiques qui se déroulent au voisinage immédiat des faces cristallines (comme déshydratation des ions transportés avant inclusion dans le cristal et la déprotonation de  $\text{HCO}_3^-$ ).

### A.I.6. Paramètres influençant le phénomène d'entartrage [37, 61, 62]

Plusieurs paramètres peuvent accélérer ou retarder le phénomène d'entartrage. Ces paramètres sont les suivants :

#### A.I.6.1. Température [37, 61, 62]

La solubilité de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CO}_2$  diminuent lorsque la température augmente conduisant à des dépôts riches en carbonate de calcium et donc plus bloquant à hautes températures. 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).

HADFI et al [63], ont constaté que le temps de germination diminue fortement quand la température augmente. En effet, l'augmentation de l'entartrage avec la température est dûe à la diminution de la solubilité du dioxyde de carbone et à la variation des constantes des équilibres carbonique et calco-carbonique avec la température.

#### **A.I.6.2. pH [32, 63]**

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 cristalline augmentent avec le pH de la solution. L'alcalinisation d'une solution peut induire la formation de carbonate de calcium, alors que l'acidification peut entraîner la dissolution du  $CaCO_3$  solide.

L'analyse morphologique montre que le  $CaCO_3$  précipite sous la variété vaterite à plus de 90 % pour la solution à pH= 6. Plus le pH augmente, plus la fraction de calcite devient importante et devient majoritaire à pH=7,27.

#### **A.I.6.3. Pression [64]**

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.I.6.4. Substrat [32, 52]**

La nature du substrat a une grande influence sur la déposition du tartre, plusieurs études ont été réalisées sur ce sujet. Certains matériaux favorisent la germination, d'autre 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 forment 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).

Tlili cité dans [32], a étudié l'effet de la nature du substrat sur la cinétique de déposition du  $CaCO_3$ . Différent matériaux, tels que le PVC, polyamide, cuivre, aluminium, nickel, or, acier et verre ont été testé.

L'analyse MEB des plots montre effectivement que la paroi influe sur la morphologie du carbonate de calcium déposé. La calcite est la variété majoritaire déposée sur le PVC et sur l'acier à forte et à faible concentration en carbonate de calcium dans la solution. A une concentration de 40°f, sur les autres supports, cuivre, nickel, aluminium, verre et or la vaterite est la forme majoritairement précipitée, vers les faibles concentrations en  $CaCO_3$  en solution, sur ces même matériaux, le  $CaCO_3$  se précipite sous la forme calcite.

BEN AMOR et al [52], 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.I.6.5. Effet de la dureté de l'eau [13,30]**

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 hydrogencarbonates de l'eau. Le pourcentage de la surface recouverte par le tartre est très importante 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 vaterite est prépondérante lorsque ces teneurs sont faibles.

#### **A.I.6.6. Agitation [32]**

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.I.7. Composition chimique de l'eau [39]**

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.

##### **A.I.7.1. Influence des ions de $\text{Ca}^{2+}$ [30, 54]**

ROQUES [23] 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 vaterite, ont été observées.

##### **A.I.7.2. Influence des ions $\text{Mg}^{2+}$ [35]**

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  $\text{Mg}^{2+}$  favorise la précipitation sous forme d'aragonite et retarde la précipitation en allongeant le palier de germination. Si l'ion magnésium conduit aux résultats les plus spectaculaires, il n'est pas le seul ion à agir à la fois sur le temps de germination et sur la variété de  $\text{CaCO}_3$  cristallisé.

**A.I.7.3. Influence des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  [55, 56]**

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  $\text{SO}_4^{2-}$ , situé entre 5,2 et 10,4  $\text{mmol.L}^{-1}$ , observé en particulier à partir de la mesure du temps de germination. L'effet inhibiteur des sulfates sur le temps de germination de  $\text{CaCO}_3$  observé aux fortes concentrations en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  peut être attribué à l'intervention de ces ions dans le comportement des colloïdes de  $\text{CaCO}_3$ .

KETRANE [56], a montré qu'une inhibition totale du tartre quand les sulfates sont ajoutés à l'eau CCP à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  sous forme de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{MgSO}_4$ . Comme il a démontré que les contre ions,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  se semblent pas avoir d'effet sur le phénomène d'entartrage alors que l'action inhibitrice de  $\text{Mg}^{2+}$  a été mise en évidence.

**A.I.7.4. Influence des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  [49, 57, 59, 60]**

La présence dans l'eau d'ions de cuivre ou d'ions de zinc freine le dépôt de tartre qui reste en suspension dans l'eau. Meyer. H.J [59] a évalué l'effet de 34 additifs différents (organiques et inorganique) sur la seule vitesse de la formation de la calcite. Il montre qu'une concentration de  $6.10^{-8} \text{ M}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  réduit la vitesse de croissance de  $\text{CaCO}_3$  de 80%. Herzog et al [60], ont observé que l'ajout de faibles concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$ , diminue le taux de croissance de calcite, mais a peu d'effet sur la croissance de l'aragonite, comme des traces de  $\text{Fe}^{2+}$  inhibent la transformation de l'aragonite en calcite.

**A.I.7.5. Concentration en oxygène dissous [53]**

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



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

**Chapitre II :**  
**Méthodes**  
**d'évaluation du**  
**pouvoir entartrant**

## Chapitre II : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant

L'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez long pour se manifester [53]. 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].

Diverses méthodes d'études de l'entartrage ont été développées durant ces dernières années afin de permettre d'apprécier, à l'échelle du laboratoire et dans un temps assez court, le pouvoir entartrant d'une eau [62]. Les techniques pour étudier le phénomène de précipitation du carbonate de calcium sont nombreuses.

Ces techniques peuvent être classées en trois grandes familles à savoir les méthodes électrochimiques, les méthodes chimiques et les méthodes thermiques.

### A.II.1. Méthodes électrochimiques [35, 66,74]

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. La chronoampérométrie est la première technique électrochimique développée par Hui et Lédion [66]. Deux autres techniques sont développées par la suite : la chronoélectrogravimétrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

#### A.II.1.1. Voltampérométrie [67]

C'est une technique qui consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale 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.II.1.2. Chronoampérométrie (CA) [67, 68]

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

- **La réduction de l'oxygène dissous selon :**



- **La réduction de l'eau :**



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 la réduction de  $\text{O}_2$  traversant l'électrode. L'enregistrement du courant en fonction du temps constitue le chronoampérogramme

(Figure A.II.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.

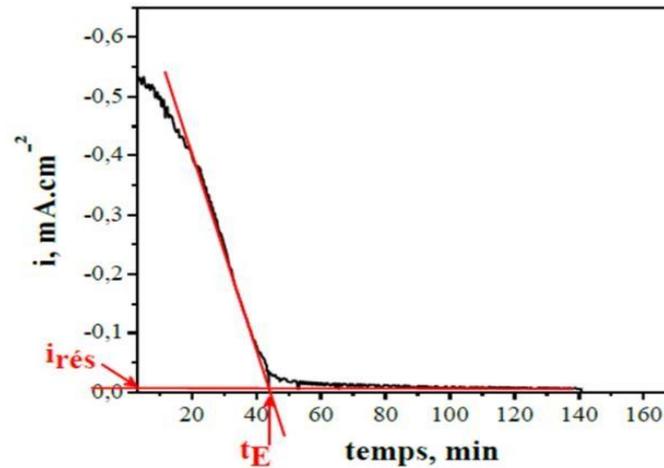


Figure A.II.1 : Courbe type de la chronoampérométrie (CA) [70]

### A.II.1.3. Chronoélectrogravimétrie (CEG) [43,69]

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

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 petits. Un montage expérimental est illustré dans la figure (A.II.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  $\Delta f$  est proportionnel à la masse de tartre déposée  $\Delta m$  à la surface de l'électrode selon :

$$\Delta f = -2fo2\Delta m/dvS \quad (\text{Eq A.II.2})$$

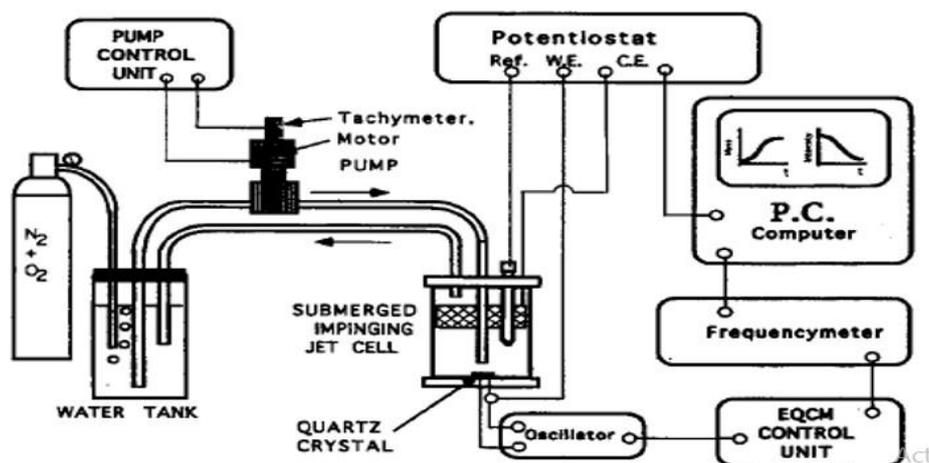
Où :

$f_0$  : la fréquence de résonance du quartz (KHz) ;

$d$  : la densité du quartz ( $\text{Kg/m}^3$ ) ;

$v$  : la vitesse des ondes ultrasonores dans le quartz (m/s) ;

$S$  : la surface active du quartz ( $\text{m}^2$ ).



**Figure A.II.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 [70]

#### A.II.1.4. Technique d'impédance électrochimique (SIE) [68]

C'est une technique qui avait surtout été utilisée jusqu'alors pour la caractérisation de l'interface entre une solution électrolytique et une surface métallique. Elle a été appliquée, depuis peu, à l'étude du phénomène d'entartrage car elle permet d'évaluer le caractère adhérent et la compacité d'un dépôt de tartre sur une électrode métallique.

Le principe de base repose sur l'application d'une perturbation du potentiel de polarisation d'amplitude suffisamment faible pour pouvoir considérer que le système électrochimique est linéaire tant du point de vue expérimentale que celui de la modélisation.

#### A.II.2. Méthodes thermiques [32]

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

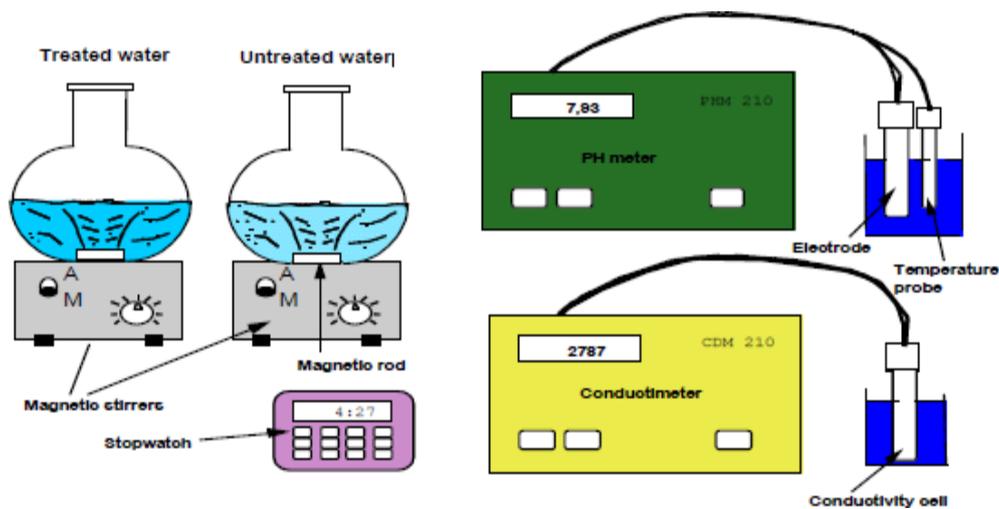
Dans la plupart des situations réelles, l'entartrage est provoqué par des effets thermiques et non électrochimiques : le chauffage de l'eau entraîne le dégagement du dioxyde de carbone dissous (sa solubilité diminue lorsque la température augmente), il en résulte une augmentation du pH et la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ .

#### A.II.3. Méthodes chimiques

##### A.II.3.1. Méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR) [41]

La méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (dite méthode PCR) (Lédion 1997) [41] 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 refroidissements. 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 de PCR des autres méthodes. 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 mesure de pH et de résistivité s'effectuaient manuellement (Lédion 1997, Hui 2005, Gauthier 2012) [41]. Le montage associé est présenté dans la figure (A.II.3).



**Figure A.II.3 :** Montage expérimental de la méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR) [43]

### A.II.3.2. Méthode d'entartrage sur polymère [43, 71]

En suivant la même procédure de dégazage du  $\text{CO}_2$ , cette méthode de gravimétrie appelée « test de mise à l'échelle des polymères ». Elle se base sur le fait de piéger les noyaux de  $\text{CaCO}_3$  de manière électrostatique par une paroi isolante en polyéthylène. L'échantillon (tube en polyéthylène) est immergé dans un bécher en acier inoxydable austénitique (acier caractérisé par une structure cubique à face centrée) contenant l'eau d'essai qui est dégagé par agitation magnétique. L'échantillon d'essai et de référence sont nettoyés avant utilisation puis pesés sur une balance d'une précision d'un dixième de milligramme. Après essai, les échantillons sont retirés des couvercles des béchers, séchés puis stabilisés dans la salle de la balance puis pesés.

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

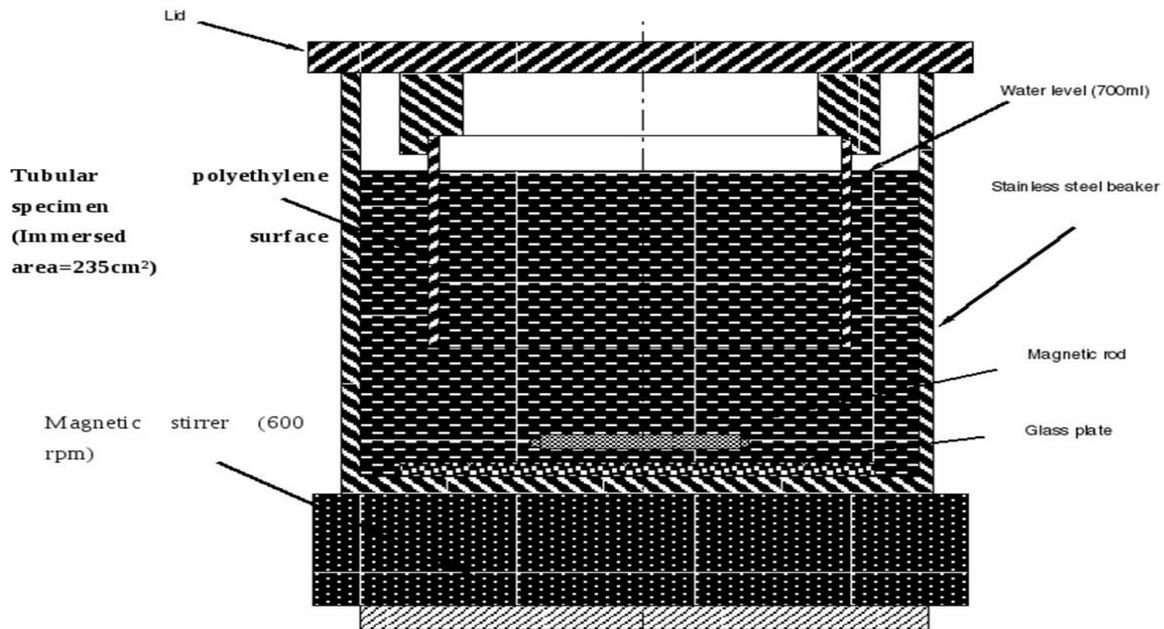


Figure A.II.4 : Montage expérimental du test des polymères [73]

### A.II.3.3. Méthode d'évaporation [67, 69, 45]

Cette méthode a été élaborée au laboratoire de chimie des Eaux de Besançon (PERNOT et al. (1996), FERREUX et al. (1994), FERREUX (1992)) [45]. Elle est basée sur l'évaluation du nombre de cristaux ( $N$ ), présents dans des échantillons d'eau sursaturée. Après concentration dans un évaporateur rotatif à une pression de vide de 25 mbar, l'eau est recueillie dans un récipient en verre fermé et placé dans un four à une température de 20 °C pendant une période de 24 heures, puis filtrée.

Deux types d'analyses différents sont successivement réalisés :

- Une analyse chimique pour déterminer la masse précipitée de  $\text{CaCO}_3$  ;
- Une analyse morphologique pour définir les caractéristiques moyennes des cristaux (diamètre, forme et longueur).

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

$$N = \frac{M}{4\pi r^3 \rho Q a / 3} \quad (\text{Eq A.II.3})$$

$N$  : le nombre de cristaux présents par mole de  $\text{Ca}^{2+}$  ;

$M$  : la masse du précipité (g) ;

$Qa$  : la quantité de  $\text{CaCO}_3$  contenue dans l'échantillon avant concentration ;

$r$  : le rayon moyen des particules (cm) ;

$\rho$  : la masse volumique de la variété cristalline présente dans l'échantillon ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

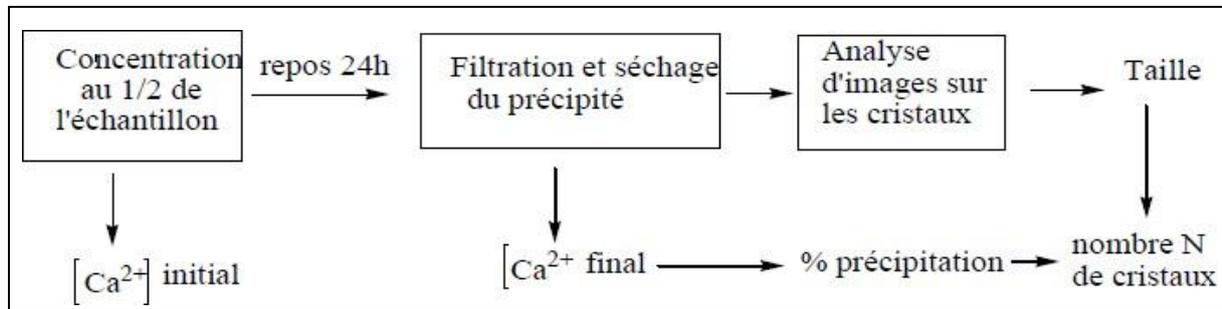
Lorsque les échantillons d'eau traitée et non traitée sont comparés. Le test indique si le dispositif a entraîné ou non une modification de la cristallogénèse du  $\text{CaCO}_3$  quantitativement, l'effet du dispositif est déterminé comme suit :

$$E = \left[ \left( \frac{N_t}{N_n} \right) - 1 \right] \times 100 \quad (\text{Eq A.II.4})$$

Où :

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

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



**Figure A.II.5 :** Test de potentialité à l'entartrage [53]

#### A.II.3.4. Technique de la double décomposition [43]

Cette méthode repose sur l'évolution spontanée d'une solution sursaturée par double décomposition. Pour cela une solution de  $\text{CaCl}_2$  est mélangée à une solution de  $\text{NaCO}_3$  (ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaHCO}_3$ ), on obtient une solution composée d'ions de calcium, bicarbonate mais aussi sodium et chlore en teneurs très élevée. Elle peut renseigner sur le mécanisme de croissance du carbonate de calcium ainsi que sur l'influence des additifs sur ce dernier.

#### A.II.3.5. Test continu sur tube [41, 69, 72]

Pour simuler une véritable procédure d'entartrage dans les circuits d'eau chaude, Lédion et al [82], ont conçu un système d'essai appelé « banc d'essai continu » qui est schématisé sur la figure (A.II.6). 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 est contrôlée par un bain thermostaté et le débit de sortie est maintenu à environ  $35 \text{ L.h}^{-1}$ . pour chaque série d'échantillon, 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 sont ensuite rincés à l'eau déminéralisée et séchés au four pendant 20 minutes à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . La pesée est effectuée après que les tubes se soient refroidis à la température de la salle d'équilibre. Les désavantages de ce test sont liés à la durée longue de l'expérience (8 h/jour, pendant plusieurs semaines) et le grand volume d'eau utilisé ( $35\text{L.h}^{-1}$ ).

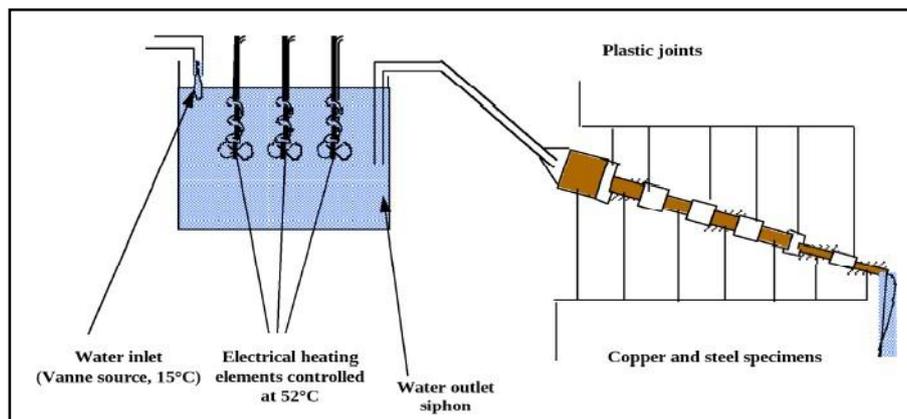


Figure A.II.6 : Principe de l'essai continu sur tube [69]

### A.II.3.6. Méthode du pH critique [32]

Cette méthode consiste à accroître le taux de sursaturation de l'eau à étudier par addition d'ions hydroxydes (sous forme de NaOH), jusqu'à l'obtention de la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ .

L'augmentation du taux de sursaturation de l'eau par neutralisation des ions hydrogénocarbonates entraîne la germination du carbonate de calcium puis sa précipitation.

Le pH maximal est appelé pH critique et l'augmentation du pH concerne l'ensemble de la solution, de sorte que la germination a lieu en phase homogène. C'est une différence fondamentale par rapport aux méthodes électrochimiques d'évaluation du pouvoir entartrant où l'augmentation du pH est localisée dans la couche de diffusion de l'électrode (germination hétérogène).

Les réactions qui englobent la formation du tartre par cette méthode sont :

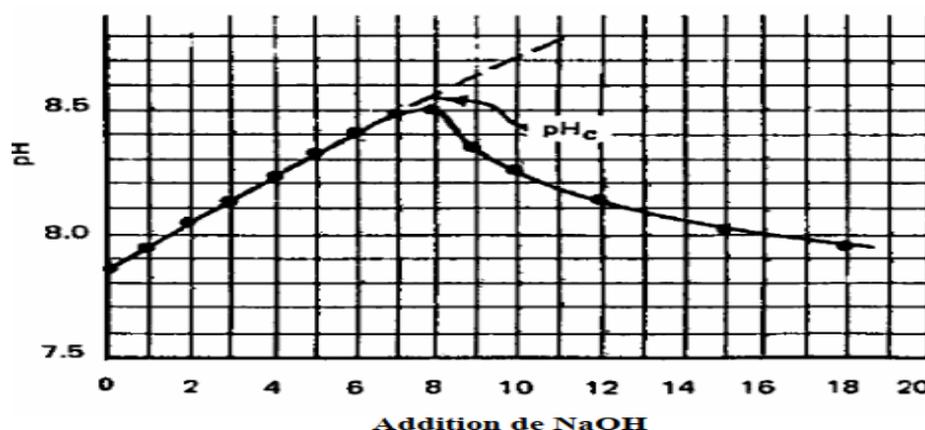
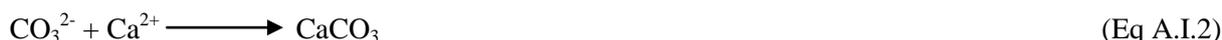


Figure A.II.7 : Variation du pH en fonction de l'addition de NaOH [34]

### A.II.3.7. Méthode LCGE [11, 32]

Cette technique a été proposée par ROQUES (1964). Elle a été développée par ROQUES, (1990), puis elle a fait l'objet de divers compléments portant sur l'adjonction de techniques d'analyse récentes

(DEDIEU et al. (1994) et HORT et al. (1995)) [11]. La méthode de dégazage est abrégée par le nom du laboratoire qui a développé le montage de cette méthode LCGE (laboratoire de Chimie de Génie de l'Environnement). La méthode LCGE a permis de classer les eaux d'alimentation domestique et industrielle en fonction de leur pouvoir entartrant et d'évaluer le risque d'entartrage pour chacune d'elles en présence d'inhibiteurs d'entartrage.

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, autrement dit séparation de la phase de germination de la croissance cristalline comme le montre la réaction suivante :



### A.II.3.7.1. Principe de la méthode du dégazage contrôlé [7, 45]

Son principe consiste à faire passer en solution par barbotage du  $\text{CO}_2$ , une quantité connue de  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau distillée. Un litre de la solution à étudier est introduit dans une cellule immergée dans un bain thermostaté, la cellule est munie à la partie basse d'une arrivée de gaz et d'un fond perforé qui assure la dispersion uniforme du gaz dans la cellule, de façon à contrôler parfaitement les variations de concentrations en  $\text{CO}_2$  dissous qui constituent la cause principale de l'entartrage. La précipitation du carbonate de calcium est provoquée par dégazage (l'équilibre calco-carbonique se déplace vers le sens de la formation du tartre) de l'eau à étudier selon l'équation (Eq A.II.8).

Le suivi de l'évolution de pH et de la concentration en calcium (TCa) au cours du temps permet la description de la cinétique de précipitation du  $\text{CaCO}_3$ . Lorsque la précipitation s'amorce, on observe la chute du pH (pH de germination) qui correspond au temps de germination (tg). Cette description est possible grâce à un programme informatique destiné à effectuer divers calculs à partir des données expérimentales (t, pH, TCa) en tenant compte de la variation de la force ionique du milieu au cours de la précipitation (HORT et al. (1995)) [45]. Cette technique permet de séparer nettement la phase de germination de la phase de croissance cristalline. Le temps de germination ainsi mis en évidence est un temps de germination défini par rapport aux techniques utilisées pour suivre l'évolution de la solution tels que le dosage du calcium par l'EDTA et la mesure du pH.

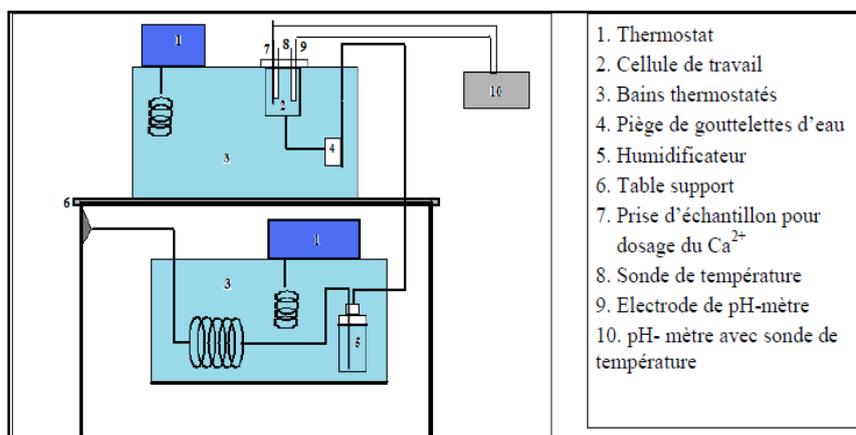


Figure A.II.8 : Schéma du montage de la méthode LCGE [45]

**Chapitre III :**  
**Equilibre calco-**  
**carbonique**

### Chapitre III : Equilibre calco-carbonique

L'étude de ces caractéristiques physico-chimiques deux eaux naturelles, ainsi que leurs actions sur le milieu environnant, sont souvent traitées comme des cas particuliers à cause de la complicité des relations entre les ions présents, parmi les espèces chimiques dans l'eau nous citons :

- Les éléments fondamentaux :  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  ce sont des éléments qui ont la possibilité de réagir entre eux dans le système calco-carbonique [11].
- Les éléments caractéristiques :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,... pour les cations,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , pour les anions. Ces ions interviennent que par leurs actions sur la force ionique de la solution [11,24].
- Les matières organiques : acide humiques, matières organiques en suspension,... [33].

Ces équilibres sont instables en raison des variations de température et de teneurs en gaz dissous (évaporation ou dissolution), ce qui amène de nouvelles réactions et conséquences sur le milieu en contact avec l'eau. En particulier, les problèmes de traitement d'incrustation ou de corrosion sont générés par les variations d'équilibres physico-chimiques et posent des problèmes techniques pour le captage, l'adduction et la distribution des eaux.

L'étude de ces problèmes nous amène presque toujours à ce que l'on peut appeler les « équilibres calco-carboniques » [75].

Le processus d'entartrage s'effectue selon la réaction suivante :

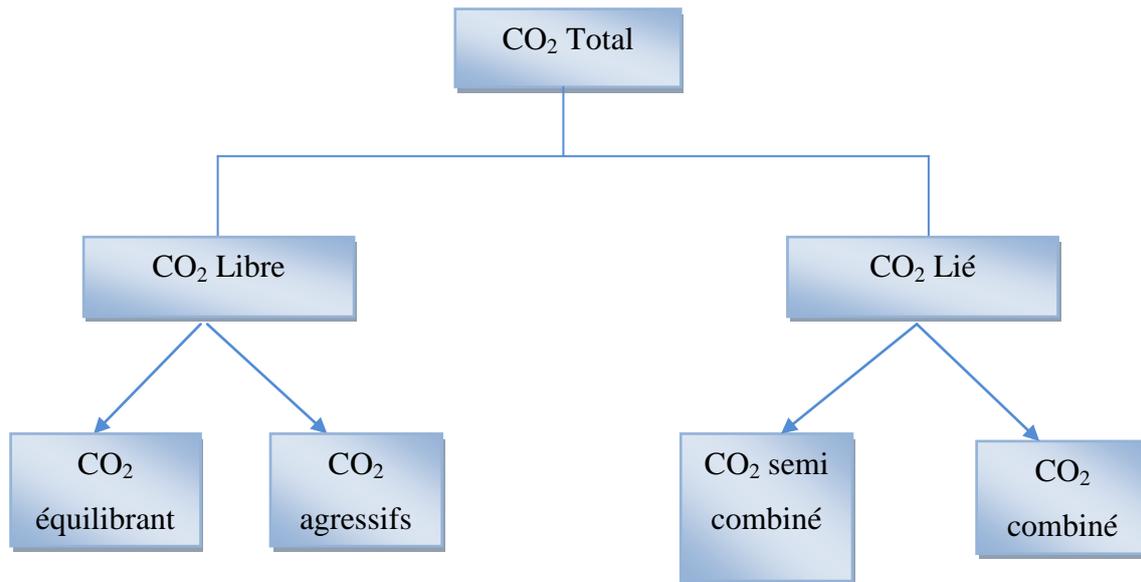


#### A.III.1. Distribution de $\text{CO}_2$ dans l'eau [31, 74,76]

Le  $\text{CO}_2$ , en présence d'une phase gazeuse (atmosphère ou rhizosphère), peut se dissoudre dans l'eau. Après hydratation et ionisation, le  $\text{CO}_2$  donne lieu à un produit acide qui permet l'attaque du  $\text{CaCO}_3$  présent dans toutes les roches sédimentaires. Celui-ci se dissout et passe en solution sous forme d'hydrogénocarbonates beaucoup plus soluble que le carbonate. Cette transformation, qui correspond au sens (1) de la réaction (Eq A.III.1), et celle qui correspond au processus de solubilisation des roches sédimentaires dans le sol quand l'eau est au contact de la rhizosphère riche en  $\text{CO}_2$ . Si par la suite cette eau perd du  $\text{CO}_2$ , par dégazage et/ou échauffement, la réaction peut être déplacée dans le sens (2) et donner lieu à une précipitation de  $\text{CaCO}_3$  qui, s'il adhère aux parois, va constituer le tartre. Dans le cas des eaux douces superficielles, le carbonate de calcium sera toujours le constituant majeur du tartre déposé.

Le dioxyde de carbone occupe une position centrale dans le cycle géochimique. Il joue un rôle primordial dans la biosphère et dans de nombreux processus géochimiques de dissolution de roches et de formation de minéraux.

Le  $\text{CO}_2$  se trouve sous différentes formes, illustrées par le diagramme suivant :



**Figure A.III.1 :** Représentation schématique de l'appellation traditionnelle des différents groupes contenant un atome de carbone [24]

- **CO<sub>2</sub> total :** représente la somme des espèces carbonatées : CO<sub>2</sub> dissous moléculaire, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ;
- **CO<sub>2</sub> libre :** correspond au CO<sub>2</sub> dissous dans la phase liquide soit (CO<sub>2</sub>) ;
- **CO<sub>2</sub> lié :** correspond à [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] ;
- **CO<sub>2</sub> équilibrant :** est la fraction de CO<sub>2</sub> dissous juste nécessaire pour qu'il n'y ait ni dissolution ni précipitation de carbonate de calcium (équilibre) ;
- **CO<sub>2</sub> libre agressif :** est la fraction de CO<sub>2</sub> dissous présente dans l'eau en excès par rapport au CO<sub>2</sub> équilibrant et qui confère à l'eau son caractère agressif (risque de corrosion).

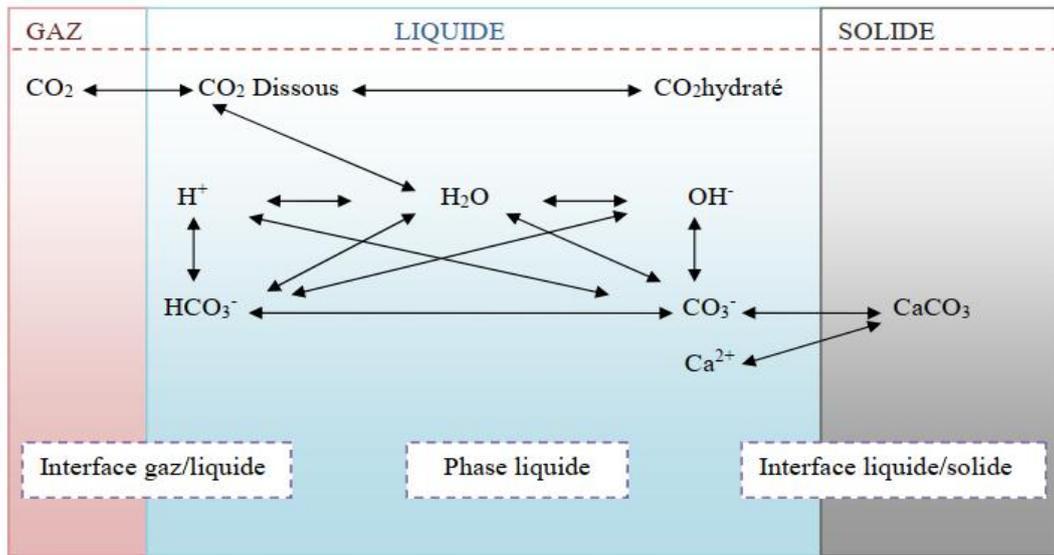
### A.III.2. Système calco-carbonique [77-80]

L'échange de CO<sub>2</sub> entre la phase liquide et la phase gazeuse est le principal moteur de tout entartrage. La condition pour pouvoir décrire correctement les équilibres et les cinétiques d'évolution de ce système c'est de la considérer comme un système polyphasique faisant intervenir trois phases simultanément en présence :

- Une phase gazeuse constituant l'issue principal de CO<sub>2</sub> ;
- Une phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques ;
- Une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation lorsque les eaux conduisent à l'entartrage.

L'existence simultanée de trois phases implique l'existence de deux interfaces (Figure A.III.2) où se situent les résistances de transfert principales conditionnant les cinétiques limitantes et la vitesse d'évolution globale du système. La recherche des conditions d'équilibre thermodynamique du système

$\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  est un problème classique mettant en considération 7 inconnues indépendantes, qui vont être présentées par la suite avec leurs relations d'équilibre.



**Figure A.III.2 :** Schéma de l'équilibre tri-phasique [81]

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



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

$$K_s' = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{Eq A.III.3})$$

Cette constante d'équilibre ( $K_s'$ ) dépend de la température, de la force ionique de la solution, ainsi que de la variété cristallographique. Si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium on définit un coefficient  $\Omega$  de sursaturation :

$$\Omega K_s' = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{Eq A.III.4})$$

$[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  sont les concentrations respectives des espèces  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Lorsque :

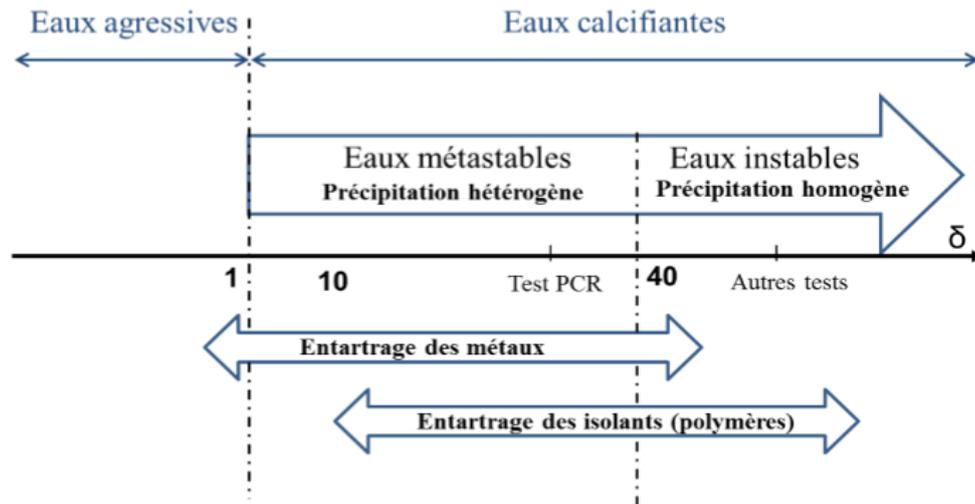
$\Omega = 1$  : l'eau est à l'équilibre calco-carbonique ;

$\Omega < 1$  : l'eau peut dissoudre du carbonates de calcium, elle est dite « agressive » ;

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

Des considérations thermodynamiques, ainsi que l'expérience, montrent qu'il ne suffit pas que  $\Omega$  soit supérieur à 1 pour qu'une germination décelable apparaisse. Pour qu'une germination massive et irréversible, conduisant à la précipitation, se produise il est nécessaire que  $\Omega$  atteigne une valeur de l'ordre de 40. Au-delà de cette valeur la précipitation dans l'eau est quasi certaine, mais entre 1 et 40.

Une germination reste possible et ceci avec une probabilité d'autant plus grande que  $\Omega$  s'approche de la valeur 40. Autrement dit, une eau où  $\Omega > 1$  est une eau totalement instable, il y a précipitation spontanée du carbonate de calcium alors que lorsque  $1 < \Omega < 40$  l'eau est simplement métastable. Ainsi, toute eau sursaturée vis-à-vis de l'équilibre calco-carbonique et comportant une germination de  $\text{CaCO}_3$  ne va pas être obligatoirement entartrante. C'est pourquoi on qualifiera cette eau de « calcifiante » (Figure A.III.3). L'eau est dite « incrustante » lorsque le dépôt de  $\text{CaCO}_3$  adhère fortement aux parois.



**Figure A.III.3 :** Nature des eaux en fonction de  $\Omega$  et domaine thermodynamiques des entartrages [81]

### A.III.3. Interfaces

#### A.III.3.1. Interface gaz/liquide [35,76]

C'est l'équilibre d'adsorption-désorption de  $\text{CO}_2$  décrit par la loi d'Henry suivant cette relation d'équilibre.

$$P_{\text{CO}_2} = H (\text{CO}_2) \quad (\text{Eq A.III.5})$$

Avec :

$H$  : coefficient d'Henry ( $\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

$P_{\text{CO}_2}$  : pression de  $\text{CO}_2$  (atm);

$(\text{CO}_2)$  : activité du  $\text{CO}_2$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

Pour les eaux naturelles, les pressions partielles de  $\text{CO}_2$  varient de  $3 \cdot 10^{-4}$  atm ( $P_{\text{CO}_2}$  atmosphérique), valeur avec laquelle se trouvent en équilibre toutes les eaux douces de surfaces, à des valeurs plus élevées correspondant à la  $P_{\text{CO}_2}$  d'eau profonde et à la  $P_{\text{CO}_2}$  rhizosphère pour les eaux de nappes ou de circulation souterraine ( $P_{\text{CO}_2} \cong 10^{-1}$  atm).

#### A.III.3.2. Phase liquide [8, 24, 35, 53, 82]

Les équilibres ioniques en solution se développent au sein de la phase liquide par :

- La dissolution et l'hydratation du  $\text{CO}_2$  :

L'acide carbonique  $H_2CO_3$  est formé par la dissolution du  $CO_2$  de l'atmosphère dans l'eau par les deux réactions d'équilibres suivantes :



En effet, le degré d'hydratation du  $CO_2$  n'est pas connu. L'acide carbonique, sous la forme  $H_2CO_3$ , n'a jamais été isolé en solution aqueuse à température ambiante.

- L'acide carbonique est ensuite dissocié en deux étapes :



La loi d'action de masse permet de relier entre elles les activités des différents ions impliqués dans chaque réaction d'équilibre selon les expressions :

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \quad (\text{Eq A.III.10})$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (\text{Eq A.III.11})$$

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

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

$$K_e = [OH^-][H^+] \quad (\text{Eq A.III.12})$$

$K_e$  = constant d'ionisation de l'eau

Les concentrations ioniques doivent certainement être respectées tandis que la condition de neutralité électrique de la solution est exprimée par la relation suivante :

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (\text{Eq A.III.13})$$

Où :

$[Ca^{2+}]$ ,  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[CO_3^{2-}]$  et  $[HCO_3^-]$  sont les concentrations respectives des espèces  $Ca^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$  et  $HCO_3^-$ .

La répartition des espèces chimiques en fonction du pH :

A partir des équations précédentes on obtient :

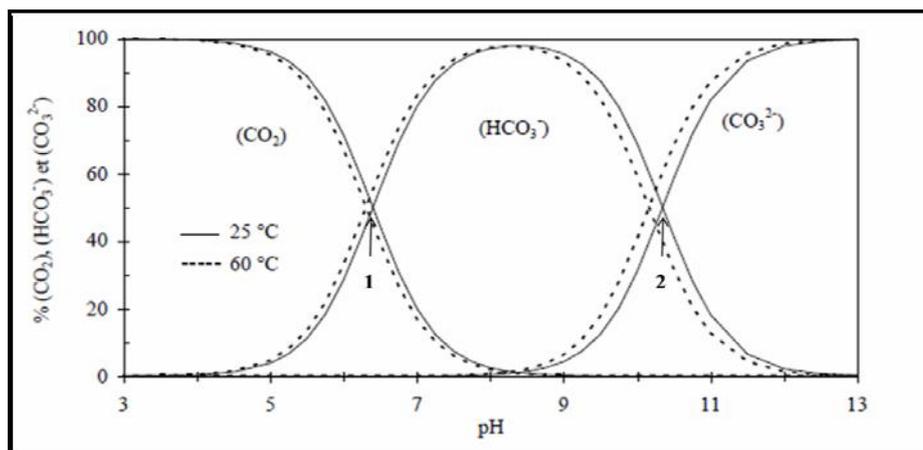
$$[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-]10^{pH-pK_1} = [CO_2]10^{2pH-pK_1-pK_2} \quad (\text{Eq A.III.14})$$

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

$$(CO_2)\% = \frac{100}{1+10^{pH-pK_1}+10^{2pH-pK_1-pK_2}} \quad (\text{Eq A.III.15})$$

$$(HCO_3^-)\% = \frac{100 \cdot 10^{pH-pK_1}}{1+10^{pH-pK_1}+10^{2pH-pK_1-pK_2}} \quad (\text{Eq A.III.16})$$

$$(CO_3^{2-})\% = \frac{100 \cdot 10^{pH-pK_1-pK_2}}{1+10^{pH-pK_1}+10^{2pH-pK_1-pK_2}} \quad (\text{Eq A.III.17})$$



**Figure A.III.4 :** Variation des pourcentages en activités des trois formes carbonées en fonction du pH pour différentes températures [24]

- A  $\text{pH} = ((K_1 + K_2)/2)$  : la solution peut être assimilée à une solution d'hydrogencarbonates ;
- A  $\text{pH} = K_1$  : la solution comporte 50% de  $\text{CO}_2$  dissous et 50% d'ion  $\text{HCO}_3^-$  ;
- A  $\text{pH} = K_2$  : la solution comporte 50% d'ion  $\text{HCO}_3^-$  et 50% d'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  ;
- A  $\text{pH} < 5$  : la solution contient essentiellement du  $\text{CO}_2$  dissous.

### A.III.3.3. Interface solide/liquide [35, 53]

Les équilibres qui vont s'établir peuvent s'exprimer par le produit de solubilité du composé solide le moins soluble qui peut se former en combinant entre eux les anions et les cations présents.

L'ion calcium est susceptible de réagir avec les anions présents en solution : l'ion hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ), l'ion hydrogencarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) ou l'ion carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) pour donner à l'interface liquide/solide l'un des trois précipités correspondants.

Les trois produits de solubilité seront notés par définition :

$$(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{OH}^-) = P \quad (\text{Eq A.III.18})$$

$$(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{HCO}_3^-) = B \quad (\text{Eq A.III.19})$$

$$(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) = \pi \quad (\text{Eq A.III.20})$$

Le composé dont le produit de solubilité est le plus faible dans les conditions de travail utilisées imposera la limite de solubilité réagissant l'équilibre du système triphasé. A priori le carbonate de calcium est le moins soluble parmi les sels carbonatés, il déterminera donc les conditions de précipitation. Par conséquent, son produit de solubilité sera tenu en compte.

$$K_S = (\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) \quad (\text{Eq A.III.21})$$

Le carbonate de calcium est le seul composé que l'on pourra rencontrer dans les eaux naturelles.

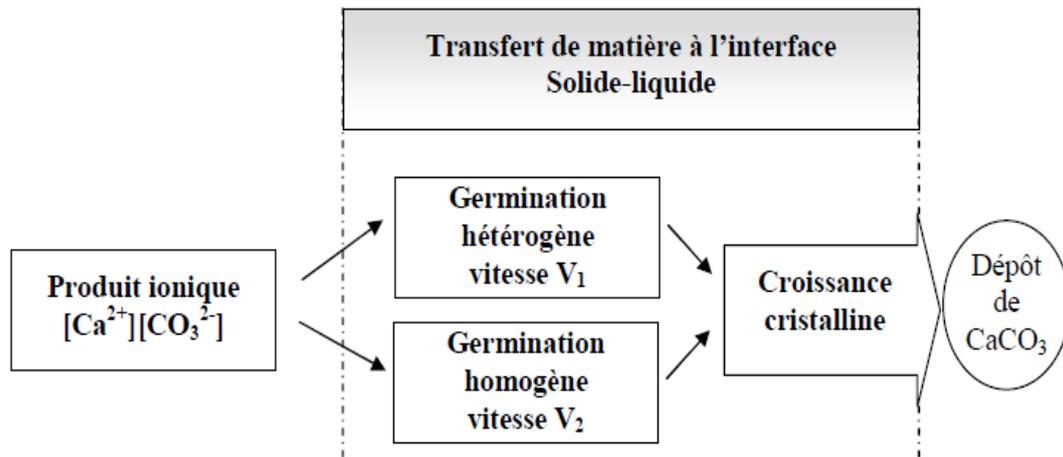


Figure A.III.5 : Transfert de matière à l'interface solide/liquide [83]

#### A.III.4. Rupture des équilibres calco-carboniques [35]

La rupture de ces équilibres peut résulter :

- D'un échange de CO<sub>2</sub> entre la phase gazeuse au contact de laquelle cette eau est manipulée ;
- D'un changement de température (échauffement) modifiant la valeur des constantes d'équilibre et des solubilités de différentes variétés de CaCO<sub>3</sub> ;
- D'une vaporisation partielle de la phase liquide ;
- L'association de plusieurs de ces causes.

# **Chapitre IV :**

## **Inhibition de l'entartrage**

## Chapitre IV : Inhibition de l'entartrage

L'entartrage se définit comme un dépôt cristallin dont l'apparition est gênante lorsque les cristaux formés adhèrent aux parois. Depuis longtemps des méthodes de prévention ont été recherchées soit en agissant sur les causes soit sur les conséquences [76] :

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

### A.IV.1. Traitements antitartres

La prévention de l'entartrage peut être envisagée en s'appuyant sur plusieurs procédés. On distingue les procédés physiques et les procédés chimiques.

#### A.IV.1.1. Procédés physiques [80]

Les procédés physiques mettent en jeu une grandeur physique telle que : électrique, magnétique, électromagnétique. Les procédés physiques ont l'avantage de ne pas modifier ni la composition chimique de l'eau, ni ses propriétés, physico-chimique (pH, résistivité, dureté...) ni ses critères de potabilité. Ils n'ont à priori aucune influence sur l'environnement, sont en général relativement peu onéreux sauf éventuellement au niveau des investissements et peu consommateurs d'énergie.

##### A.IV.1.1.1. Traitement magnétique [34, 84, 85]

L'eau est acheminée de façon perpendiculaire à un champ magnétique par des aimants ceci va altérer la formation des cristaux de carbonate de calcium qui va conduire à la 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.IV.1.1.2. Traitement électromagnétique [86]

Ce procédé consiste à envoyer des ondes électromagnétiques de moyenne fréquence (quelque KHz) dans une antenne en cuivre bobiné à spires jointives sur une canalisation transportant l'eau à traiter. Ces ondes électromagnétiques empêchent ainsi la formation de dépôt de tartre sur les canalisations. L'avantage de ce procédé est son fonctionnement peu coûteux une fois l'investissement est réalisé.

##### A.IV.1.1.3. Traitement ultrasonique [72]

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 ces types de matériels leur confère une réputation ambiguë.

#### A.IV.1.1.4. Traitement par micro-électrolyse [72]

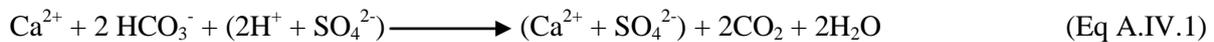
L'eau à traiter passe à travers une cuve en acier inoxydable fonctionnant en cathode et traversée par une anode en titane. On applique aux bornes de cette cellule d'électrolyse une tension électrique.

#### A.IV.1.2. Procédés chimiques

Les procédés chimiques sont couramment employés. La précipitation de carbonate de calcium peut être empêchée de quatre manières : vaccination acide, décarbonatation à la chaux, séquestration et adoucissement.

##### A.IV.1.2.1. Vaccination acide [33, 80,87]

La vaccination acide diminue la valeur du coefficient de sursaturation  $\Omega$  de l'équilibre calco-carbonique principalement en abaissant le pH et le titre alcalimétrique complet (TAC). Elle consiste à transformer l'hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone. Cela en ajoutant un acide fort à l'eau que l'on souhaite traiter, généralement de l'acide sulfurique. Quand l'acide sulfurique est ajouté, l'équilibre  $HCO_3^-/CO_2$  est déplacé vers la formation du  $CO_2$  selon la réaction suivante :



Le risqué 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.

##### A.IV.1.2.2. Décarbonatation [72, 88]

La chaux  $Ca(OH)_2$  est le réactif alcalin le plus utilisé et cela pour des raisons économiques. Le carbonate de calcium peut être précipité soit par la réduction de la dureté carbonatée ici on parle de décarbonatation à la chaux ou par réduction des deux duretés carbonatées et non carbonatées, ici on utilise la décarbonatation avec chaux et soude.

Les réactions suivantes sont causées par la décarbonatation :

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



- Le carbonate de calcium est précipité comme suit :



##### A.IV.1.2.3. Séquestration [72, 89, 90]

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

Cette méthode a été élaborée par Dominguez [90] basée sur la formation de molécules avec des cations métalliques ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ...etc.) mais aussi  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  leurs stabilité vient de l'effet chélate et ainsi elle empêche la précipitation du carbonate de calcium. La famille des acides polyaminocarboxyliques contient la quasi-totalité des complexants tels que : l'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA), l'acide nitriotriacétique (NTA). Ce type de traitement est rarement utilisé pour

des raisons économiques car la complexation demande de grandes quantités mais aussi par le fait de sa toxicité vis-à-vis de l'environnement.

#### **A.IV.1.2.4. Adoucissement [5]**

C'est un procédé d'échange d'ions. Les résines d'échange d'ions sont des substances qui se présentent sous l'aspect de très fines billes dont la constitution chimique est un polymère possédant de très nombreuses ramifications ou des terminaisons radicalaires.

Il s'agit de groupements acides ou basiques, ceux-ci vont pouvoir permuter des ions positifs ou négatifs avec le liquide dans lequel ils sont immergés. Un échangeur de cations est assimilable à un acide de la forme R-H et un échangeur d'anions à une base de la forme R-OH.

#### **A.IV.2. Inhibiteurs d'entartrage [53, 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 efficaces. Le choix d'un inhibiteur doit reposer sur un certain nombre de critères : 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 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.

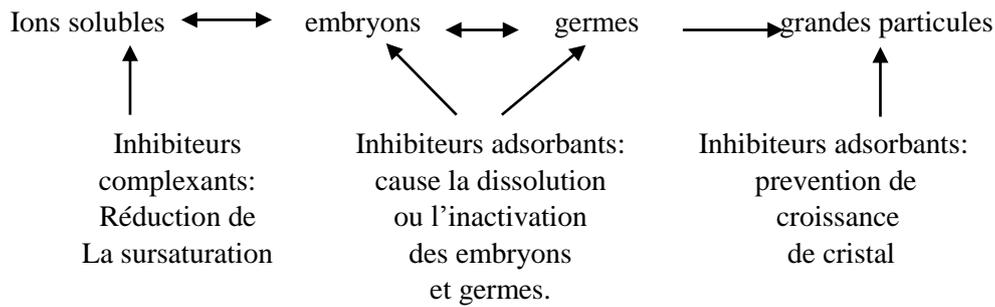
#### **A.IV.3. Mécanisme d'inhibition de tartre [5, 83, 93, 94]**

L'inhibition d'entartrage peut se faire dans n'importe quelle étape de formation de dépôt soit par complexation dans le cas de sursaturation pour former des boues qui seront éliminées par la suite ou par adsorption si le dépôt commence à se former.

En général, les inhibiteurs n'éliminent pas les constituants de tartre, mais ils retardent la nucléation ou la croissance des cristaux de sels minéraux. Ces inhibiteurs contrôlent la formation de tartre principalement à travers deux mécanismes d'inhibition :

- ils peuvent empêcher la précipitation des précurseurs de dépôt de carbonate de calcium tels que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  présents dans la solution par l'action de complexation ;
- ils peuvent interagir avec les noyaux minéraux pour maintenir dispersées les particules cristallines dans la solution, les rendant moins sujettes à la sédimentation ou à l'adhérence sur les surfaces des équipements.

Les antitartres empêchent le dépôt en agissant sur la période de germination, la période de croissance ou bien sur les deux.



**Figure A.IV.1 :** Mécanisme d'inhibition de l'entartrage [5]

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

#### **A.IV.3.1. Inhibition de la germination [94]**

L'ensemble des inhibiteurs qui agissent sur la germination ont pour effet d'augmenter le temps de germination  $t_g$ . Selon TLILI [94], ces inhibiteurs favorisent la germination homogène aux dépens de la germination hétérogène. Deux manières sont possibles :

- Diminuer la germination homogène : c'est-à-dire, les agents tartrifuges vont modifier le rayon critique des germes ;
- Diminuer la nucléation hétérogène : dans ce cas, les produits vont s'absorber sur les surfaces possédant des sites de nucléation hétérogène.

Ces inhibiteurs sont actifs à de très faibles concentrations. Ce mécanisme est connu sous le nom d'effet seuil, qui définit comme inhibiteur de la précipitation de dépôts par des concentrations très faibles. Au-delà, le produit perd son action d'inhibition par le phénomène de désorption en réagissant comme agent séquestrant (complexant).

#### **A.IV.3.2. Inhibition de la croissance [43]**

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

#### **A.IV.4. Différents types d'inhibiteurs [80,94]**

Le nombre de tartrifuges sur le marché ne cesse pas de croître. L'ensemble des molécules susceptibles d'inhiber la formation de tartre peut être regroupé en famille ayant un groupement ou une architecture commune qui est à la base des propriétés tartrifuges. Il existe plusieurs façons de classer ces inhibiteurs d'entartrage. Généralement, ils sont classés en fonction de la formation des produits (inhibiteurs organiques, inorganiques et verts), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate.

Les inhibiteurs couramment utilisés peuvent être classés en quatre groupes :

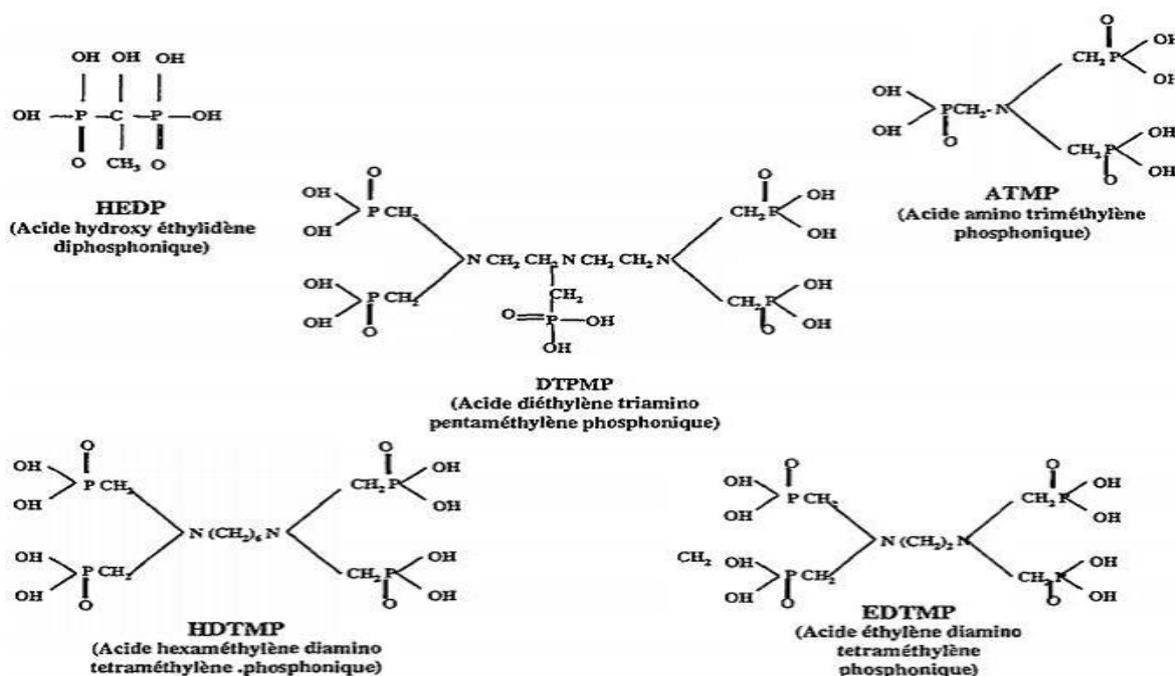
- Poly-phosphonates (phosphonates organiques);
- Les polycarboxylates (PCA) ;
- Les inhibiteurs verts.

#### A.IV.4.1. Poly-phosphonates (phosphonates organiques) [97]

Les polyphosphonates ou les phosphonates organiques sont des composés qui sont largement utilisés pour inhibition du tartre, ce sont des complexantes de nombreux cations métalliques, qui ont une activité constante dans les zones étendues du pH et de température, et qui sont plus résistant à l'hydrolyse.

Selon KETRANE 2010 [97], les phosphonates organique sont des composés qui contiennent des liaisons P-C-P ou P-C-N-C-P plus stable que les liaisons P-O-P des phosphates condensés, plus les chaines sont courtes, plus leurs adsorptions est grande et par conséquent l'inhibition du tartre est meilleure. Cependant, certains phosphonates présentent un inconvénient car les ils se décomposent en orthophosphonates en présence des biocides oxydants à base de chlore.

Les phosphonates les plus utilisés sont représentées dans la figure ci- dessous :



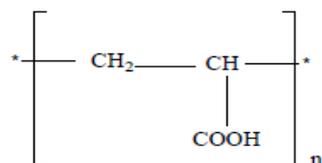
**Figure A.IV.2 :** Formules chimiques des composés phosphonates les plus usuels [62]

L'inconvénient avec ce genre de produits est qu'ils perdent leur efficacité à des hautes températures (au-dessus de 80 °C). Ils sont obtenus, généralement, à partir de l'acide éthylène diamine tetracétique E.D.T.A.

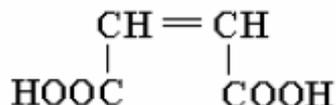
#### A.IV.4.2. Polycarboxylates [76, 95]

Ces composés sont des polymères organiques linéaires ou cycliques caractérisés par la présence de nombreux groupements carboxylates. Ils sont obtenus principalement par :

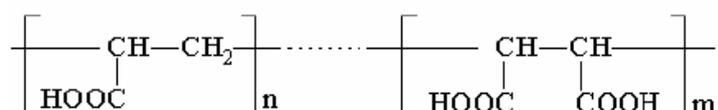
- Polymérisation de l'acide acrylique ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) conduisant aux homopolymères.



- Copolymérisation d'acide acrylique et de l'acide maléique dont la structure est donnée ci-dessous :



On aboutit au polymère suivant :



Ces polyacides sont efficaces pour  $(n+m)$  supérieur ou égale à 20 soit une masse molaire supérieure à 2 Kg. Ces produits sont pratiquement insensibles aux effets de la température.

#### A.IV.4.3. Inhibiteurs polymériques [43]

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). Les dépôts de tartres sont généralement formés de cristaux avec une charge de surface qui dépend du pH. Les additifs chimiques agissent grâce à l'ionisation de leurs groupements fonctionnels changeant la distribution des charges électriques sur la surface des particules suspendus. Possédant un pouvoir inhibiteur élevé au début du temps de séjours mais diminue progressivement. Il a été suggéré qu'il inhibe la germination, qu'il retarde la croissance mais ne la bloque pas, il devient donc moins efficace avec le temps car il est consommé dans le réseau cristallin.

#### A.IV.4.4. Amines grasses filmantes [24,53]

Les amines filmantes forment une couche mono moléculaire (chaînes 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. Les amines modifient l'énergie de surface du métal ce qui peut réduire la germination du carbonate de calcium.

#### A.IV.4.5. Inhibiteurs verts [77,94]

Les inhibiteurs chimiques sont toxiques pour l'environnement et pour la santé humaine. Cette prise de conscience environnementale a poussé les chercheurs à développés de nouveaux inhibiteurs appelés « inhibiteurs verts ». Un inhibiteur est dit « vert » suivant trois critères : la toxicité, la bioaccumulation et biodégradation.

Les inhibiteurs 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 (l'extrait de feuilles de figuiers (*Ficus carica* L), feuilles de *Punica granatum*, Aloévera).

#### A.IV.5. Paramètres influençant l'efficacité des inhibiteurs [96]

Les propriétés inhibitrices des inhibiteurs de dépôt peuvent être significativement affectées par un certain nombre de facteurs :

- 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  $\text{Ca}^{2+}$  semblent améliorer fortement les performances de certains inhibiteurs comme les phosphonates alors que la présence des ions  $\text{Mg}^{2+}$  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.

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

**Tableau A.IV.1** : Les facteurs majeurs influençant le dosage d'inhibiteurs [97]

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

#### **A.IV.5.1. Effet de la température sur les inhibiteurs [98,99]**

KETRANE et al [98], ont étudié l'effet de la température et de la 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 à 50 °C. Les résultats obtenus par chronoampérométrie en présence de cinq inhibiteurs montrent qu'ils agissent par effet de seuil. Ces tartrifuges inhibent correctement la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  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.

GHIZELLAOUI et BOULAHLIB [99], ont étudié l'effet de température sur un inhibiteur de la famille des phosphonate (HEDP) à 30 °C et 50 °C.

L'inhibiteur du  $\text{CaCO}_3$  à 30 °C commençait à partir d'une concentration effective était de  $10^{-5} \text{ mg.L}^{-1}$  ou le temps d'entartrage était de 16 minutes tandis que la concentration effective était  $10^{-2} \text{ mg.L}^{-1}$  avec un temps d'entartrage infini.

A 50 °C, l'inhibiteur faisait effet à partir de  $10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}$  avec un temps d'entartrage de 13 minutes et était complètement efficace à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  avec un temps d'entartrage infini.

**Partie B :**  
**Matériels et méthodes**

## Partie B : Matériels et méthodes

La première partie de notre travail est consacré à l'étude de la précipitation accélérée du carbonate de calcium en utilisant la méthode de dégazage contrôlé du CO<sub>2</sub> (LCGE), qui a été développée par ROQUES en 1964.

La méthode LCGE permettra d'étudier l'influence des paramètres suivants sur la précipitation du carbonate de calcium à savoir, la dureté et la température de l'eau ainsi que la nature du substrat.

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

### B.1 Méthode LCGE

#### B.1.1 Description du dispositif expérimental

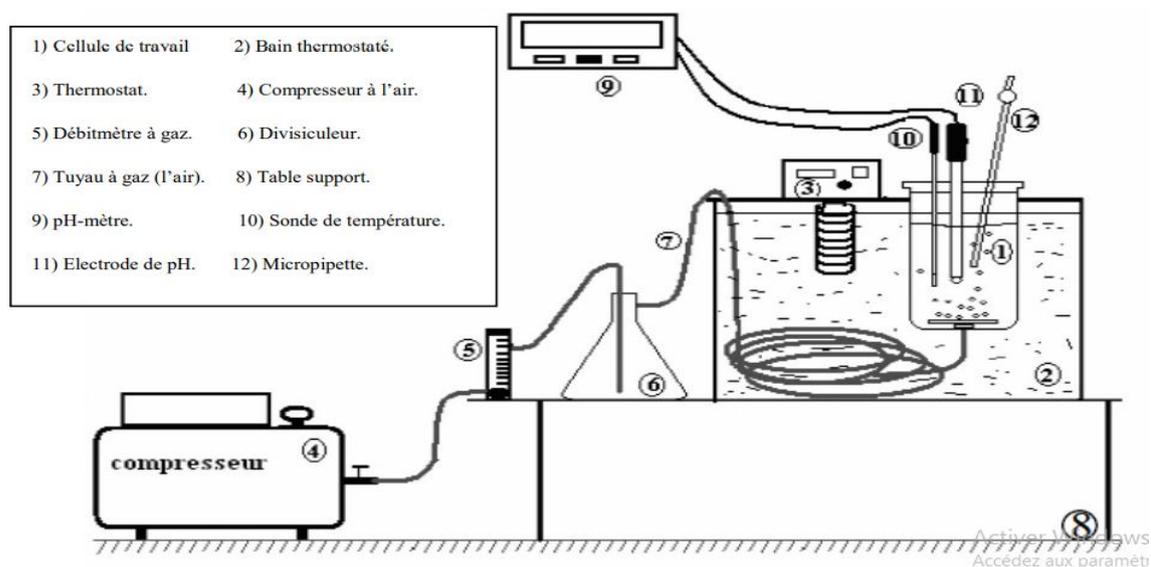


Figure B.1 : Schéma du dispositif expérimental de la technique (LCGE) [32]



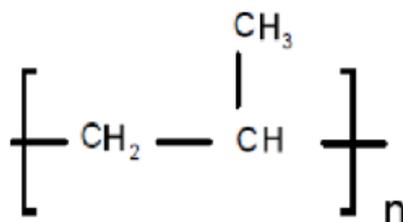
Figure B.2 : Photo du dispositif expérimental de la technique LCGE.

### B.I.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 travail.

Dans notre étude on a utilisé une cellule en polypropylène (PP). Un polymère thermoplastique le plus utilisé industriellement à l'heure actuelle.

- **Définition [100]** : Les polypropylènes sont des matériaux polymères thermoplastiques semi-cristallins. Les polypropylènes sont obtenus par polymérisation du propylène (conduisant aux homopolymères) ou par copolymérisation du propylène avec de l'éthylène (conduisant aux copolymères), à l'aide de catalyseurs stéréospécifiques de type ziegler-natta, à une pression modérée de 1 à 5 Mpa et une température de 50 à 110 °C. Il est formé de chaînes linéaires constituées des motifs propylène ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ ) (le monomère) répétés par la polymérisation dont la formule générale (polymère) est représentée sur la Figure B.3.



**Figure B.3** : Unité de répétition du polypropylène [100]

- **Différents usages de polypropylène [101, 102]**

Un certain nombre de branches de l'industrie moderne utilisent le polypropylène pour ses nombreux avantages, en particulier dans l'électroménager, l'industrie automobile et depuis peu dans le traitement des eaux. Dans l'automobile, par exemple, il est le plastique le plus utilisé devant le PVC, le polyéthylène et le polyuréthane. Nous peuvent le trouver aussi dans d'autres secteurs comme :

- l'industrie alimentaire et la production d'emballages ;
- l'industrie chimique et pharmaceutique;
- l'industrie textile ;
- l'industrie du meuble et de la construction ;
- l'industrie automobile.

Le polypropylène isotactique, de sigle PP, est un polymère thermoplastique semi-cristallin. Le terme isotactique est employé pour décrire le polypropylène à structure géométrique cristalline régulière. Ce matériau possède plusieurs intérêts économiques, environnementaux et sécuritaires. Ci-dessous, cinq avantages de l'utilisation du PP sont présentés.

**1. Résistance à la corrosion et aux produits chimiques** : Les équipements en PP permettent de transporter des fluides industriels plus ou moins agressifs, supportant des températures jusqu'à 60 °C

pour le traitement des eaux industrielles. La corrosion du PP est inexistante, ce qui n'engendre pas de modification de l'épaisseur des équipements dans le temps. L'absorption d'eau par le PP étant très faible, les propriétés des équipements sont indépendantes des variations d'humidité de l'atmosphère.

L'inertie de ce matériau face à son environnement intérieur mais aussi extérieur, améliore sa durée de vie ainsi que les performances mécaniques des équipements.

**2. Assemblage par soudure :** Le PP fait partie de la famille des matériaux thermoplastiques. Deux pièces peuvent donc être assemblées par fusion des matériaux. Sous l'effet de la chaleur, il se ramollit et durcit au refroidissement sans subir de changements moléculaires, c'est l'un des rares plastiques à pouvoir se souder.

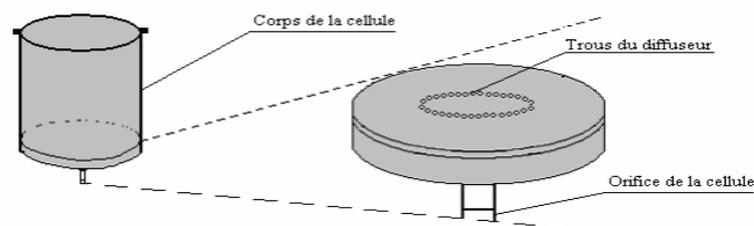
Le PP se démarque ainsi de la matière plastique telle que le PVC nécessitant une colle spécifique qui peut avoir pour impact une fragilisation de l'assemblage dans le temps. Il permet donc d'obtenir les avantages de certains métaux tel que l'inox ou l'acier tout en ayant les avantages supplémentaires du polypropylène.

**3. Son poids :** La légèreté des équipements en PP apporte de nombreux avantages en termes de transport, de manutention et de stockage. En effet, des équipements plus légers permettent de réduire les coûts de transport, mais aussi de faciliter l'exploitation et la maintenance.

**4. Isolant thermique et électrique :** Le PP a une très faible conductivité thermique. Elle est comprise entre  $0,1$  et  $0,22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Celle de l'acier inoxydable est de  $50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Le transfert thermique de ce matériau est donc quasiment nul. Par ailleurs, il est non polaire. En conséquence, c'est un très bon isolant électrique. Cela est un avantage d'un point de vue sécurité.

**5. Recyclage :** Le PP est très facilement recyclable par rapport à d'autres matières plastiques comme le PVC. Il peut être recyclé plusieurs fois avant d'atteindre sa fin de vie. D'autre part, lors de son incinération, la combustion ne dégage que de l'eau et du dioxyde de carbone. Il n'y a donc pas d'émission de produits toxiques.

La cellule est de forme cylindrique de 260 mm de hauteur et de 120 mm 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 ( $\text{PCO}_2$ ). 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.4 :** Schéma de la cellule de travail.



**Figure B.5** : La cellule de travail

#### **B.I.1.2. Bain thermostaté**

Le bain thermostaté est un récipient de 20 L de volume environ, muni d'un thermostat qui assure le chauffage et la stabilité thermique à l'intérieur du bain, ainsi que dans la cellule de travail pendant toute la durée de l'expérience. Dans le bain est plongé le tuyau d'alimentation d'air de la cellule pour le préchauffage de l'air avant son entrée dans la cellule.

#### **B.I.1.3. Thermostat**

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

#### **B.I.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.I.1.5. Débitmètre à gaz [67]**

Le débitmètre utilisé est préalablement étalonné. Il a un débit maximum de  $500 \text{ L.h}^{-1}$ . Il est lié en amont au tuyau venant du compresseur et en aval au divisculeur. Pour nos essais, le débit est maintenu constant à  $480 \text{ L.h}^{-1}$ .

#### **B.I.1.6. Divisculeur**

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

### B.I.1.7.pH-mètre avec sonde de température

Un pH-mètre de marque Martini de type Mi 151 muni d'une sonde de température. Les mesures sont effectuées avec une précision de  $\pm 0.01$  pour la mesure de pH et  $\pm 0,5$  °C pour la température.



Figure B.6 : pH-mètre Martini Mi151

### B.I.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  $\mu\text{L}$ .

## B.II. Solutions et réactifs

### B.II.1. Solutions d'eau calco-carbonique pure (CCP)

Les solutions CCP, à différentes dureté (30, 40 et 50 °f), sont obtenues en dissolvant du carbonate de calcium commercial dans l'eau distillée. Elles ne contiennent que les espèces  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ . Le carbonate de calcium étant très peu soluble dans l'eau à température ambiante [16], la solution préparée est soumise à un barbotage continu en  $\text{CO}_2$  sous faible agitation. Ce barbotage peut durer 6 à 10 h selon la dureté de l'eau à préparer.



Figure .B.7: Dispositif expérimental de barbotage

### B.II.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  $\text{Ca}^{2+}$  et l'anion éthylendiaminetetraacétique (EDTA), qu'on symbolise par  $\text{Y}^{4-}$  selon la réaction suivante :



Pour préparer cette solution, il faut dissoudre 379 mg d'EDTA de masse molaire  $M = 372,24 \text{ g.mol}^{-1}$  et de pureté de 80 % dans 1 l d'eau distillée.

### B.II.3. Solution de noir d'ériochrome T (NET) dans l'éthanol absolu [103]

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

### B.II.4. Solution tampon ammoniacal à pH=10

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

### B.II.5. Solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) à 0,1M

On prépare une solution en mélangeant 1 L d'eau distillée et de 1,1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (de pureté 98 %), dans une fiole de 1 L. 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 0,02 M.

## B.III. Etude cinétique d'entartrage

### B.III.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 : 1 L.

### B.III.2. 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  $\pm 0,5 \text{ °C}$ . 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 8 L/min. Une fois toutes les gouttelettes d'eau sont chassées nous arrêtons le compresseur et nous plaçons la sonde de température et l'électrode de pH dans la cellule après avoir étalonné le pH-mètre avec les deux tampons : 4 et 7.

Dès que la solution calco-carbonique est prête, nous l'utilisons aussi fraîche que possible, en prenant 1L, nous la versons dans la cellule de travail. Quand la température de l'échantillon se stabilise à température désirée, on réalise le premier prélèvement et le débit du gaz est fixé à  $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . 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 est volumétrique par un réactif titrant complexant, l'EDTA (éthylène diamine tétra-acétique) à l'aide d'une burette de 25 ml. Ce dernier a des propriétés de se complexer avec les ions calcium pour former des composés solubles. A chaque solution prélevée 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'indicateur coloré dans le but de suivre l'évolution du titre calcique (TCa) au cours du temps tout en prenant soin de noter la valeur du pH lors de chaque prélèvement. On peut alors tracer à partir de ces données, les courbes de variation temporelles du pH et du titre calcique, ce qui nous permettra de faire une description complète de la cinétique de précipitation de carbonate de calcium.

Nous arrêtons le barbotage après deux heures. Nous déversons le contenu de la cellule. Pour la protéger du phénomène d'entartrage, après chaque usage nous remplissons la cellule deux fois avec l'acide sulfurique à 0,02M pendant 20 minutes, puis lavée avec l'eau de robinet et rincée à l'eau distillée.

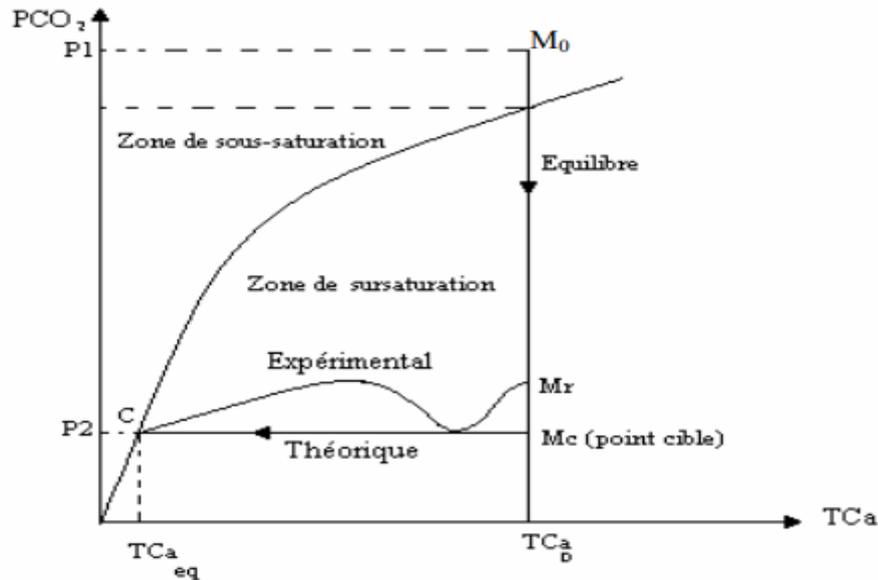
On verse le contenu de la cellule puis on passe à la filtration, on a opté pour la filtration sous vide de la solution étudiée à travers des microfiltres millipore  $0,45 \mu\text{m}$ . Le solide déposé sur le microfiltre est séché, après le séchage on a pesé la masse de tartre déposé au sein de la solution (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

Le déroulement de la manipulation peut être, par exemple, représenté dans le plan ( $TCa$ ,  $PCO_2$ ) (Figure B.9). Sur ce graphe, la concentration en calcium est exprimée en titre hydrométrique (degré français) est noté  $TCa$ . La courbe d'équilibre par rapport à la calcite partage le plan en deux zones:

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



**Figure B.9** : chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai.

Le point représentatif du système initial est  $M_0$ , il est situé dans la zone de sous-saturation et correspond aux valeurs initiales de la concentration en calcium et de la pression partielle du  $CO_2$  ( $TCa$ ,  $P_1$ ). Dès qu'on déclenche l'opération de 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 se déclenche au point noté  $Mr$  avant que le dégazage ne soit complet [31,35, 67].

Après l'étape de germination, la vitesse de formation de  $CO_2$ , suite à la réaction de précipitation de  $CaCO_3$ , excède celle de dégazage ce qui explique l'augmentation de la  $P_{CO_2}$  en solution sur la courbe expérimental de la Figure B.9 [72], qui va diminuer par la suite en se dirigeant vers le point  $C$  qui correspond à l'équilibre thermodynamique ( $TCa_{eq}$ ,  $P_2$ ) [31,67]

### A.III.3. Calcul du coefficient de sursaturation ( $\Omega$ )

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 paramètre d'entrés comme le montre l'organigramme suivant :

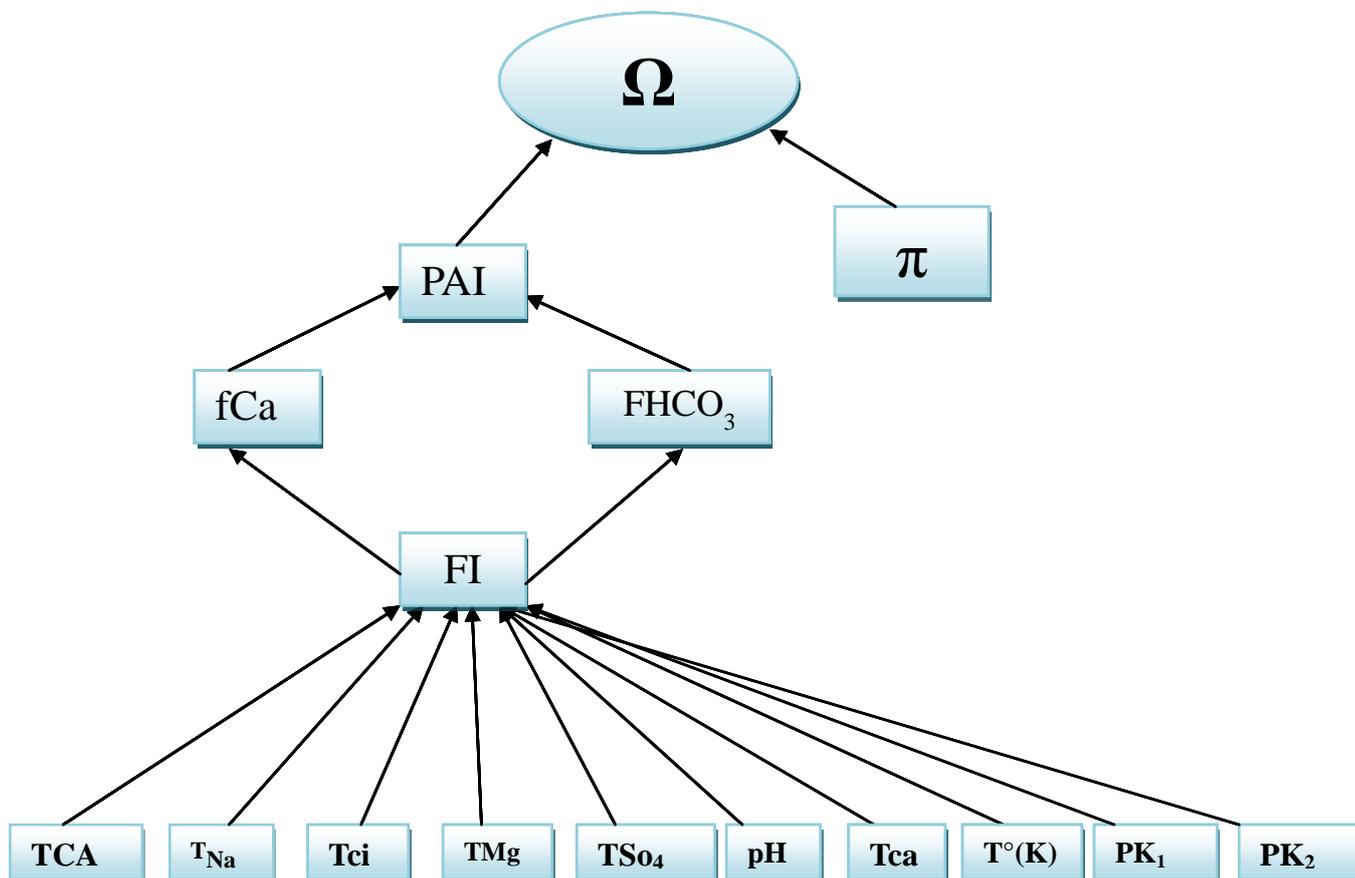


Figure B.10 : Organigramme de l'application Excel

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

- $\pi$  : produit de solubilité de la calcite.
- $pK_1$  : logarithme de la 1<sup>ère</sup> constante de dissociation de l'acide carbonique.
- $pK_2$  : logarithme de la 2<sup>ème</sup> 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 °f  $\longrightarrow$  7.1 mg. L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>

• **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 :

$$FI = 0,0001 \times (TAC + TNa + TCl + 2*TCa + 2*TMg + 2*TSO4) \quad (\text{Eq B.2})$$

- **Activité ionique calcique (fca)**

$$fca = 10^{-(1,2*1000000*(80*T))^{-1,5}} * \sqrt[4]{FI} / (1 + \sqrt{(FI)}) \quad (\text{Eq B.3})$$

- **Activité ionique des hydrogénocarbonates (fHCO3)**

$$fHCO3 = 10^{(-1,82 * 1000000 * (80 * T))^{-1,5}} * \sqrt{(FI)} / (1 + \sqrt{(FI)} + 0,3 * FI) \quad (\text{Eq B.4})$$

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

$$PAI = 0,00000001 * TCa * TAC * fca^{2+} * fHCO_3^- * 10^{(pH-pK_2)} \quad (\text{Eq B.5})$$

Donc, il est nécessaire de finir le taux de sursaturation  $\Omega$  tel que :

$$\Omega = \frac{(CO_3^{2-}) * (Ca^{2+})}{\pi} = \frac{PAI}{K_s} \quad (\text{Eq B.6})$$

Et si :

$\Omega=1$  : l'eau est à l'équilibre calco-carbonique.

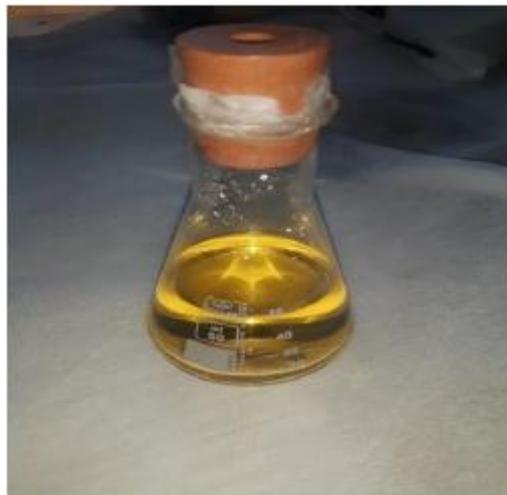
$\Omega < 1$  : l'eau est dite agressive, elle peut dissoudre le carbonate de calcium

$\Omega > 1$  : l'eau est sursaturée. Elle est dite calcifiante.

## B.IV. Inhibiteurs

### B.IV.1. Inhibiteur de l'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.



**Figure B.11:** Inhibiteur chimique TD-ASCAL

**B.IV.2. Propriétés physiques et chimiques**

- Etat physique : liquide
- Couleur : jaune
- Odeur : inodore
- Poids spécifique :  $1,17 \text{ kg.l}^{-1}$  à  $20 \text{ °C}$
- pH (produit pur) : 2,4
- pH (sol 5% en eau distillée) : 2,8 env.
- Solubilité en eau (% en poids) : complète
- Point d'inflammation ( $\text{°C}$ ) :  $>100$ .

**B.IV.3. 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 discussion

Dans le présent chapitre sont présentés les principaux résultats expérimentaux ainsi que leurs discussions. Tous les résultats ont été obtenus par la méthode de dégazage contrôlée de CO<sub>2</sub> (LCGE) sur la paroi de la cellule en PP polypropylène (PP). Cette méthode consiste à sursaturer l'eau en injectant du CO<sub>2</sub> à basse pression sous forme d'air atmosphérique avec un débit de 480 L.h<sup>-1</sup> avec un suivi du pH de la solution jusqu'à sa chute qui indique le début de précipitation et estimer la valeur du pH critique et le temps de germination correspondant.

La première partie, est consacrée à l'étude cinétique de précipitation du carbonate de calcium en mettant en évidence l'effet de la dureté et de la température de l'eau CCP.

La seconde partie est consacrée à l'inhibition du tartre par ajout d'inhibiteur chimique à base de phosphonate (TD-ASCAL). L'objectif de l'étude est de déterminer le volume d'inhibiteur nécessaire en fonction de la dureté de l'eau CCP (30, 40 et 50 °f) et de la température de l'eau CCP (30, 40 et 50 °C).

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

#### C.I.1. Effet de la dureté de l'eau

Pour mieux comprendre l'effet de la dureté sur le phénomène d'entartrage, nous avons suivi la variation du pH et du titre calcique en fonction du temps en utilisant des solutions CCP des niveaux de dureté variables de (30, 40 et 50 °f). A partir du tracé des courbe {TCa, temps} nous déduisons des paramètres cinétiques qui sont le temps de germination noté t<sub>g</sub> et le pH<sub>c</sub> de chaque solution.

- **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**

La figure C.1 montre l'évolution temporelle de pH en fonction de temps {pH= f(t)} pour une eau CCP à 30 °f et à 30 °C. Nous observons une montée régulière du pH jusqu'à atteindre un maximum qui est le pH critique pH<sub>c</sub>=8,55 à un temps de germination de t<sub>g</sub>=16 minutes, suivi d'une légère diminution jusqu'à atteindre une valeur de 8,48. Le pH de 5,7 enregistré à t=0 minutes est le pH de la solution avant le dégazage.

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

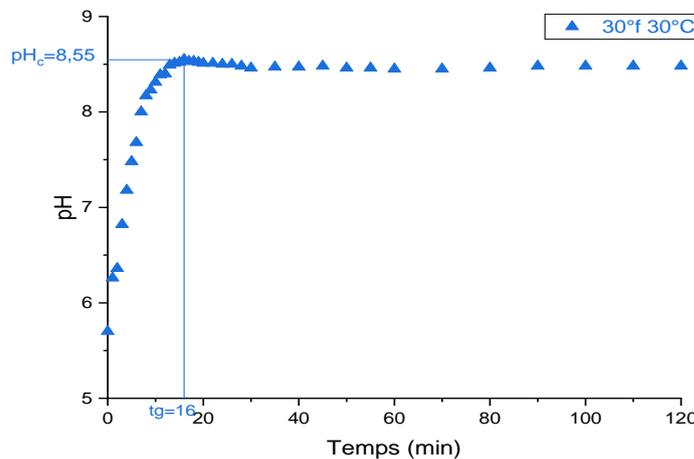
Dans les conditions ordinaires, la solution mère a un pH inférieur à (pK<sub>1</sub>+pK<sub>2</sub>)/2. Les ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont très prédominants devant les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et on est amené à penser que la croissance du cristal qui apparaît se fait majoritairement entre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



qui libère les protons responsables de la chute de pH observée. Cette libération est d'ailleurs nécessaire pour des raisons stœchiométriques. En effet, pour que la neutralité électronique soit respectée, un ion  $\text{Ca}^{2+}$  est associé à 2 ions  $\text{HCO}_3^-$  c'est à dire à 2 atomes de carbone dans la solution alors que dans le cristal qui en est issu, un ion  $\text{Ca}^{2+}$  est associé à un ion  $\text{CO}_3^{2-}$  c'est à dire à un seul atome de carbone. Il est donc nécessaire d'éliminer l'autre selon la réaction (Eq.C.2) :



L'augmentation du  $P_{\text{CO}_2}$  d'équilibre est dû à la libération du  $\text{CO}_2$  après le début de la précipitation c'est à dire, au moment où la vitesse de libération du proton  $\text{H}_3\text{O}^+$  est la plus grande. Par conséquent, la vitesse d'accumulation du  $\text{CO}_2$  est supérieure à sa vitesse d'élimination par le dégazage. Par la suite la vitesse de précipitation diminue, tandis que la vitesse de précipitation diminue Selon (Eq. C.2). Il arrive un moment où le dégazage devient plus rapide que l'accumulation de  $\text{CO}_2$ , et le pH de la solution reprend son ascension.



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

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

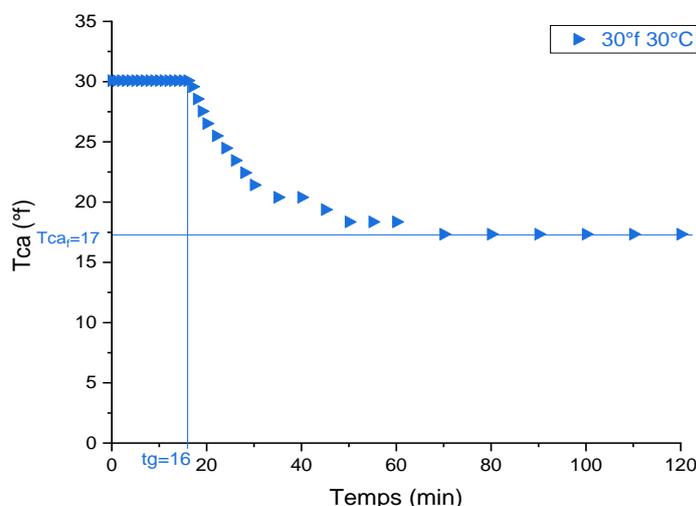
La figure C.2 représente la courbe de variation du titre calcique en fonction du temps  $\{\text{TCa} = f(t)\}$ . Au début de la courbe on obtient un plateau. Une chute progressive du titre calcique est observée après 16 minutes, suivie d'une stabilité à partir de 70 minutes à une valeur finale de TCa d'environ 17 °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 correspond à la phase de germination qui permet de définir un temps pratique de germination (tg) de 16 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  $\text{Ca}^{2+}$  diminue selon la réaction suivante :



Jusqu'à une valeur  $[\text{Ca}^{2+}]_f = 17$  °f dans notre expérience qui ne peut pas être dépassée. La valeur de  $[\text{Ca}^{2+}]_f$  atteinte en fin d'expérience correspond à  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}}$  obtenue lorsque l'équilibre est atteint. En effet,

au-delà de cette valeur  $[Ca^{2+}]_{eq}$ , le système calcocarbonique passe théoriquement dans la zone de sous-saturation où la précipitation est évidemment impossible.



**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

La figure C.3 représente l'évolution temporelle du pH en fonction du temps à différentes duretés et à 30 °C. Les valeurs maximales du pH critique sont inversement proportionnelles à la dureté et sont atteintes rapidement pour des duretés élevées mais avec des petits écarts. En effet, les valeurs de pH critique à 30 °C pour 30, 40, et 50 °f sont respectivement 8,55, 8,55 et 8,25. Ceci signifie que la sursaturation est atteinte plus rapidement pour les eaux qui ont une dureté plus élevées (16 minutes pour 30 °f, 12 minutes pour 40 °f et 6 minutes pour 50 °f). Plus l'eau contient beaucoup d'ions  $Ca^{2+}$  plus elle va se précipiter rapidement.

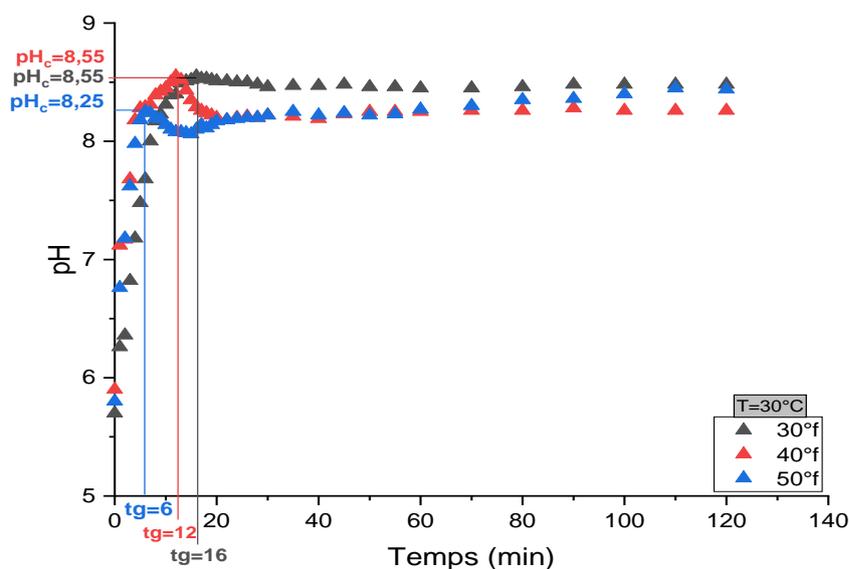
#### B. Evolution du titre calcique en fonction du temps

La figure C.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 16 minutes à 12 minutes puis à 6 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.

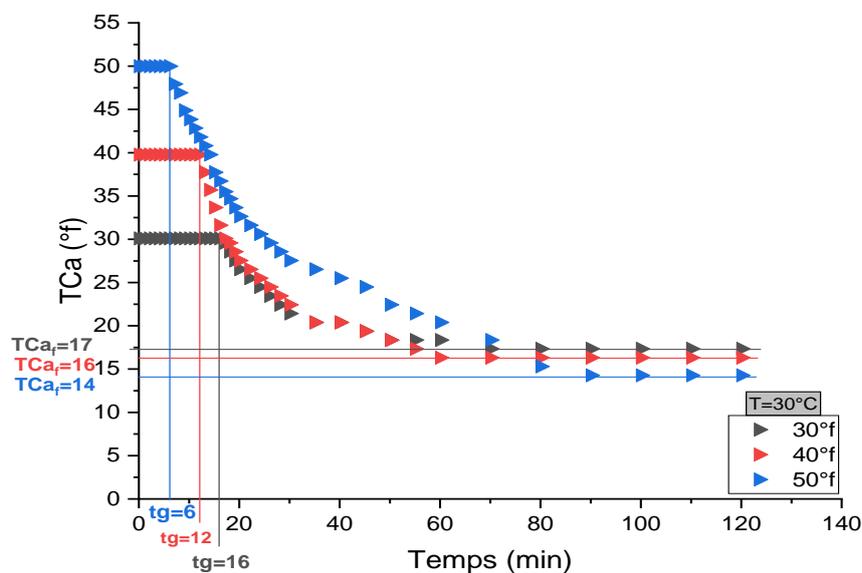
• **Etude de l'effet de la dureté sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes températures sur le PP**

Les superpositions suivant 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.3 jusqu'à C.8).

➤ **Effet de la dureté à T=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

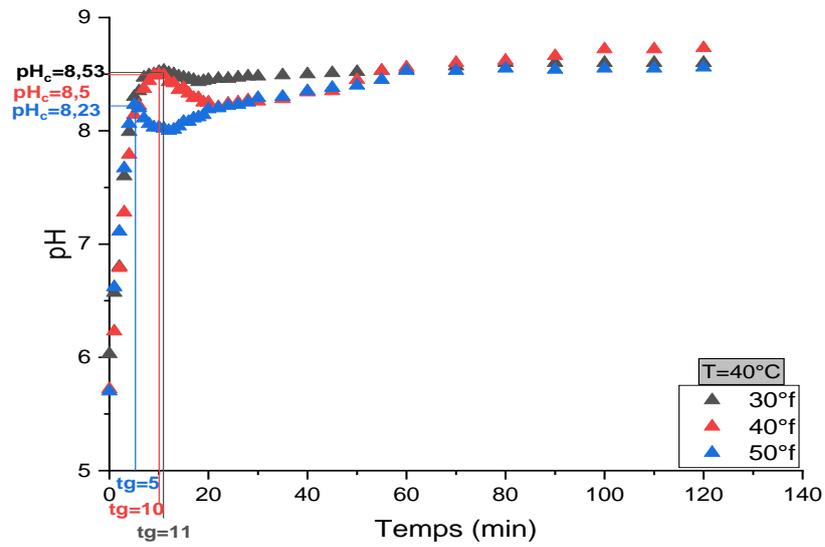
➤ Effet de la dureté à  $T=40\text{ °C}$ 

Figure C.5: Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à  $40\text{ °C}$

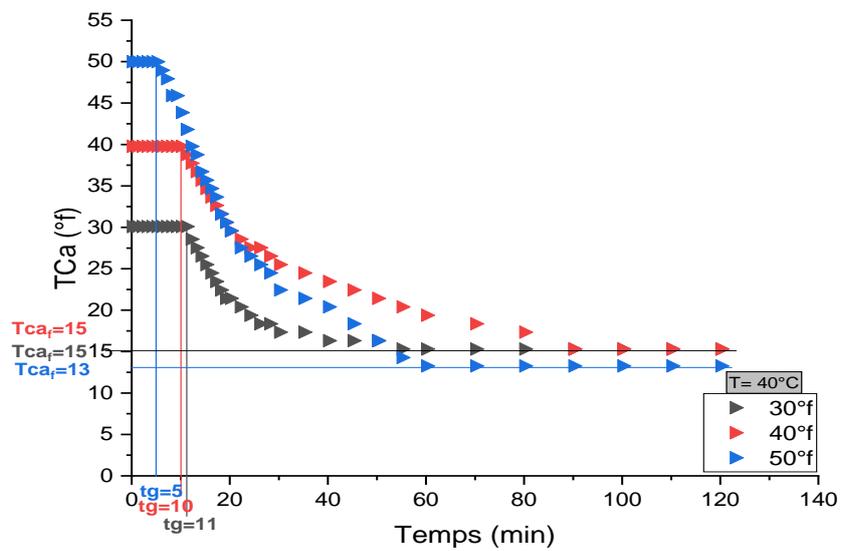


Figure C.6: Evolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à  $40\text{ °C}$

## Effet de la dureté à T=50 °C

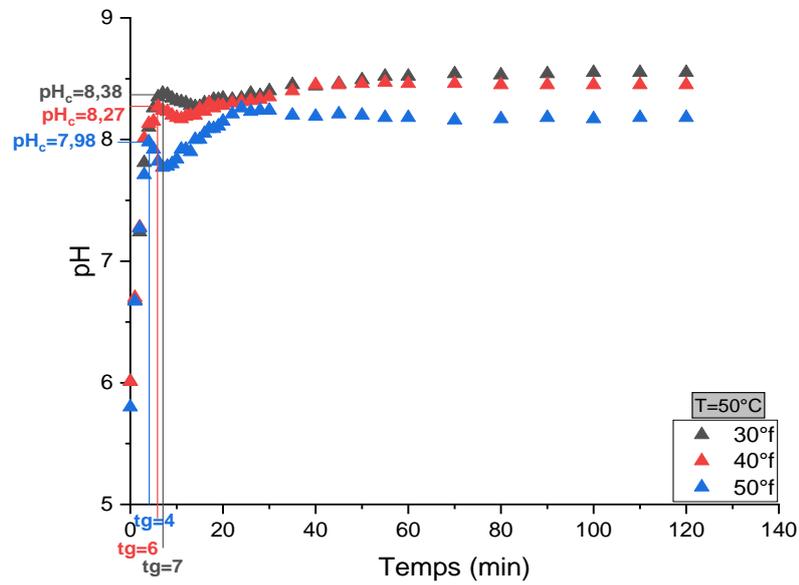


Figure C.7: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 50 °C

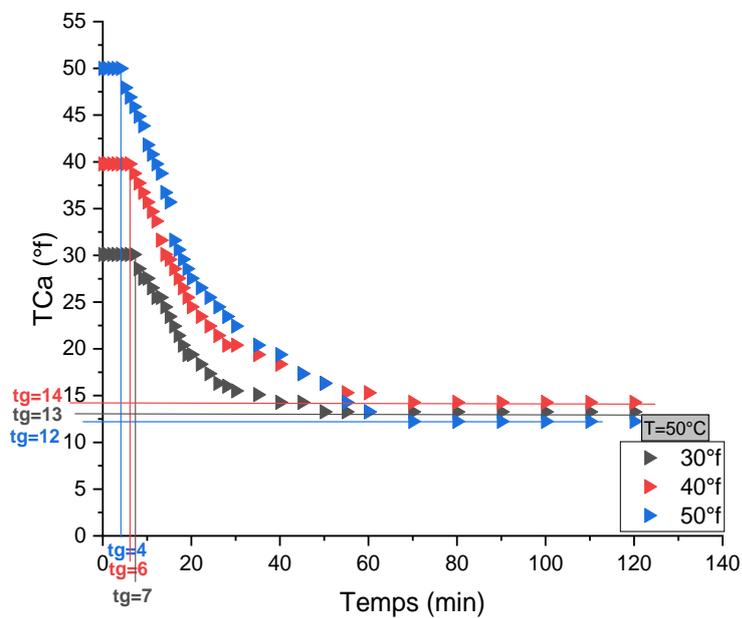


Figure C.8: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à différentes duretés et à 50 °C

### **C.I.2 Effet de la température**

Cette partie est consacré à étudier l'effet de la température sur la précipitation du carbonate de calcium, dans la plage de température de 30, 40 et 50 °C, pour des eaux CCP à 30, 40 et 50 °f car la précipitation de carbonate de calcium est favorisée par l'élévation de la température de l'eau.

- **Evolution du pH et du titre calcique en fonction du temps des eaux CCP à différentes duretés**

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

Les courbes (C.9 ; C.11 et C.13), montre l'évolution temporelle de pH des solutions CCP à différentes duretés en fonction du temps.

Pour la dureté 30 °f et à 30 °C, son temps de germination est de 16 minutes et pour 50 °f et à 50 °C en 4 minutes, donc plus l'eau est dure et sa température est grande, plus la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  est rapide.

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**

Les tracés sur les figures (C.10, C.12, C.14) représentent l'évolution temporelle du titre calcique à différentes dureté et à différentes températures. Les trois courbes obtenues 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  $t_g$  au-delà du quel 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.

- **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.9 à C.14).

➤ Effet de la température à 30 °f

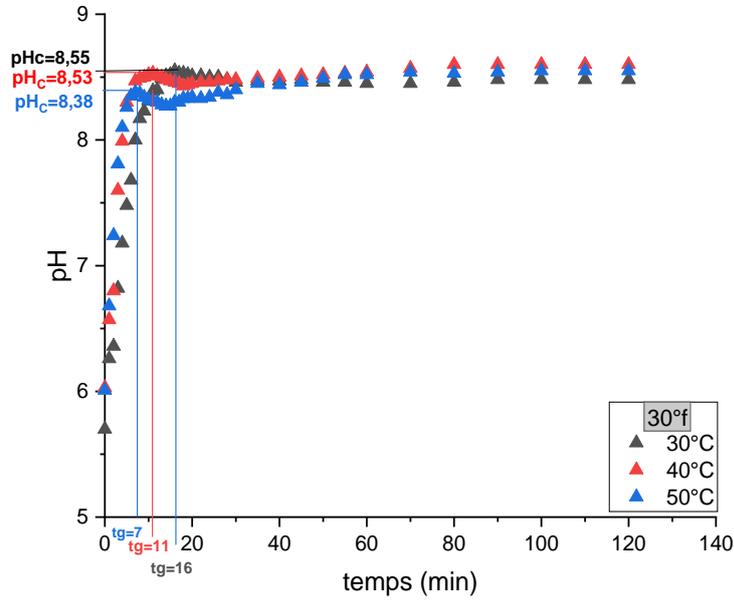


Figure C.9: Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 30 °f et à différentes températures

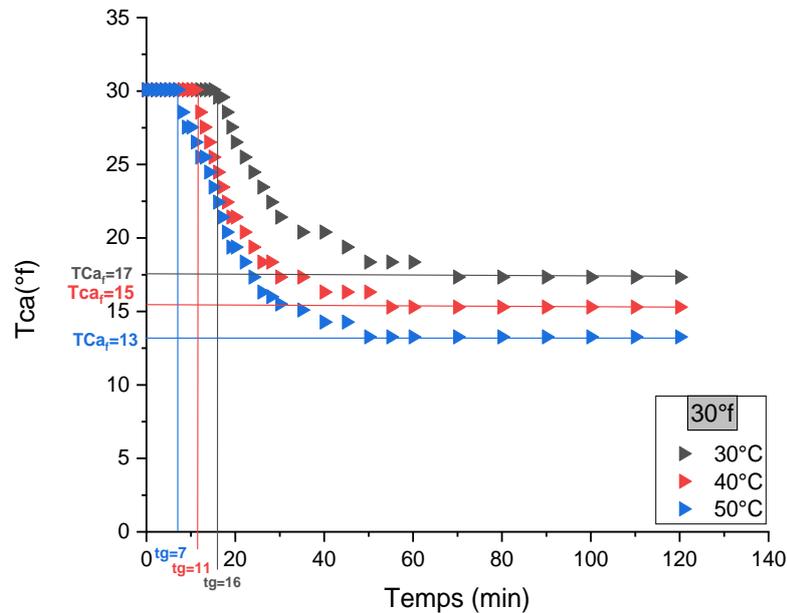


Figure C.10: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 30 °f et à différentes température

➤ Effet de la température à 40 °f

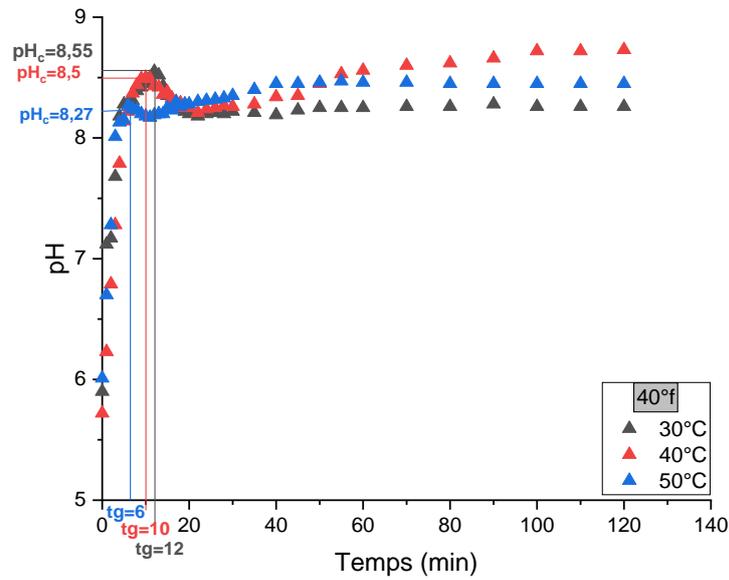


Figure C.11: Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 40 °f et à différentes températures

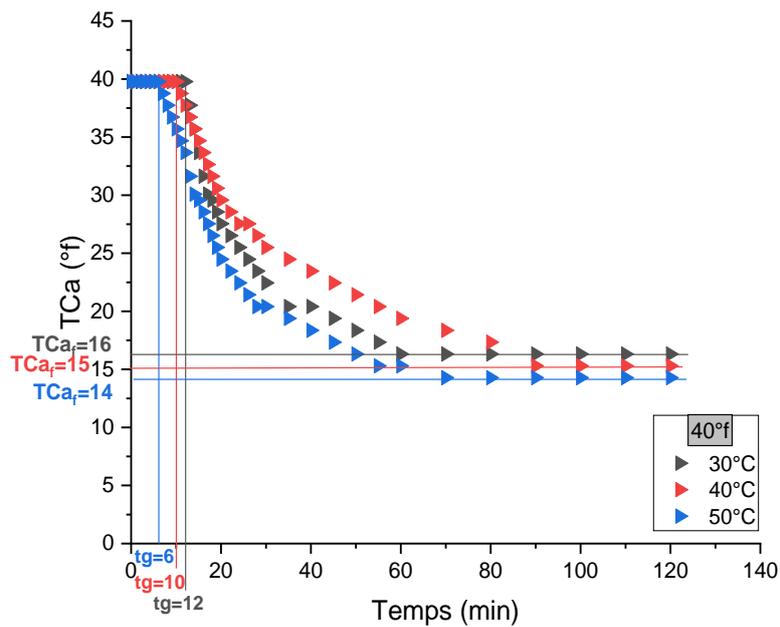


Figure C.12: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 40 °f et à différentes températures

## ➤ Effet de la température à 50 °f

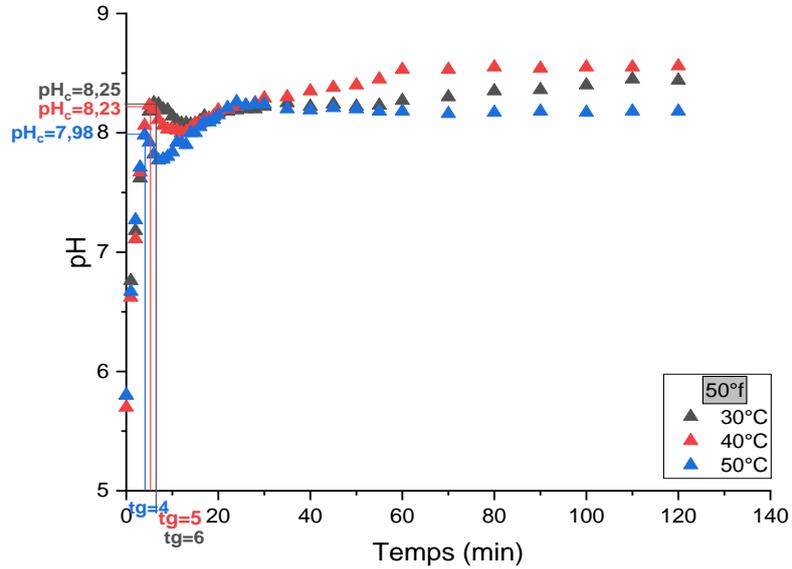


Figure C.13: Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 50 °f et à différentes températures

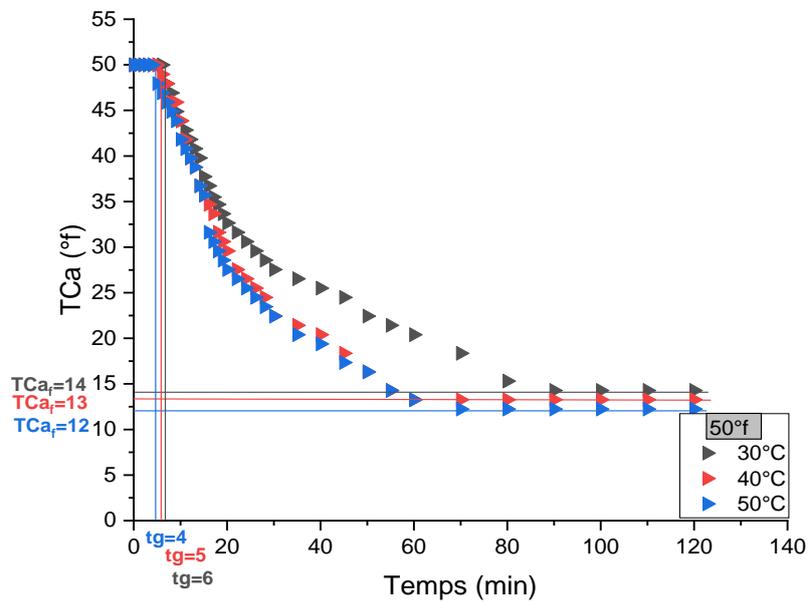


Figure C.14: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 50 °f et à différentes températures

Le tableau suivant représente les valeurs expérimentales des différents paramètres tirés à partir de l'étude de l'effet de la dureté et de la température sur la cinétique de l'entartrage sur les eaux CCP :

**Tableaux C.1.** Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température et de la dureté sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium.

Dureté (°f)	Paramètre	Température (°C)		
		30	40	50
30	Tg (min)	16	11	7
	pH <sub>c</sub>	8,55	8,53	8,38
	Tca <sub>f</sub> (°f)	17	15	13
	Ω <sub>cr</sub>	141,079018	140,17183	95,678814
40	Tg (min)	12	10	6
	pH <sub>c</sub>	8,55	8,5	8,27
	Tca <sub>f</sub> (°f)	16	15	14
	Ω <sub>cr</sub>	173,83597	218,19196	130,10514
50	Tg (min)	6	5	4
	pH <sub>c</sub>	8,25	8,23	7,98
	Tca <sub>f</sub> (°f)	14	13	12
	Ω <sub>cr</sub>	187,432449	179,57993	103,79339

Nous observons :

- **Pour le pH**

Les courbes de l'évolution de pH en fonction du temps ont la même allure pour tous les cas étudiés quel que soit la température ou la dureté, au début, une ascension rapide est remarquée jusqu'à atteindre un pH<sub>c</sub> correspondant à un temps de germination tg, puis une chute qui annonce le début de l'entartrage suivit d'une légère remonté jusqu'à la fin de l'expérience.

En effet, plus l'eau est dure et sa température est élevée, plus le carbonate de calcium précipite rapidement ce qui induit des temps de germination plus courts.

- **Pour le titre calcique TCa**

Le titre calcique TCa est constant jusqu'au temps de germination qui est atteint plus rapidement lorsque la température est plus élevée et/ou la dureté est plus forte. Après le temps de germination le TCa diminue rapidement jusqu'à l'équilibre et reste constant jusqu'à la fin de l'expérience.

- **Pour coefficient de sursaturation Ω<sub>cr</sub>**

D'après le calcul des coefficients de sursaturation critique qui ont été effectué à l'aide de l'application Excel développer par Mr R.Ketrane cité dans [69]. On constate que le coefficient de sursaturation Ω<sub>cr</sub> atteint une valeur critique au même temps de germination déduit auparavant. Dans le tableau (C.I)

nous pouvons observons que le coefficient de sursaturation critique diminue avec l'augmentation de la température. Et augmente avec l'augmentation de la dureté.

### C.I.3. Evaluation des masses déposées du tartre

Pour pouvoir estimer le pourcentage de dépôt homogène (précipitation dans la solution) et hétérogène (précipitation sur les parois), en utilisant la filtration, nous avons pu identifier la quantité de tartre présente dans la solution, ainsi que la quantité présente sur la paroi cellulaire.

Le tableau suivant montre la masse totale de tartre générée d'une eau CCP à différentes duretés (30, 40 et 50 °f) et températures (30, 40 et 50 °C).

**Tableau C.2. Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 30°C.**

T = 30 °C		Homogène		Hétérogène	
TCa (°f)	Masse totale déposée (mg)	Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
30	130,9	5,5	4,20	125,4	95,8
40	234,6	26,63	11,35	207,97	88,65
50	359,8	53,8	14,95	306	85

**Tableau C.3. Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) Pour les différentes duretés et à 40 °C.**

T = 40 °C		Homogène		Hétérogène	
TCa (°f)	Masse totale déposée (mg)	Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
30	147,9	33,2	22,44	114,7	77,55
40	247,8	139,2	56,17	108,6	43,83
50	367,2	274,54	74,76	92,66	39,5

**Tableau C.4. Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 50 °C.**

T = 50 °C		Homogène		Hétérogène	
TCa (°f)	Masse totale déposée (mg)	Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
30	168,3	6,1	3,62	162,2	96,4
40	255	53	20,78	202	79,21
50	375,8	195	51,88	180,8	48,11

Les résultats montrent que l'eau précipite beaucoup plus en hétérogène qu'en homogène, ce qui implique que le  $\text{CaCO}_3$  est généré mais beaucoup plus sur 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:** image des dépôts récupérés pour chaque essai

### C.I.3.1. 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 PP, PEHD et PVC.

**Tableau C.5 : Résultats comparatifs des masses déposées de carbonate de calcium sur les substrats en PP, PEHD et PVC dans une eau CCP à 50 °f et à 40 °C**

TCa = 50 °f et T= 40 °C		Homogène		Hétérogène	
Matériau	Masse totale déposée (mg)	Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
PP	367,2	274,54	74,76	92,66	39,5
PVC	399,8	67,5	16,88	332,3	83,11
PEHD	300	242	80,67	58	19,33

Nous remarquons dans le tableau ci-dessus que la masse de tartre déposée sur le PVC est significativement plus importante que celle sur le PEHD et PP. En conséquence, nous pouvons conclure que le PEHD 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 (39,5). 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 DEKKOUCHE et BECHAR [68]. Quant au substrat en PEHD, les résultats obtenus dans le présent travail sont comparés avec ceux de KERTANE et al (2021) [104] obtenus dans des conditions expérimentales similaires.

### C.II. Inhibition du phénomène d'entartrage

Afin d'éviter la précipitation du carbonate de calcium Dans cette partie, 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 de CO<sub>2</sub>. Pour cela différents volumes de l'ordre de  $\mu\text{L.L}^{-1}$  seront ajoutés aux eaux CCP pour les différentes températures et les différentes duretés étudiées afin de déterminer la concentration optimale de cet inhibiteur.

A cette concentration, l'efficacité des inhibiteurs est maximale. Le potentiel maximal de leur effet inhibiteur est atteint. L'ajout de ces concentrations sera par ordre croissant en commençant par la courbe sans inhibiteur jusqu'à l'obtention de l'effet seuil qui désigne la concentration optimale pour chaque dureté et température, tout en tenant compte de la nature du substrat utilisée qui est le polypropylène PP.

Le volume à utiliser a été ajouté avant de commencer la manipulation pour chaque essai.

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

#### **• Evolution du pH et TCa d'une eau CCP à 30 °f en fonction du temps à différentes températures en présence d'inhibiteur**

Les courbes ci-dessous (Figures C.16 à C.19) 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.

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

L'allure des courbes d'évolution du pH en fonction du temps dans la figure C.16 nous permet de voir que l'inhibition est totale pour des volumes de 6 et 7  $\mu\text{L.L}^{-1}$  ajoutés pour une eau CCP à 30 °f et à 30 °C. Les pH critique atteints sont 8,55 et 9,06 pour un volume ajouté de 0 et 5  $\mu\text{L.L}^{-1}$  respectivement.

Pour un volume de 0  $\mu\text{L.L}^{-1}$  le temps de germination est de 16 minutes pour un pH de 8,55. Sans dis que pour un volume d'inhibiteur de 5  $\mu\text{L.L}^{-1}$  ajouté le pH critique atteint une valeur de 9,06 en 60 minutes.

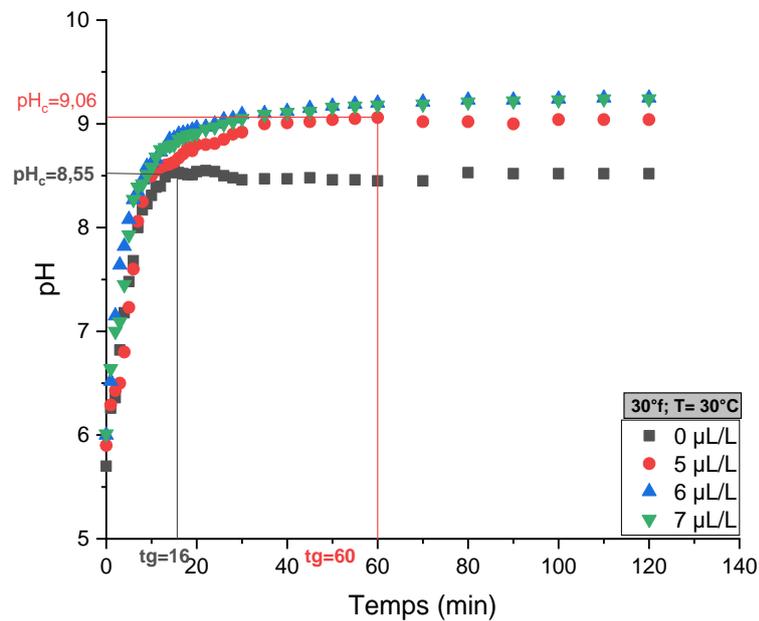
##### **b. Evolution du titre calcique en fonction du temps**

On remarque 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 testés [5, 6 et 7  $\mu\text{L.L}^{-1}$ ]. On observe que pour 6 et 7  $\mu\text{L.L}^{-1}$  d'inhibiteur ajoutés, le TCa dans la solution reste constant tous le long de l'expérience ce qui explique que l'inhibiteur chimique (TD-ASCAL) a bloqué totalement la précipitation du carbonate de calcium. Pour un volume de 5  $\mu\text{L.L}^{-1}$  ajouté le titre calcique reste constant pendant les 60 premières minutes pour donner lieu à une légère chute qui se traduit par la formation d'un palier jusqu'à atteindre un TCa final de 26 °f. Le temps de germination passe de 16 minutes pour une solution sans inhibiteur à 60 minutes avec 5  $\mu\text{L.L}^{-1}$  ajoutée.

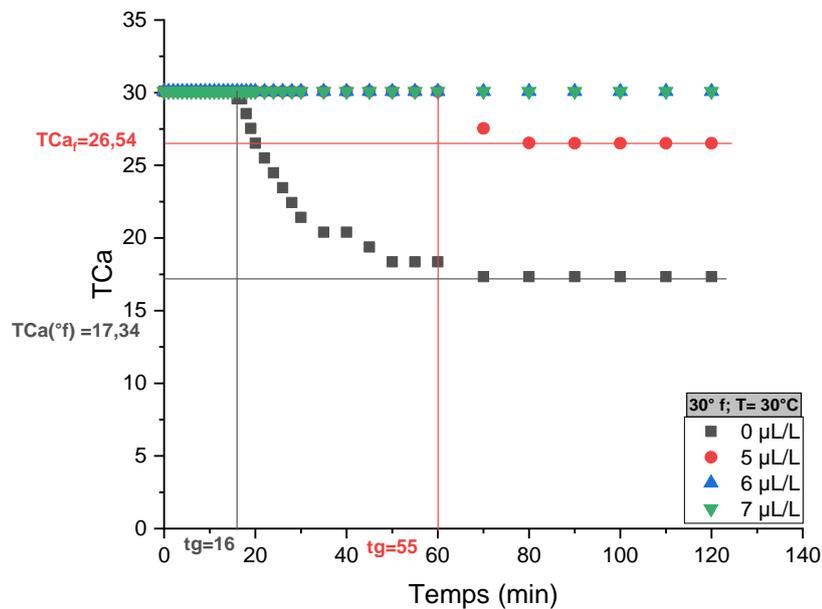
### **C.II.2. Effet de la température sur l'efficacité de TD-ASCAL ajoutés pour une eau CCP à 30 °f et à différentes températures**

Les figures (16, 17, 18,19,) 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 ; 7 ; 17 ; 18 puis 19  $\mu\text{L.L}^{-1}$  ajouté. Nous observons que l'efficacité de l'inhibiteur diminue en augmentant la température. Pour une eau CCP à 30 °f et à 6  $\mu\text{L.L}^{-1}$  ajouté, l'inhibition à 30 °C est totale or que pour 50 °C on a besoin de volumes plus importants (18  $\mu\text{L.L}^{-1}$ ) pour que l'inhibition soit totale.

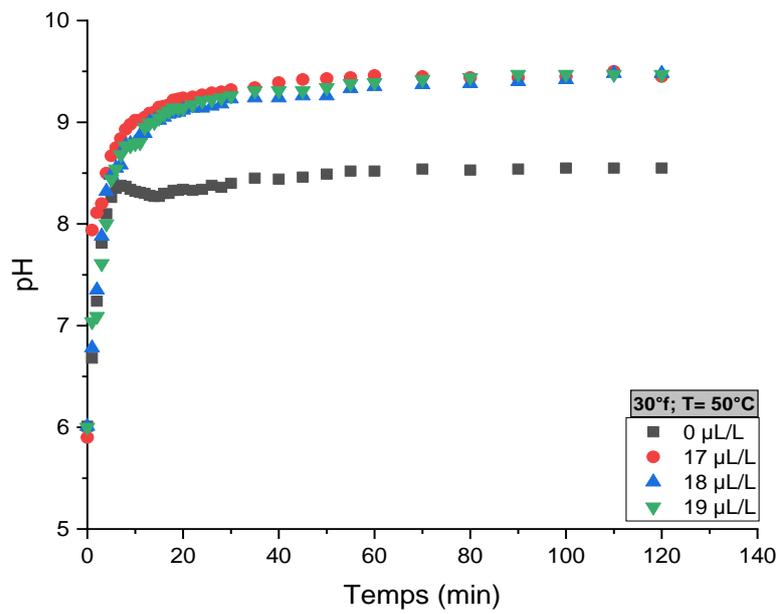
➤ Effet de la concentration d'inhibiteur à 30 °f



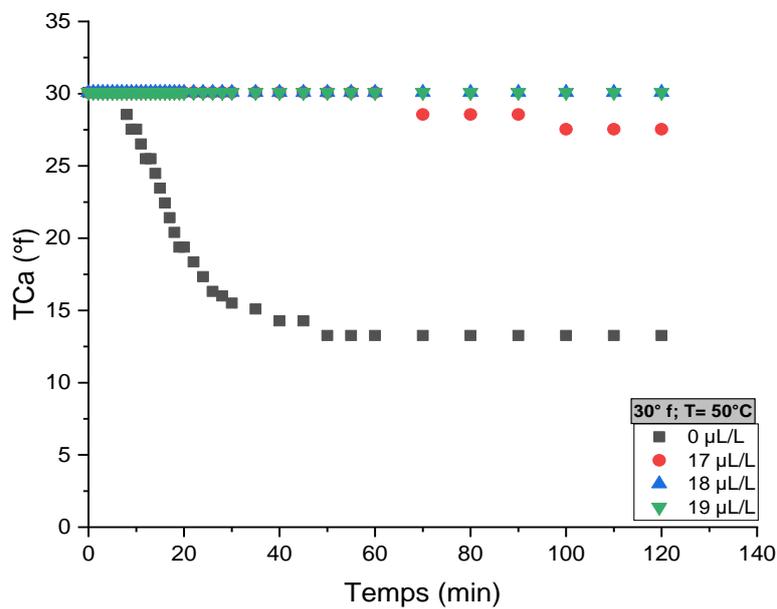
**Figure C.16:** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30 °f, 30 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur



**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

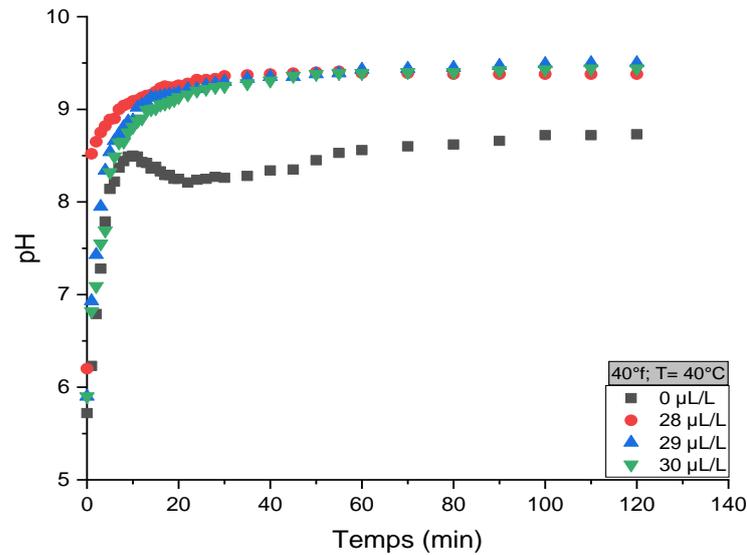


**Figure C.18:** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 30 °f, 50 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur

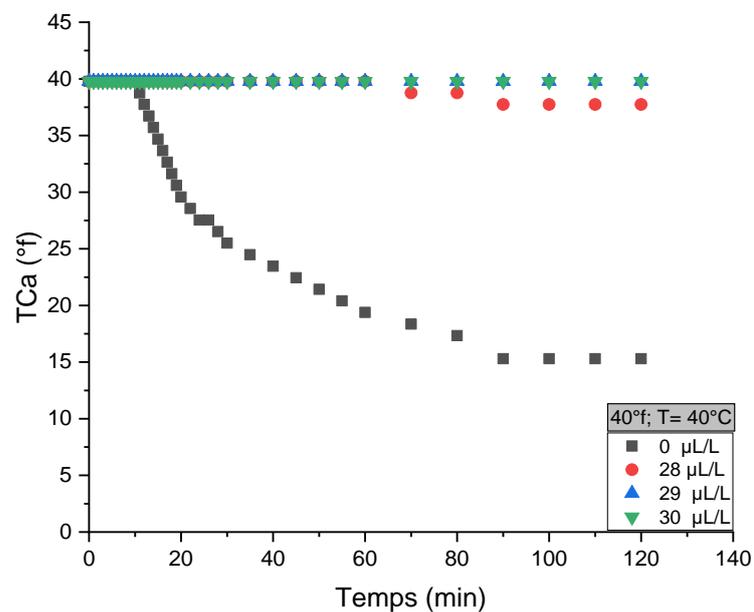


**Figure C.19:** Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 30 °f, 50 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur

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



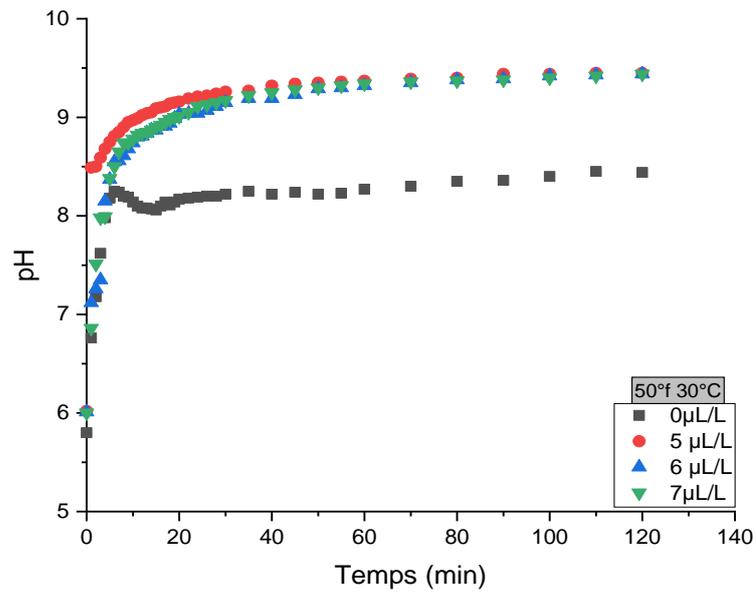
**Figure C.20:** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 40 °f, 40 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur



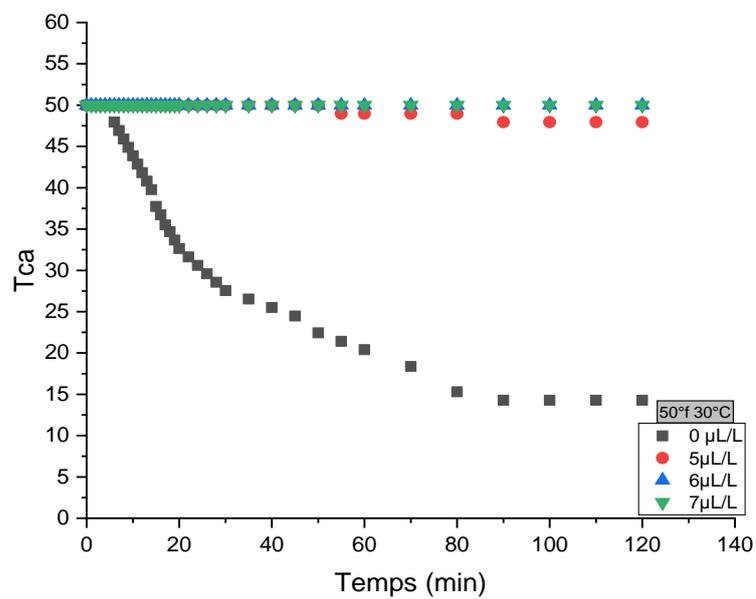
**Figure C.21:** Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 40 °f, 40 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur

Dans les figure (C.20 et C.21) montrent qu'à T=40 °C, un volume de 29 µL/L est la quantité nécessaire pour inhiber la précipitation du tartre. Car on observe une stabilité totale du titre calcique pendant toute la durée de l'essai.

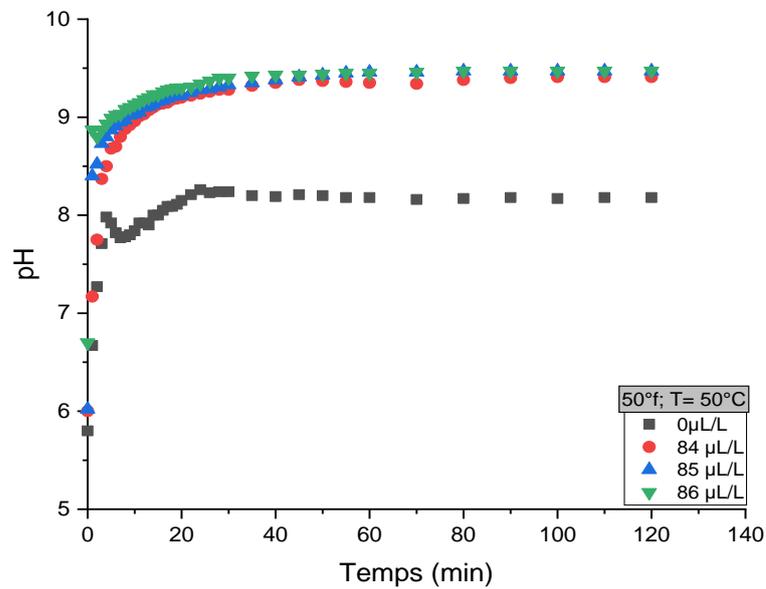
## ➤ Effet de la concentration à 50 °f



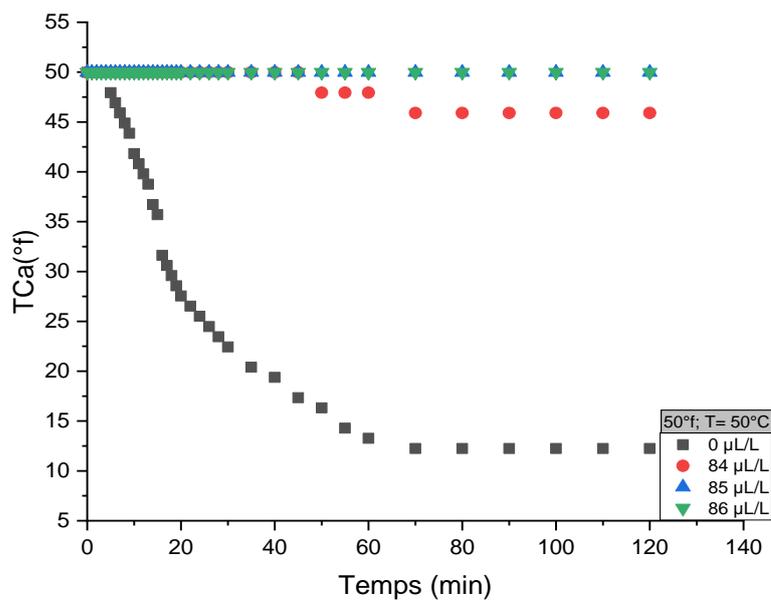
**Figure C.22:** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50 °f, 30 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur



**Figure C.23:** Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50 °f, 30 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur



**Figure C.24:** Evolution du pH en fonction du temps pour une eau CCP à 50 °f, 50 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur



**Figure C.25:** Evolution du TCa en fonction du temps pour une eau CCP à 50 °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.

Lorsque le volume d'inhibiteur optimal est atteint, 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 20°C (T=30 °C à T=50 °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.

• **Tableau récapitulatif des résultats**

L'ensemble des valeurs des concentrations optimales obtenues à différentes duretés 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 et 50 °f), les volumes efficaces en inhibiteur ajoutés restent relativement faibles (6  $\mu\text{L.L}^{-1}$ ). 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 à (50°f ,50 °C) on a besoin de 85  $\mu\text{L.L}^{-1}$ .

**Tableau C.6. : 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 ( $\mu\text{L.L}^{-1}$ )		
	30 °C	40 °C	50 °C
30	6	/	18
40	/	29	/
50	6	/	85

# Conclusion

## Conclusion

L'entartrage est un phénomène assez long à se manifester dans les installations où circulent les eaux naturelles. Sa mise en œuvre pour des études en laboratoire fait appel à des techniques permettant d'apprécier le pouvoir entartrant d'une eau dans un délai aussi court.

Le travail présenté dans ce mémoire vise comme objectif principal la compréhension du mécanisme d'entartrage et aussi le mécanisme de son inhibition. Différents paramètres qui influencent la formation du tartre ont été étudiés à savoir la dureté de l'eau et sa température.

Pour suivre la cinétique d'entartrage, on a utilisé la méthode de LCGE (dégazage du CO<sub>2</sub> 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 de 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 la température 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 l'inhibition totale du carbonate de calcium on a utilisé un inhibiteur chimique, à base de phosphonate à savoir le TD-ASCAL. L'ajout de cet inhibiteur à l'eau du CCP a une influence sur l'évolution du pH et du titre calcique en fonction du temps. Quand on augmente la concentration d'inhibiteur le temps de germination augmente, ce qui indique que ce dernier empêche la germination et bloque la croissance des cristaux. Le pH ainsi que le titre calcique de l'eau deviennent presque constant après l'ajout de la concentration efficace d'inhibiteur indiquant que la précipitation est retardée.

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

### **Perspectives**

Pour mieux cerner l'action des inhibiteurs chimique TD-ASCAL, il serait souhaitable de compléter cette étude par :

- Une étude plus approfondie sur le mécanisme d'inhibition du dépôt de tartre.
- Des tests avec des eaux réelles, pour voir l'influence des autres ions sur les mécanismes d'inhibition, ainsi que l'effet d'inhibition sur d'autre substrats.
- Des techniques d'analyses pour déterminer la concentration de chaque ion présent dans l'eau pour suivre leurs évolutions au cours du temps.

# Références bibliographiques



## Références Bibliographiques

**[1] ELKOUADI.N**

« Inhibition de l'entartrage par l'extrait de feuilles d'olivier » ; Mémoire Master, Université M'Hamed Bougera Boumerdes (2016).

**[2] DGRÉMONT**

« Mémento technique de l'eau ». Tom1, 2<sup>ème</sup> édition. Technique et documentation, France (1952).

**[3 ] ARZATE.A AND AL**

« Entartrage des échangeurs de chaleur dans l'industrie alimentaire. Problématique Acéricole » ; 4010052-RVL-0813, (2013).

**[4] BOULAHLIB-BENDAOUD.Y, GHIZELLAOUI.S**

« Effect of temperature on the efficiency of inorganic phosphate used as antiscaling inhibitors ». J.Mater.Environ,Sci 6.2 (2015) 307-314.

**[5] LOUADJ.A**

« Simulation des phénomènes d'entartrage : étude du système calco-carbonique des eaux saumâtres » ; thèse de Magister, Université de Blida (2009).

**[6] MANZOLA.A.S, BEN AMOR.M**

« Étude des équilibres des phases du carbonate de calcium : influence des compagnons de cristallisation » ; J. Phys. IV France 11(2001) 10-182.

**[7] ALOUACHE.S, YAHIAOUI.S**

« Étude de l'effet inhibiteur de l'extrait du Grenadier (Punica Granatum) sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium » ; Mémoire Master, Université A-Mira Bejaia (2019).

**[8]ELFIL.H**

« 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).

**[9]KERAR.A**

« Étude électrochimique et physico-chimiques des conduites d'eaux potable ». Thèse de Doctorat,

Université Ferhat Abbas-Setif 1(2016).

**[10]EDWARDS.M AND AL**

«Calcium carbonate formation in water distribution systems and autogenous repair of leaks by inert particule clogging »; Thesis of the Virginta Polytechnic Institute and State university in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of science, Blacshburg (2016).

**[11]BOULAHLIB.Y née BENDAOU**

« Contribution à l'étude des procédés électrochimiques d'adoucissement des eaux dures » ; Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri, Constantine (2015).

**[12]CHERCHARI.N, CHIKBOUNI.W**

« Etude comparative de cinq inhibiteurs d'entartrage par la technique chronoampérométrie » ; Mémoire de Master, Université A-Mira de Bejaia (2005).

**[13]WALHA.K**

« Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud tunisien » ; Thèse de Doctorat, Université de SFAX de Tunisie (1999).

**[14]**L'eau dans les établissements de santé, comité technique régional de l'environnement hospitalier, Rhône Alpes (1995).

**[15]GHETTAS.B**

« Contribution à l'étude qualitative et quantitative des phénomènes de corrosion et l'entartrage causés par les eaux géothermales dans les conduites d'AEP » ; Mémoire de Licence, Université kasdi Merbah Ouargla (2011).

**[16]HANAFLI.Y**

«Caractérisation électrochimique de l'entartrage et inhibition par l'acide hydroxypropylenediphosphonique : cas de la pompe à vide de la papeterie de BABA-ALI » ; Mémoire de Magister, Boumerdès (2005).

**[17]CAMBRE SYNDICALE** de la recherche et de la production du Pétrole et du Gaz Naturel, Commutédes techniciens, Circuits eau de mer, Traitement et Matériaux, Editions Techip, Paris (1993), 71-195.

**[18]LEDION.J, LEROY.P**

« Nouvelle méthode d'évaluation des procédés "antitartre" physiques » ; Tribunedel'eau.N°567/7-(1994).

**[19]LE COAT**

Mise au point d'une technique expérimentale de détermination u rapport Mg/Cadans les dépôts calcomagnésiens formés sur de l'acier protégé cathodiquement, Rapport DIT II fremer (1994).

**[20]FISHER.K.P, FINNEGAN. J.E**

Cathodic protection be haviour of steelinse awater and theprotection properties of the calcareous deposits,Corrosion congress (1989).

**[21]HORT.C, ROQUES.H**

Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. Tribune de l'eau, N°587/3- (1997).

**[22]HORT.C**

« Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage » ; Thèse de Doctorat I.N.S.A, Toulous (1994).

**[23]GIROU.A**

« Etude de la cinétique de précipitation des carbonates de calcium en phase aqueuse». Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, (1992).

**[24]ROQUES.H**

« Fondamentaux théoriques du traitement chimiques des eaux ». Volumes I. Techniques et Documentations-Edition Lavoisier. Paris (1990).

**[25]MANI.A AND AL**

«L'entartrage et colmatage de l'écoulement dans la conduite de l'eau» ; Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj (2015).

**[26]MEDFOUNLS**

« Adoucissement des eaux géo thermales de l'oued r'hir. étude comparative de deux types de chaux (CaOet Ca (OH)<sub>2</sub>) » ; Thèse de Magister ,Université Kasdi Merbah Ouargla (2007).

**[27]TEGHIDET.H**

« 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 A-Mira Bejaia (2004).

**[28]**<https://www-techniques-ingenieur-fr.sndl1.arn.dz/base-documentaire/materiauxth11/adjuvants-des-plastiques-42138210/carbonate-de-calcium-additif-multifonctionnelam3222/>

**[29]SCHNEBELEN.M**

« 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).

**[30] ROQUES.H**

Chemical water treatment: principles and practice.VCH,Inc. New York (1996).

**[31] ZAIDL.N, SKLAB.S**

« Étude de l'efficacité de l'inhibiteur d'entartrage MEDHYBIT par la technique de dégazage contrôlé. Effet de la dureté, de la température et du substrat » ; Mémoire de DEUA, université A-Mira Bejaia (2009).

**[32] BELARBI.Z**

« Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé : Utilisation d'inhibiteurs verts » ; Mémoire de Magister, Université A-Mira Bejaia (2009).

**[33] BENSLIMANE.S**

« 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 (2017).

**[34] HULF, LEDION.J**

« Evaluation methods for the scaling power of water » ; Journal European of Water Quality, T.33,Fasc. 1 (2002).

**[35] TLILI.M.M**

« Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage » ; Thèse de Doctorat, Université de SFAX de Tunisie (2002).

**[36]ALBINGRE.L, LEPETICORPS.Y**

« Institut chimie et matière condensée de bordeaux » ; Les cahiers de l'ADF -N°12 -13 -1er trimestre (2002).

**[37] TEGHIDET.H**

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

**[38] BEHRENS. G AND AL**

Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate.Spectroscopy Letters 28 (1995) 983-995.

**[39]DESCOUENS.D**

« Calcite - Bruniquel Tarn-et-Garonne, Midi-Pyrénées France - (8x6(XX2.5) cm) »(2009).

**[40]ALLALOUS, MADENE.H**

« Prétraitement des eaux d'injection nécessitant un chauffage dans le but de prévenir les problèmes de dépôt de carbonate de calcium » ; Mémoire de Master, Université M'HAMED BOUGARA BOUMERDES (2017).

**[41]YANJIA.C**

« 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, (2013).

**[42]ROLLAND.C**

Doctonat, L'encyclopédie de référence des médecines naturelles (2021).

**[43]GUISL.C, MERAD.M**

« Étude comparative de l'effet d'inhibiteurs verts de la précipitation du carbonate de calcium par la méthode de dégazage contrôlé du CO<sub>2</sub> » ; Mémoire de Master, Université A-Mira béjaia (2020).

**[44]ROQUES.H**

« Fondements théoriques du traitement chimique des eaux » ; 1 (1989), Edition Lavoisier TEC etDOC, 217-508.

**[45] SEMINERAS.H**

« Étude des méthodes d'évaluation et d'inhibition du pouvoir incrustant des eaux dures » ; Thèse Doctorat, université des frères Mentouri Constantine (2018).

**[46] DROCHON.M**

«Cristallisation sous champ magnétique : applications dans la prévention du phénomène d'entartrage » ; Thèse Docteur d'état, université de bordeaux (2018).

**[47] ELFIL.H**

« Étude des phénomènes d'entartrages : Système calco-carbonique CO<sub>2</sub>- H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> » ; Evaluation du pouvoir entartrant de l'eau, centre de recherche et des technologies de l'eau, MEDREC (2006).

**[48] AMRHEIN.C AND AL**

«Calcite supersaturation in soil suspensions »; Soil Science, 156 (1993), 163-170

**[49] GHIZELLAOUI.S AND AL**

«Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes»; Desalination 206(2007) 185–197.

**[50] BELARBI.Z**

« 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 A-Mira Bejaia (2014).

**[51] ANTONY.A AND AL**

« Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems »; Journal of Membrane Science 383 (2011) 1- 16.

**[52] CHOSSAT.J.C**

« Entretien en micro-irrigation ». 2ème édition Cemag ref (1995) 46.

**[53] AIDOU.D**

« 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, (2017)

**[54] LEDION.J**

« Obtention et études de dépôts minéraux protecteurs formés par voie électrolytique sur des surfaces métalliques » ; Thèse de Doctorat d'État, université de Paris IV (1977).

**[55] AMOR.Y AND AL**

« 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, 92(2004) 53-61.

**[56] KETRANE.R AND AL**

«Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation». Desalination (2010).

**[57] QINGFENG.Y**

«Inhibition of CaCO<sub>3</sub> scaling in reverse osmosis system by zinc ion» ; Chinese. Chem. Eng. 14 (2006), 178-183.

**[58] LISITSIN.D AND AL**

«Inhibition of CaCO<sub>3</sub> scaling on RO membranes by trace amounts of zinc ions»; Desalination 183

(2005)289-300.

**[59] MEYER.H.J**

« The influence of impurities on title growth rate of calcite»; J. Crystal Growth 66 (1984), 639- 646  
North Holland, Amsterdam

**[60] HERZOG.R.E AND AL**

« Magnetic water treatment: The effect of iron on calcium carbonate nucleation and growth »;  
Langmuir5(1989) 861–867.

**[61] HADFLA, AND AL**

« The Evaluation of the scaling power: The method of controlled degassing » Phys. Chem. news 49  
(2009) 88-92.

**[62] GARCIA.C**

« 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.» ; Thèse de Doctorat. PhD thesis. University of  
Paris VI, France ( 2000).

**[63] KOTBIA.L**

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

**[64] 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).

**[65] LABIOD.K**

« Étude du caractère incrustant des eaux et son inhibiteur par des essais chimiques et  
d'électrodéposition » ; Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine (2010).

**[66] ZAHID.A**

« mineral scales in biological and industrial systems »; Taylor & Franci Group, London New York  
(2014).

**[67] YAHIAOUL.C**

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

inhibiteurs verts » ; Mémoire de Master, Université A-Mira Bejaia (2019).

**[68] DEKKOUCHE.S, BECHAR.B**

« Étude du phénomène d'entartrage et de son inhibition par un tartrifuge vert par la méthode de dégazage contrôlé du CO<sub>2</sub> » ; Mémoire de Master, Université A.MIRA Bejaia (2014).

**[69] ADOUANE.S, BERKOUK.F**

« 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) » ; Mémoire de Master, Université A-MIRA, Bejaia (2021).

**[70] LEDION.J AND AL**

« Détermination du caractère incrustant d'une eau par essai d'entartrage accéléré ». TSM-L'eau 80 (1985) (7-8) 323-328.

**[71] LEDION.J AND AL**

« L'entartrage des Matières plastiques ». TSM l'Eau (1993) 7-8 .355-360.

**[72] LÉDION.J AND AL**

« The scaling behaviour of copper ». j. water srt-aqua, to be published.

**[73] TAHL.M.C, ZEGGAGH.D**

« Étude comparative de l'efficacité d'un inhibiteur chimique et d'un inhibiteur vert sur l'entartrage par la méthode de dégazage contrôlée LCGE sur un substrat en PVC » ; Mémoire de Master, Université A.MIRA Bejaia (2020)

**[74] CHAMBERK.S, BEZZI.D**

« Conception et réalisation d'une installation d'étude du phénomène d'entartrage par la méthode de dégazage contrôlé, influence de certain paramètres » ; Mémoire d'Ingéniorat, Université de Bejaia (2005).

**[75] MOULIN.P, ROQUE.H**

« Zeta potential measurement of calcium carbonate », journal of colloid and Interface Science,.261, (2003).

**[76] ELFIL.H**

« Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud tunisien : étude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrages » ; Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse (1999).

**[77] HAMROUNIA.B, DHAHBIB.M**

« Calco-carbonic equilibrium calculation. Desalination » 152 (2002).

**[78] SCHAUSBERGER.P**

« scaling prediction based on thermodynamic equilibrium calculation-scopes and limitations »; Vienna University of technology Institute of Chemical Engineering Getreidermarkt, EDS European Desalination society, Greece, (2007).

**[79] GABRIELLI.C AND AL**

« Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process » ; j. Crystal Growth 200(1999), 236-250.

**[80] LÉDION.J AND AL**

« Modification du pouvoir entartrant de l'eau par chauffage micro-ondes » ; j.European of Water Quality, T.30, Fasc.1, (1999) 13-34.

**[81] GRITLIM**

« Protection de l'acier au carbone contre l'entartrage par un traitement à base de polymère non toxique et dopage aux cations cuivre et zinc » ; Thèse de Doctorat, Université de Tunis El Manar, Sorbonne Université (2019).

**[82] KEDDACHE.D, BOUASKEUR.H**

« Effet du substrat et de la nature de l'eau sur la précipitation et l'inhibition du tartre. Application de la spectroscopie d'impédances électrochimiques » ; Mémoire d'Ingénieur d'état, Université A-Mira de Bejaia (2011).

**[83] HADFLA**

« Évaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand agadir mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés » ; Thèse de Doctorat, Université IBN zohr Agadir (2012).

**[86] AUDISION.S, BERANGER.G**

« Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrage industriels » ; Presse polytechniques et universités Romandes (2010).

**[87] ALIM.I.F AND AL**

« Influence of Magnetic field on calcium carbonate precipitation ». Desalination, (2007) 163-168.

**[88] ROSSET.R**

« Les procédés physiques antitartres : mythe ou réalité? » ; L'Actualité Chimique, (1992)125-148.

**[89] KHALIL.A AND AL**

« Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique par impédancemétrie et microscopie électronique à balayage ». C.R.Acad. Sci. Paris 7(1993).316. Série II. 19-4.

**[90] DESJARDINS.R**

« Le traitement des eaux ». Technique et documents. Paris. (1997).

**[91] KHALIL.A AND AL**

Characterization of the efficiency of antiscala treatments of water. Part II: Physical processes. Journal of Applied Electrochemistry, 29 (1999), 339-346.

**[92] DOMINGUEZ.A**

« Contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage : Influence de la matière humique dans l'inhibition de la croissance cristalline du carbonate de calcium » ; Thèse de Doctorat INSA de Toulouse, (1994).

**[93] HASSON.D AND AL**

« State of the Art of Friendly "Green" Scale Control Inhibitors», A Review Article. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(2011), 7601-7607.

**[94] DUCCINI.Y AND AL**

« High performance oilfield scale inhibitors, in: Corrosion97», New Orleans, LA, NACE International, (1997).

**[95] NORINDA CHHIM.M**

« Effet d'additifs polymériques sur les cinétiques de précipitations de carbonates de calcium en présence de matières en suspension et de matériaux de corps d'échange thermique : applications aux circuits de refroidissement industriels » ; Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2019).

**[96] SACL.H, OUKHEMAMOU.S**

« Étude cinétique de la précipitation du carbonate de calcium et de son inhibition par la technique du pH critique » ; Mémoire de Master, Université A-Mira Bejaia (2021).

**[97] HANNAT.Y, BENBELLIL.H**

« Évaluation du pouvoir inhibiteur de l'extrait de feuilles de persil (*Petroselinum Crypsum*) vis-à-vis du phénomène d'entartrage » ; Mémoire de Master, Université A-Mira Bejaia (2021).

**[98] LABRAOUI-DJALLAL.K**

« Étude 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).

**[99] KETRANE.R**

« 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 (2010).

**[100] KETRANE.R ET AL**

« Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: effect of temperature and concentration »; *Desalination*, 249(2009) 1397-1404.

**[101] BOULAHLIB.Y, GHIZELLAOUI**

« Study of inhibition and temperature effect of phosphonate on hard growth water». *Chemical engineering transaction*,50 (2016)199-204.

**[102] DUVAL.C**

« Polypropylène PP. Technique de l'ingénieur». Article, AM 3320 (2004).

**[103] ACHILIN, BEN HAMLAT.N**

« Etude du comportement mécanique a température d'un polymère (polypropylène) » ; Mémoire de Master, Université de Mouloud MAMMERI Tizi Ouzou (2015).

**[104] DIABI AHLEM**

« Contribution à l'étude de phénomène du fluage de polyamide 6 sous l'effet des contraintes échelonnées » ; mémoire de Master, Université de Mohamed Khider de Biskra(2020).

**[105] ZIDOUNE.M**

« Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques » ; Thèse de Doctorat, Université Paris VI (1996).

**[106] KETRANE.R, YAHIAOUL.C**

« Scale precipitation on HDPE pipe by degassing of CO<sub>2</sub> dissolved in water », AQUA — Water Infrastructure, Ecosystems and Society 70 (2021) , 1204 doi: 10.2166/aqua.042





# ANNEXE

## ANNEXE

### Détermination du titre calcique par dosage volumétrique :

**Principe :** Titration complexométrique des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par l'EDTA à pH 10 en présence d'un indicateur métallochrome (le Noir ériochrome).

### Produits chimiques :

- Solution EDTA à 0,001M ;
- Indicateur coloré : Noir d'ériochrome ;
- Tampon pH égal à 10.

**Mode opératoire :** Après avoir prélevé 1ml de la solution à analyser, ajouter trois gouttes d'indicateur coloré avec trois gouttes du tampon pH= 10, la solution doit avoir une couleur rose. Titrer par la solution d'EDTA à 0,001M jusqu'au virage d'indicateur du violet au bleu. Soit V (ml) le volume de la solution d'EDTA.

**Mode de calcul :** Si on appelle C la concentration du calcium en  $\text{mol.L}^{-1}$ , et VEDTA le volume d'EDTA versé on a d'après la stœchiométrie de la réaction :

$$0,001 * \text{VEDTA (ml)} = 1(\text{ml}) * C (\text{mol.L}^{-1})$$

Sachant que la masse atomique du calcium est de 40,08 g/mol et que, selon la définition du degré français une solution à 4  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$  est à 1°f, on obtient :

$$\text{TCa(°f)} = \frac{0.001 * \text{VEDTA} * 40.08 * 1000}{1(\text{ml}) * 4} = \frac{10.2 * \text{VEDTA (ml)}}{1(\text{ml})}$$

## Résumé

Le domaine de l'eau en Algérie rencontre des problèmes divers dont le plus répandu et le plus persistant est le tartre dont le constituant principal est le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). Ce dernier est influencé par plusieurs paramètres à savoir le pH, la composition de l'eau en sels, la température et la nature des substrats utilisés. Ce dépôt compact qui adhère sur n'importe quelle surface peut causer de nombreux problèmes techniques et économiques. Pour cela trouver des inhibiteurs économiques et respectueux de l'environnement est l'un des principaux axes de recherche de nos jours.

Notre étude porte sur l'étude cinétique de la précipitation de l'entartrage qui a été suivie par la méthode de dégazage contrôlé de  $\text{CO}_2$ . Cette méthode d'entartrage accéléré se rapproche le plus du phénomène réel. La présente étude a été menée sur une cellule de travail en Polypropylène (PP), le matériau qui est largement utilisé pour les conduites d'eau sanitaire. La cinétique d'entartrage a porté sur des eaux CCP à des duretés de 30, 40 et 50 °f et à des températures de 30,40 et 50 °C.

Afin de remédier à ce phénomène, un inhibiteur chimique commercialisé à base de phosphonates (TD-ASCAL) a été ajouté à ces eaux jusqu'à atteindre la concentration optimale.

Il a été démontré que l'inhibiteur agit à de très faibles teneurs et agit par effet de seuil.

**Mots clés :** Entartrage, eau CCP, carbonate de calcium, inhibiteur d'entartrage, TD-ASCAL, LCGE, PP, pH, température

## Abstract

The field of water in Algeria encounters various problems, the most widespread and the most persistent of which is scale, the main constituent of which is calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ). The latter is influenced by several parameters, namely the pH, the composition of the water in salts, the temperature and the nature of the substrates used. This compact deposit that adheres to any surface can cause many technical and economic problems. For this, finding economical and environment-friendly inhibitors is one of the main axes of research nowadays.

Our study focuses on the kinetic study of scaling precipitation which was followed by the controlled  $\text{CO}_2$  degassing method. This accelerated scaling method comes closest to the real phenomenon. This study was conducted on a work cell made of Polypropylene (PP), the material that is widely used for sanitary water pipes. The scaling kinetics related to CCP waters at hardnesses of 30, 40 and 50 °f and at temperatures of 30.40 and 50 °C.

In order to remedy this phenomenon, a commercial chemical inhibitor based on phosphonates (TD-ASCAL) was added to these waters until the optimal concentration was reached.

It has been demonstrated that the inhibitor acts at very low levels and acts by threshold effect.

**Keywords:** Scaling, CCP water, calcium carbonate, scaling inhibitor, TD-ASCAL, LCGE, PP, pH, temperature





