

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira-Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème :

Étude du phénomène d'entartrage et de son inhibition par un tartrifuge vert par la méthode de dégazage contrôlé du CO₂

Présenté par :

Seghir DEKKOUCHE

Bouzid BECHAR

Soutenu le 23 juin 2014 devant le jury composé de :

Mr L. MAKHLOUFI

Professeur

Président

Mme N. ALIOUANE

Maître de conférences

Examinatrice

Mme H.TEGHIDET

Maître de conférences

Examinatrice

Mr R. KETRANE

Maître de conférences

Rapporteur

2013/2014

Remerciement

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier le bon Dieu le tout puissant de nous avoir donné le Courage, la volonté et la patience Pour achever Ce travail.

*Ces travaux qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique (LECVÉ) de l'université de Bejaia sous la direction du **Pr.L.CHAAL***

*Tout d'abord, nos remerciements s'adressent à la personne qui nous a proposé le sujet de mémoire et qui nous a encadré tout au long de ce travail: **Mr R. KETRANE**, pour sa pugnacité à toute épreuve, agrémentée de discussions constructives qui ont été le moteur de ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à **Mr L.MAKHLOUFI**, professeur à l'université A.MIRA de Bejaia d'avoir accepté de présider le jury ainsi qu'à **Mme N. ALIOUANE** et **Mme H. TEGHIDET** d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Nous sommes très reconnaissants envers tout le personnel du laboratoire en particulier **Melle N. ZAIDI**, **Mme S. TOUAZI** et **Mr R. MAIZIA** pour L'aide et les conseils.*

*Nous tenons à remercier le technicien du labo **Mr S. YOUNSAOUI** qui a mis à notre disposition tous les moyens possibles.*

*Nous adressons nos remerciements les plus sincères à tous les gens qui nous ont aidé du loin ou du près
Enfin nous ne saurions que trop remercier nos Familles, tjrs à nos côtés.*

À mes adorables parents
Pour votre amour
Pour tous vos sacrifices
Pour tout l'enseignement que vous m'avez transmis
En témoignage de mon éternelle reconnaissance
À Mabrouk mon frère et Cylia ma sœur
Ma chère grand-mère
Et à tous mes amis
Merci pour votre soutien

B.BECHAR

À mes parents

À toute ma famille

À tous mes amis

S. Deffouche

Abréviations

O.M.S : organisation mondiale de la santé.

PVC : polychlorure.

T : température.

PE : polyéthylène.

K_S : produit de solubilité

β: Coefficient de sursaturation.

K₁ : 1^{ère} constante de dissociation de l'acide carboxylique.

K₂ : 2^{ème} constante de dissociation de l'acide carboxylique.

TCa (°F) : titre calcique.

TAC (°F) : **titre Alcalimétrique.**

MEB : Microscopie électronique à balayage.

DRX : diffraction des rayons X.

LCGE :

NET : noir d'ériochrome T.

PRC : Technique de la précipitation contrôlée rapide.

CA : Chronoampérométrie.

CEG: Chronoélectrogavimétrie.

t_g : temps de germination.

EDTA : éthylènediaminetétracétique.

NTA : nitrilotriacétique.

°F : degré Français.

°C : degré Celsius.

pk₁ : logarithme de la 1^{ère} constante de dissociation de l'acide carboxylique.

pk₂ : logarithme de la 2^{ème} constante de dissociation de l'acide carboxylique.

Pi calcite : produit de solubilité de la calcite.

TCl: Titre de Chlore.

FI : Force ionique.

fca : Activité ionique calcique.

fHCO₃ : Activité ionique des hydrogénocarbonates.

PAI : Produit d'Activité Ionique.

Liste des figures

Figure I.1 : Cycle hydrologique.

Figure II.1: Formes de croissance d'un cristal aux instants t et t_0 .

Figure II.2: (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.

Figure II.3 : Différentes macles de calcite.

Figure II.4 : (a) : Projection de la structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras), (b) : Photo MEB de l'aragonite.

Figure II.5: (a)Projection de la structure cristallographique de la vaterite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras), (b):Photo MEB de la vaterite.

Figure II.6 : solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction de pH.

Figure III.1 : Distribution de CO_2 dans l'eau.

Figure III.2 : interactions entre les trois phases du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$.

Figure III.3 : courbe d'équilibre pour la calcite et l'amorphe à 30°C [33].

Figure IV.1 : Aspect d'une courbe chronoélectrogravimétrie.

Figure IV.2 : Aspect d'une courbe chronoélectrogravimétrie.

Figure V.1 : Schéma figuratif du dispositif expérimental de la technique de dégazage contrôlé (LCGE).

Figure V.2 : Photo du dispositif expérimental de la Technique de Dégazage Contrôlé.

Figure V.3 : Schéma représentatif de la cellule de travail.

Figure V.4 : Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai.

Figure V.5 : Organigramme de l'application Excel.

Figure VI.1 : Évolution temporelle type du pH d'une eau CCP à 30°F et à 30°C sur le PVC.

Figure VI.2 : Évolution temporelle type du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C sur le PVC.

Figure VI.3 : Évolution temporelle type du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C sur le PVC.

Figure VI.4 : Évolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur PVC

Figure VI.5 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur PVC.

Figure VI.6 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur PVC.

Figure VI.7 : Évolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur PE.

Figure VI.8 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur PE.

Figure VI.9 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) des eaux CCP et à différentes duretés à 30°C sur PE.

Figure VI.10 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures sur PVC.

Figure VI.11 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures sur PVC.

Figure VI.12 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures sur PVC.

Figure VI.13 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures sur PVC.

Figure VI.14 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures sur PVC.

Figure VI.15 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures sur PVC.

Figure VI.16 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PVC.

Figure VI.17 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PVC.

Figure VI.18 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PVC.

Figure VI.19 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30 °F et à différentes températures sur PE.

Figure VI.20 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures sur PE.

Figure V .21 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures sur PE.

Figure VI.22 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures sur PE.

Figure VI.23 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures sur PE.

Figure VI.24 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures sur PE.

Figure VI.25 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PE.

Figure VI.26 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PE.

Figure VI.27 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PE.

Figure VI.28 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à 30°C sur différents substrats.

Figure VI.29 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C sur différents substrats.

Figure VI.30 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C sur différents substrats.

Figure VI.31 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40° F et à 30°C sur différents substrats.

Figure VI.32 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à 30°C sur différents substrats.

Figure VI.33 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 40°F et à 30°C sur différents substrats.

Figure VI.34 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 30°C sur différents substrats.

Figure VI.35 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à 30°C sur différents substrats.

Figure VI.36 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 50°F et à 30°C sur différents substrats.

Figure VI.37 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30° F et à 40°C sur différents substrats.

Figure VI.38 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 40°C sur différents substrats.

Figure VI.39 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 30°F et à 40°C sur différents substrats.

Figure VI.40 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40° F et à 40°C sur différents substrats.

Figure VI.41 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à 40°C sur différents substrats.

Figure VI.42 : Évolution différentielle temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 30°F et à 40°C sur différents substrats.

Figure VI.43 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 40°C sur différents substrats.

Figure VI.44 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à 40°C sur différents substrats.

Figure VI.45 : Évolution différentielle temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 50°F et 40°C sur différents substrats.

Figure VI.46 : Analyse DRX des dépôts de carbonate de calcium sur le PVC.

Figure VI.47 : Analyse DRX des dépôts de carbonate de calcium sur le PE.

Figure VI.48 : Image d'un plot en PE avec déposition du tartre.

Figure VI.49 : Image d'un plot en PE avec déposition du tartre.

Figure VI.50 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.51 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.52 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.53 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.50 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.51 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.52 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.53 : Évolution temporelle du titre calcique(TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.54 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.55 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.56 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à 40°C en présence d'inhibiteur

Figure VI.57 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.58 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.59 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.60 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.61 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.62 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.63 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.64 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.65 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.66 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.67 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.68 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.69 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.70 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.71 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.72 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Figure VI.73 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Liste des tableaux

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

Tableau II.2: Concentration de CO_2 dissous dans l'eau en fonction de la température.

Tableau III.1 : les équations de l'équilibre calcocarbonique.

Tableau V.1 : Conditions de travail.

Tableau VI.1 : les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés sur le PVC.

Tableau VI.2 : les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés sur le PE.

Tableau VI.3 : les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet du substrat sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C .

Tableau VI.4 : les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet du substrat sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C .

Tableau VI.5 : Tableau récapitulatif des résultats issus de l'étude cinétique de l'entartrage.

Tableau VI.6 : Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) sur les substrats en PE et en PVC. Eau CCP à 50°F à 40°C .

Tableau VI.7 : Volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à différentes duretés et à différentes températures sur le substrat en PVC.

Tableau VI.8 : Volumes optimaux en inhibiteur vert pour une eau CCP à différentes duretés, à différentes températures sur PE.

Tableau VI.9 : volumes optimaux en inhibiteur à différentes conditions expérimentales.

Sommaire

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur l'eau

I.1. Cycle hydrologique	3
I.2. Répartition de l'eau sur la planète	4
I.3. Composition des eaux naturelles	4
I.3.1. Éléments minéraux	5
I.3.1.1. Principaux éléments.....	5
I.3.1.2. Les éléments indésirables	6
I.3.1.3. Les éléments toxiques.....	7
I.3.2. Gaz dissouts	7
I.3.3. Organismes vivants	8
I.4. Dureté des eaux et ses conséquences	8
I.4.1. types de duretés	8
I.4.1.1. Dureté calcique et magnésienne	8
I.4.1.2. Dureté carbonatée et non carbonatée	8

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

II.1. Causes de l'entartrage	10
II.2. Conséquences de l'entartrage	11
II.2.1. Conséquences hydrauliques	11
II.2.2. Conséquences bactériologiques	11
II.2.3. Conséquences technologiques	11
II.2.4. Conséquences thermiques et énergétiques	12
II.2.5. Conséquences économiques	12
II.3. Généralités sur la cristallisation du carbonate de calcium	12

II.3.1. Sursaturation	12
II.3.2. Germination	13
II.3.2.1. Germination homogène	13
II.3.2.2. Germination hétérogène	14
II.3.2.3. Croissance cristalline	14
II.4. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium	15
II.4.1. Calcite	16
II.4.2. Aragonite	18
II.4.3. Vaterite	18
II.4.4. Carbonate du calcium amorphe (CCA).....	19
II.5. Solubilité de carbonate de calcium dans l'eau	20
II.6. Paramètres influençant le phénomène d'entartrage	21
II.6.1. Influence de la dureté de l'eau	22
II.6.2. Influence du pH	22
II.6.3. Influence de la température	22
II.6.4. Présence dans l'eau d'éléments favorisant l'entartrage	23
II.6.5. Influence de la nature du substrat	23

Chapitre III : Équilibres calcocarboniques

III.1. Distribution du CO ₂ dans l'eau.....	25
III.2. Mise en équations du système calcocarbonique	26
III.2.1. Interface gaz/liquide	28
III.2.2. Phase liquide	28
III.2.3. Interface solide/liquide	29
III.3. Rupture des équilibres	30
III.4. Calcul et tracé des courbes d'équilibres	30

Chapitre IV : Techniques d'évaluation du pouvoir entartrant et lutte contre l'entartrage

IV.1. Techniques d'évaluation du pouvoir entartrant	35
---	----

IV.1.1. Techniques chimiques	35
IV.1.1.1. Technique de dégazage contrôlée LCGE	35
IV.1.1.2. Technique de la double décomposition	36
IV.1.1.3. Technique de la précipitation contrôlée rapide (PRC)	36
IV.1.1.4. Technique de pH critique.....	36
IV.1.2. Techniques électrochimiques.....	36
IV.1.2.1. Chronoampérométrie (CA)	37
IV.1.2.2. Chronoélectrogavimétrie (CEG)	37
IV.1.2.3. Impédancemétrie.....	39
IV.1.3. Méthode thermiques	39
IV.2. Procédés de lutte contre l'entartrage	39
IV.2.1. Traitements physiques	40
IV.2.2. Traitements chimiques	40
IV.2.2.1. Vaccination acide	40
IV.2.2.2. Décarbonatation à la chaux	41
IV.2.2.3. Séquestration	41
IV.2.2.4. Adoucissement	42
IV.3. Inhibiteurs d'entartrage.....	42
IV.3.1. Mode d'action.....	42
IV.3.2. Différents types d'inhibiteurs	43
IV.3.2.1. Phosphates inorganiques	43
IV.3.2.2. Phosphates organiques ou phosphonates.....	44
IV.3.2.3. Polycarboxylates	44
IV.3.2.3. Inhibiteurs verts	45

Chapitre V : Mise en œuvre expérimentale

V.1. Objectif du travail.....	48
V.2. Description du dispositif expérimental	48
V.2.1. Cellule de travail	49
V.2.2. Bain thermostaté.....	50
V.2.3. Thermostat	50
V.2.4. Compresseur d'air	50

V.2.5. Débitmètre à gaz.....	50
V.2.6. Dévisisculaire	50
V.2.7. pH-mètre avec sonde de température	51
V.2.8. Micropipette	51
V.3. Solutions et réactifs	51
V.3.1. Solutions d'eau calcocarboniquement pure (CCP)	51
V.3.2. Solution d'EDTA à 0,01 M.....	51
V.3.3. Solution de noir d'ériochrome T (NET) dans l'éthanol absolu.....	51
V.3.4. Solution tampon ammoniacal à pH=10.....	51
V.3.5. Solution d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄) à 0,1M	51
V.3.6. Inhibiteur	52
V.4. Condition opératoire.....	52
V.5. Principe de la Technique de dégazage contrôlé LCGE.....	52
V.6. Déroulement d'un essai	52
V.7. Calcul du coefficient de sursaturation (β).	54

Chapitre VI : Résultats et discussion

VI.1. Étude de la cinétique de l'entartrage	57
VI.1.1. Étude de l'effet de la dureté de l'eau sur la cinétique de l'entartrage	60
VI.1.1.2. Étude de l'effet de la dureté de l'eau sur la cinétique de l'entartrage à 30°C sur le PVC	60
VI.1.1.2. Étude de l'effet de la dureté de l'eau sur la cinétique de l'entartrage à 30°C sur le PE	62
VI.1.2. Étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage.....	64
VI.1.2.1. Étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés sur le PVC.....	64
VI.1.2.2. Étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés sur le PE.....	69
VI.1.3. Étude de l'effet du substrat sur la cinétique de l'entartrage	75
VI.1.3.1. Étude de l'effet du substrat sur la cinétique de l'entartrage pour des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C	75
VI.1.3.2. Étude de l'effet du substrat sur la cinétique de l'entartrage pour des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C	80

VI.1.4. Récapitulation	84
VI.1.5. Évolution des masses déposées de tartre	85
VI.1.6. caractérisation des dépôts par diffraction aux rayons X (DRX)	86
VI.2. inhibition du phénomène d'entartrage	88
VI.2.1. Substrat en PVC.....	88
VI.2.1.1. Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures en présence d'inhibiteur.....	88
VI.2.1.2. Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 40 °F et à différentes températures en présence d'inhibiteur.....	91
VI.2.1.3. Évolution temporelle du pH et du titre calcique à d'une eau CCP à 50 °F à différentes températures en présence d'inhibiteur.....	94
VI.2.1.4. Tableau récapitulatif des résultats.....	97
VI.2.2. Substrat en PE.....	98
VI.2.2.1. Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures en présence d'inhibiteur.....	98
VI.2.2.2. Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures en présence d'inhibiteur.....	101
VI.2.2.3. Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 50 °F et à différentes températures en présence d'inhibiteur.....	104
VI.2.2.4. Tableau récapitulatif des résultats.....	107
VI.2.3. Tableau récapitulatif des volumes optimaux en inhibiteur ajouté	107
VI.2.4. Conclusion	108
Conclusion Générale	109
Annexe	111
Référence bibliographique	112

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à la vie et est connue pour être un solvant universel. Durant son voyage à travers les diverses couches géologiques, elle dissout de nombreux minéraux présents dans l'environnement, en particulier le calcium. Plus l'eau est chargée en sels de calcium et de magnésium, plus elle est dure. Cette dernière conduit à la précipitation du tartre qui nuit beaucoup aux réseaux de distribution d'eau dans les installations industrielles mais également dans les réseaux des eaux potables (AEP) et d'irrigation. En Algérie, si les réseaux d'eau d'irrigation sont en polychlorure de vinyle (PVC), les réseaux d'AEP sont de plus en plus en polyéthylène (PE), ce qui permet d'éviter les problèmes de corrosion rencontrés dans les conduites métalliques.

La formation de dépôts compacts et adhérents de carbonate de calcium sur les surfaces métalliques ou non, reste une préoccupation majeure, en raison de ses conséquences sur le plan de l'efficacité, de la sécurité des installations de distribution et de traitement d'eau et des pertes financières qui en découlent. Dans la plupart des cas, par l'élévation du pH qu'elle provoque souvent par chauffage, c'est la perte due au dioxyde de carbone qui entraîne la précipitation du carbonate de calcium, selon un processus homogène ou hétérogène. C'est seulement lorsque le précipité formé se fixe sur les parois, que l'on a coutume d'utiliser le terme entartrage [1].

Il est possible de prévenir l'entartrage en agissant sur les causes et les conséquences de formation des cristaux. Malgré les traitements visant à le limiter, ce phénomène est le plus souvent vécu comme une fatalité [1]. La lutte contre ce phénomène est donc tributaire d'une compréhension et de la maîtrise des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium [2].

La formation de dépôt de tartre demande un temps assez long pour se manifester dans les conduites des installations domestiques et agricoles. Pour cela des méthodes accélérées pour l'étude du phénomène d'entartrage ont marqué un tournant décisif dans l'étude des paramètres influençant la déposition du carbonate de calcium [3]. Ces techniques peuvent être classées en trois grandes familles à savoir les méthodes électrochimiques, les méthodes chimiques et les méthodes thermiques [1].

Dans la présente étude, nous nous intéressons à la technique de dégazage contrôlé mise au point par Henry Roques en 1964 connue également sous le nom LCGE, nom du laboratoire qui a développé le montage (Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement).

Cette technique consiste à sursaturer l'eau à étudier en insufflant un gaz à faible pression en CO₂ qui est, le plus souvent, l'air atmosphérique qui semble le plus proche à la reproduction du phénomène d'entartrage naturel [1,2].

L'objectif du présent travail est l'étude de la cinétique d'entartrage et l'influence de trois paramètres à savoir la dureté de l'eau, sa température et la nature du substrat sur la précipitation du carbonate de calcium. Nous nous sommes intéressés également à l'inhibition du phénomène d'entartrage par la mise en essai d'un inhibiteur vert à base d'un extrait végétal d'une plante du sud algérien.

La première partie de ce mémoire, consacrée à la synthèse bibliographique et à l'approche théorique du problème d'entartrage, est subdivisée en quatre chapitres :

- Chapitre I : Généralité sur l'eau naturelle ;
- Chapitre II : Phénomène d'entartrage et cristallographie de carbonate de calcium ;
- Chapitre III : Équilibres calcocarboniques ;
- Chapitre IV : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant et lutte contre le phénomène d'entartrage.

Cette synthèse bibliographique est suivie d'une autre partie composée de deux autres chapitres à savoir :

- Chapitre V : Mise en œuvre expérimentale ;
- Chapitre VI : Discussion des résultats.

La synthèse de l'ensemble des résultats obtenus est donnée en conclusion générale à la fin de ce mémoire avec proposition d'un certain nombre de points à développer en perspective.

Chapitre I : Généralités sur l'eau

Chapitre I : Généralités sur l'eau

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

L'eau (H₂O), dans sa forme pure, est un composé simple. Elle se présente naturellement dans l'un de trois états de base, soit sous forme solide (glace), liquide ou gazeuse (brouillard, nuages, etc.)

I.1 Cycle hydrologique :

On peut appliquer au cycle de l'eau la fameuse phrase de Lavoisier : “ Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme ”.

L'eau change d'état au cours de son cycle, passant de l'état gazeux à l'état liquide ou à l'état solide. Cependant, sa quantité globale est restée inchangée depuis trois milliard d'années, date de son apparition sur terre [4].

Nous voyons l'eau émerger apparemment de nulle part, en tombant du ciel sous forme de précipitations (pluie ou neige). Lorsque tombe la pluie, plusieurs choses peuvent se produire. Une fois qu'elle a atteint le sol, l'eau peut se déplacer par ruissellement sur les surfaces imperméables (roches, sols durs, chaussées) et aboutir dans les cours d'eau, les lacs et les océans. Une partie de l'eau s'introduit dans le sol (processus que l'on appelle infiltration) et réalimente les ressources en eaux souterraines ou est absorbée par les plantes par leurs racines. L'eau qui ne s'infiltré pas dans le sol finit par retourner dans l'atmosphère sous l'effet de l'évaporation et de la transpiration végétale (évaporation de l'eau à partir des surfaces exposées des végétaux). La combinaison de ces deux processus est ce que l'on appelle l'évapotranspiration [5]. (Figure I.1)

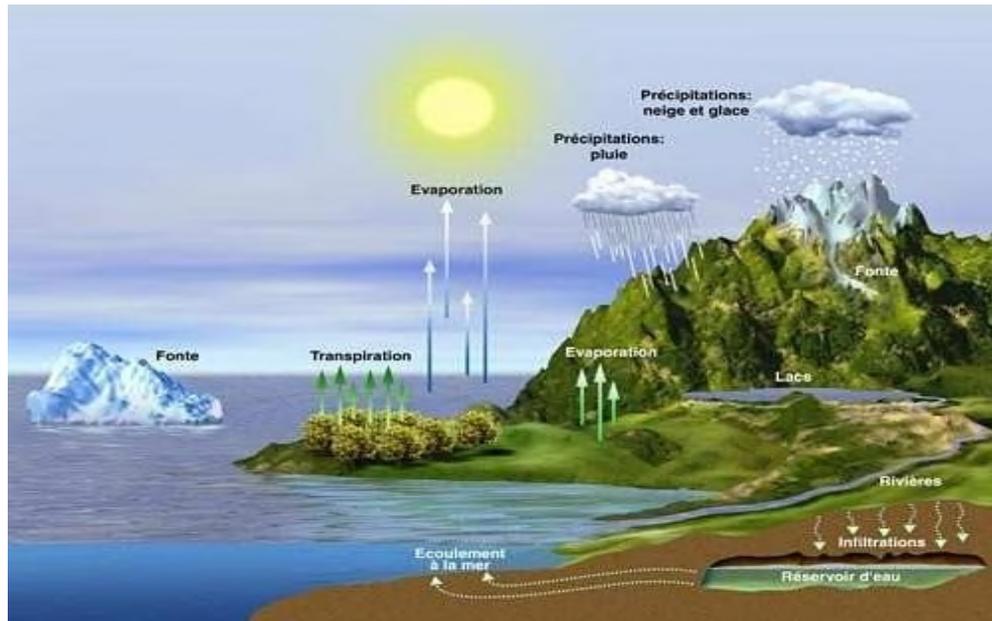


Figure I.1 : Cycle hydrologique

I.2 Répartition de l'eau sur la planète :

Dans l'optique de son utilisation par l'Homme, les aspects quantitatifs et qualitatifs de l'eau sont liés :

- 97 % de l'eau se trouve dans l'océan mais elle est salée ;
- l'atmosphère, qui retient seulement un cent millième de l'eau douce, joue cependant un rôle clef dans le cycle hydrologique par le recyclage rapide qu'elle assure ;
- les calottes polaires, notamment celle de l'Antarctique, stockent les trois quarts de l'eau douce de la planète, cette réserve étant malheureusement inaccessible ;
- l'eau que nous utilisons provient essentiellement des lacs, des cours d'eau et des nappes d'eau souterraines. Si pour l'essentiel ces ressources sont renouvelables, il existe des gisements d'eaux souterraines dites fossiles peu impliqués dans le cycle de l'eau compte tenu de leur profondeur (jusqu'à 2300 m), qui constituent des stocks quasi non renouvelables à l'échelle humaine : le renouvellement n'est jamais nul mais il est très lent de l'ordre de plusieurs millénaires ou dizaine de millénaires [4].

I.3 Composition des eaux naturelles :

En raison de sa capacité à dissoudre de nombreux composés, on trouve rarement de l'eau pure dans la nature. Car pendant sa condensation, sa précipitation et son cheminement

dans le sol l'eau absorbe des quantités variables de dioxyde de carbone et d'autres gaz, contenus dans l'atmosphère, ainsi que certaines matières organiques ou minérales de plus. Dans certains cas les précipitations peuvent apporter des retombées radioactives à la surface de la terre. [6]

I.3.1 Éléments minéraux :

Au cours de leur infiltration dans le sol, les eaux s'enrichissent en substances minérales et changent de composition selon les la nature des terrains traversés.

I.3.1.1 Principaux éléments :

- **Calcium :**

Le calcium est un métal alcalino-terreux extrêmement répandu dans la nature et en particulier dans les roches calcaires sous forme de carbonates. Composant majeur de la dureté de l'eau, le calcium est généralement l'élément dominant des eaux potables. La directive de la communauté européenne indique comme teneur en calcium des eaux destinées à la consommation humaine un niveau guide de 100 mg/L [7].

- **Magnésium :**

Le magnésium est un des éléments les plus répandus dans la nature, il constitue environ 2,1 % dans l'écorce terrestre et il est, par ordre d'importance, le deuxième cation contenu dans les cellules après le potassium.

La directive des communautés européennes indique comme teneur en magnésium des eaux destinée à la consommation humaine un niveau guide de 30 mg/L et une concentration maximale admissible de 50 mg/L [7].

- **Potassium :**

Bien que dans les roches la teneur en potassium soit presque aussi importante que celle de sodium, sa présence dans les eaux naturelles ne dépasse pas habituellement 10 à 15 mg/L [6].

La directive de la communauté européenne indique comme la teneur en potassium des eaux destinées à la consommation humaine un niveau guide de 10mg/L et une concentration maximale admissible de 12 mg/L [7].

- **Sodium :**

Le sodium est un élément constant dans l'eau, toutefois, les concentrations peuvent être extrêmement variables allant de quelques dizaines de mg à 500 mg/L et même au-delà, l'O.M.S recommande une valeur limite de 200 mg/L [7].

- **Chlorures :**

Les teneurs en chlorures des eaux sont extrêmement variées et liées principalement à la nature des terrains traversés [6].

La réglementation française, les normes américaines et l'O.M.S recommandent que la teneur en chlorures des eaux ne doit pas dépasser 250 mg/L [7].

I.3.1.2 Les éléments indésirables :

- **Fer :**

Les eaux de surface peuvent contenir jusqu'à 0,5 mg/L de fer qui peut avoir pour origine la lixiviation des terrains traversés, ou les pollutions industrielles ; dans les eaux de distribution, il provient le plus souvent de la corrosion des conduites d'amenées. Le fer peut se rencontrer jusqu'à une teneur de 10 mg/L dans les eaux de sondage. Ce métal à l'état ferreux est assez soluble dans l'eau ; il précipite à la suite du départ de l'anhydride carbonique et par oxydation à l'air.

Les normes américaines et l'O.M.S ont retenu une valeur limite de 0,3 mg/L, pour les usages industriels, en particulier pour les industries alimentaires, il est recommandé de ne pas dépasser 0,2 mg/L [7].

- **Manganèse :**

Le manganèse présent dans l'eau peut s'y trouver à des valences différentes (2, 3, 4), à l'état soluble ou en suspension ou sous forme de complexe. Le manganèse est nécessaire à l'homme pour la croissance.

L'O.M.S, Les normes américaines et la réglementation française indiquent pour l'eau destinée à la consommation humaine une limite de 0,05 mg/L [7].

- **Nitrates :**

Toutes les formes d'azote (azote organique, ammoniacque, nitrites...) sont susceptibles d'être à l'origine des nitrates par un processus d'oxydation biologique.

L'O.M.S indique comme valeur limite pour les nitrates 10 mg/L (exprimée en N), les normes américaines donnent le chiffre de 45 mg/L [7].

- **Nitrites :**

Les nitrites peuvent être rencontrés dans les eaux, mais généralement à des doses faibles, l'O.M.S retient cette même valeur limite de 0,05 mg/L [7].

I.3.1.3 Les éléments toxiques :

- **Plomb :**

Le plomb est un constituant naturel mineur, largement réparti dans la croûte terrestre à des teneurs de l'ordre de 13 mg/kg. Les sols acides sont généralement moins riches en plomb que les sols alcalins. La majorité de plomb véhiculé par les eaux de surface se retrouve dans les sédiments. Ce métal est en effet si répandu et si utilisé dans l'industrie que les possibilités de pollution sont extrêmement nombreuses et variées. La présence du plomb dans l'eau pose de grands problèmes pour la santé humaine, pour cela l'O.M.S retient une valeur limite de 0,05 mg/L [7].

- **Chrome :**

Le chrome est présent en petite quantité dans la nature, c'est un élément anormal de l'eau ; sa présence est le plus souvent liée aux rejets des ateliers de galvanoplastie ; le chrome peut se trouver à l'état trivalent (chromites), ou bivalent (chromates et dichromates).

L'O.M.S ainsi que la directive de la communauté européenne et la réglementation française relatives à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine ont adopté comme valeur limite du chrome le chiffre de 0,05 mg/L [7].

- **Cadmium :**

Dans la nature, le cadmium est associé au zinc, il est utilisé pour le revêtement électrolytique des métaux, dans certains alliages, pour la fabrication de peintures et des matières plastiques.

Dans les eaux superficielles, le cadmium provient habituellement des pluies. L'O.M.S et la réglementation française fixent une teneur limite de 0,005 mg/L [7].

I.3.2 Gaz dissouts :

La présence des différents gaz dissouts dans l'eau est d'une importance capitale pour les eaux naturelles car les gaz, comme l'oxygène, le gaz carbonique et l'azote sont indispensables pour la vie aquatique. Certains paramètres comme la température et la pression ont une influence sur la teneur de l'eau en ces gaz [8].

I.3.3 Organismes vivants :

L'eau naturelle peut contenir de nombreux organismes vivants qui peuvent être des bactéries, des virus, des parasites, phytoplanctons, zooplanctons...etc [5].

I.4 Dureté des eaux et ses conséquences :

Une eau est dite "dure" lorsqu'elle est chargée en ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) et, par opposition, "douce" lorsqu'elle contient peu de ces ions. La dureté d'une eau s'exprime en degrés français (°F). Un degré français correspond à une teneur en calcium et magnésium équivalente à 10 mg/L de CaCO_3 [9].

I.4.1 types de duretés :

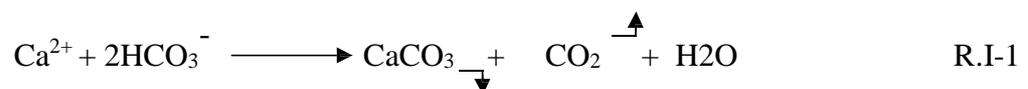
On classe la dureté d'une eau en deux types à savoir la dureté calcique ou dureté magnésienne (classification selon les ions métalliques présents) et dureté carbonatée ou dureté non carbonatée (classification selon les anions associés à ces ions métalliques) [10].

I.4.1.1 Dureté calcique et magnésienne :

Elle correspond aux ions de calcium Ca^{2+} (dureté calcique) et de magnésium Mg^{2+} (dureté magnésienne) liés aux anions étrangers telque CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Il peut être parfois important de connaître la dureté calcique ou la dureté magnésienne d'une eau. Par exemple, pour calculer la quantité de chaux nécessaire dans les procédés d'adoucissement par addition d'un excès de chaux ou par addition d'un excès de chaux et de soude [11].

I.4.1.2 Dureté carbonatée et non carbonatée :

On considère que la dureté carbonatée correspond à la partie de la dureté totale chimiquement équivalente à la quantité de bicarbonates présents dans une eau. Puisque la mesure de la quantité de bicarbonates (exprimée en CaCO_3), correspond en général à l'alcalinité de l'eau. On peut dire que l'alcalinité de la plupart des eaux est égale à leur dureté carbonatée. Les ions bicarbonates ont une certaine importance, puisqu'ils constituent une source d'ions carbonates, lesquels favorisent la précipitation de Ca^{2+} sous la forme de CaCO_3 lorsque la température est élevée. Cette précipitation, qui a lieu dans des bouilloires, est régie par les équations suivantes:



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

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

Autrefois, on appelait la dureté non carbonatée "dureté permanente", à cause du fait qu'on ne peut pas l'éliminer ou la faire précipiter par ébullition [11].

L'eau peut être classée suivant son degré de dureté comme suit [12] :

- Eau douce : de 0 à 60 mg/l de CaCO_3 ;
- Eau modérément dure : de 60 à <120 mg/l de CaCO_3 ;
- Eau dure : de 120 à <180 mg/l de CaCO_3 ;
- Eau très dure : 180 mg/l et plus de CaCO_3 .

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

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

L'entartrage est la formation de dépôts sur les parois internes des conduites et ouvrages qui véhiculent les eaux. Ce dépôt est, en général constitué de carbonate de calcium, de sulfate de calcium ou de silice. Il peut aussi contenir d'autres carbonates mixtes de calcium et de magnésium, des oxydes et hydroxydes tel que l'hydroxyde ferrique ou des argiles selon l'origine de l'eau [3].

II.1 Causes de l'entartrage :

La formation du tartre est causée essentiellement par le CO₂ de l'atmosphère. Les eaux naturelles dissolvent le CO₂ au contact de l'atmosphère. Après hydratation et ionisation, celui-ci donne lieu à une réaction acide contribuant à l'altération chimique des carbonates présents dans les roches sous forme d'hydrogénocarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. A la suite d'altération chimique et de l'érosion des sols, les eaux contiennent de la matière en suspension et un certain nombre d'éléments dissous :

- Des cations tels que Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, Fe²⁺;
- Des anions tels que CO₃²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ ;
- Des gaz dissous, essentiellement CO₂ et O₂ ;
- Des matières organiques telles que les acides humiques.

Dans le cas où ces matières en suspension peuvent être éliminées par simple décantation, voir filtration, ou si elles forment des dépôts, cela ne présente pas de problèmes majeurs. Le cas des matières dissoutes est plus délicat. En effet, s'il n'y a pas un traitement préalable, les eaux chargées provoquent la formation des dépôts sur les parois en contact et forment ainsi le tartre. La nature chimique de ces variables varie en fonction des roches préalablement traversées par l'eau. Le tartre est le plus fréquemment constitué de composés de :

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

Cependant le composé majoritaire présent reste le carbonate de calcium [1,13].

II.2 Conséquences de l'entartrage :

Les tartres quelque soient leur origine, ont des conséquences néfastes sur les conduites et le fonctionnement des installations. Ces conséquences sont bien connues et sont d'ordre [14]:

- hydrauliques ;
- bactériologiques ;
- technologiques ;
- énergétiques et thermiques.
- Économiques.

II.2.1 Conséquences hydrauliques :

L'accumulation d'une épaisseur de tartre sur les équipements conduit à une diminution des sections de passage. En réduisant ces dernières et en dégradant les états de surface, le tartre provoque une augmentation des pertes de charge et par conséquent les dépenses énergétiques liées à la circulation des fluides [14].

II.2.2 Conséquences bactériologiques :

Ces conséquences peuvent résulter de la présence des bactéries (Légionnelles) qui sont naturellement présentes dans les réservoirs et les réseaux ainsi que les points de puisage (robinets, pomme de douche). Elles colonisent fréquemment les réseaux d'eau, notamment les réseaux d'eau chaude sanitaire ainsi que les tours aéro-réfrigérantes [2].

II.2.3 Conséquences technologiques :

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 [14], ainsi que l'alourdissement des structures porteuses des tours de refroidissement, réservoirs, etc.

L'entartrage peut aussi avoir pour conséquences :

- le blocage des organes de manœuvre des robinetteries ;
- l'impossibilité d'obtenir l'étanchéité siège - clapet des robinetteries ;
- le blocage des soupapes de sécurité ;
- la diminution du volume utile des réservoirs ;

- des dégradations des états de surface des appareils sanitaires ;
- l'entraînement de particules en suspension qui peuvent être abrasives ;
- de plus l'amorce de corrosions sous dépôts est possible.

II.2.4 Conséquences thermiques et énergétiques :

Ces causes résultent d'une part de la réduction de la section de passage des canalisations avec la dégradation de l'état de surface, le tartre adhérent, augmente les pertes de charges et par conséquent les dépenses énergétiques liées à la circulation des fluides, et d'autre part, la diminution de la conductivité thermique qui est le problème majeur rencontré dans les équipement 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 [14].

II.2.5 Conséquences économiques :

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 [15].

II.3 Généralités sur la cristallisation du carbonate de calcium :

II.3.1 Sursaturation :

La précipitation d'une nouvelle phase solide à partir d'une phase liquide ne peut avoir lieu que si un degré de saturation de la solution est atteint. Ce dernier est un paramètre important qui conditionne tout le processus de cristallisation. Cependant, dans beaucoup de cas, le simple dépassement du produit de solubilité K_S n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt. L'expérience a montré qu'une valeur qui dépasse K_S n'est pas suffisante pour la formation d'une phase solide. Dans le cas du carbonate de calcium, même si le produit $[Ca^{2+}].[CO_3^{2-}]$ se trouve supérieur à K_S mais l'écart de concentration entre ces deux valeurs n'est pas suffisant, l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calcocarbonique n'aura pas lieu : c'est le phénomène de sursaturation [16].

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

Ceci est probablement dû au fait de la complexité du système qui n'a pas permis à ce jour une modélisation mathématique satisfaisante de la germination. Par ailleurs, les méthodes d'études utilisées par ces systèmes ne permettent pas une bonne séparation des deux étapes des échanges de matières à l'interface solide-liquide [16].

II.3.2 Germination :

Lorsque la solution est sursaturée par rapport à une phase, celle-ci peut précipiter dans un délai plus ou moins grand en fonction des conditions du milieu de croissance : valeurs de la sursaturation et de la concentration, nature et concentration des impuretés, etc. Comme plusieurs types de germination sont possibles, il est utile de rappeler ici aussi quelques définitions. On appellera « nucléation primaire » l'apparition des cristaux de la phase considérée dans une solution qui en était dépourvue, ceci par opposition à la nucléation secondaire, où les nouveaux germes proviennent de cristaux de la même phase, existant déjà dans la solution. La nucléation primaire se divise également en deux types: homogène et hétérogène. Au cours de la nucléation primaire homogène, les cristaux apparaissent au sein de la solution sans contacts particuliers avec les parois du cristalliseur ou toute autre particule solide. En revanche, dans la nucléation primaire hétérogène, les nouveaux cristaux se forment sur un support, un substrat, qui peut être une paroi, une poussière, un cristal d'une autre phase ou éventuellement de la même phase [16].

II.3.2.1 Germination homogène :

La formation d'un germe n'est pas un processus parfaitement connu du fait de sa très grande complexité. En effet, les entités microscopiques constituant le germe doivent non seulement s'agglomérer en un même lieu, en résistant à une forte tendance à la redissolution mais elles doivent s'accroître et s'organiser selon un réseau bien déterminé. La germination homogène peut se produire au sein de la solution sursaturée si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique créent une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal. C'est un phénomène fortement improbable mais l'expérience montre que sa probabilité est non nulle et que cela finit toujours par se produire [17]. L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu [14].

II.3.2.2 Germination hétérogène :

La germination est dite hétérogène quand elle est déclenchée au contact d'une paroi ou d'un solide en suspension. D'une façon générale, une germination hétérogène est plus facile donc plus rapide qu'une germination homogène [16]. Selon Roques (1990) [14], la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence au même instant et au même lieu de la phase liquide sursaturée et d'un certain nombre d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance.

II.3.3 Croissance cristalline :

Un cristal est limité par un ensemble de faces, par exemple des faces de cube et d'octaèdre dans le système cubique. L'ensemble des faces qui se déduisent les unes des autres grâce aux éléments de symétrie du cristal constitue une forme. La morphologie du cristal est représentée par l'ensemble des formes qui apparaissent sur le cristal. La notion de morphologie ne contient pas tout à fait la notion de forme extérieure du cristal. Celle-ci est donnée par le faciès. Ainsi un cristal peut très bien être limité par des faces de cube et d'octaèdre et avoir un faciès en aiguille ou en plaquette. Dans la notion de faciès intervient le développement relatif des faces entre elles. Il est important de souligner aussi que la forme de croissance du cristal ne comporte que les faces dont la cinétique de croissance est la plus lente. Ceci peut se montrer à l'aide de la figure II.1: supposons que le cristal soit limité par des faces de nature différente dont les vitesses sont sensiblement différentes. Au temps t_0 , il a une certaine forme de croissance. Au temps t , toutes les faces se sont déplacées parallèlement à elles-mêmes et ont parcouru des distances proportionnelles à leurs vitesses qui sont représentées sur la figure I.5 par des vecteurs. De façon évidente, la forme de croissance est nettement différente à t qu'à t_0 . Les faces les plus lentes (vecteurs courts) prennent de l'extension, alors que le développement des faces rapides (vecteurs longs) s'amenuise. Les faces les plus rapides peuvent entièrement disparaître. En revanche, certaines faces très lentes peuvent apparaître si leurs vitesses sont sélectivement ralenties par rapport à celles des autres [16].

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

par ailleurs (sursaturation, température, etc.). Des exemples typiques ont déjà été donnés [18]. La température, si elle n'est pas imposée, permet aussi d'obtenir des cinétiques extrêmement différentes. Le milieu de croissance intervient aussi au niveau des processus de solvation, de désolvation et de formation des complexes [18,19]. En général, plus les complexes formés par les molécules de soluté avec les constituants de la solution sont stables, plus la cinétique de croissance est faible [16].

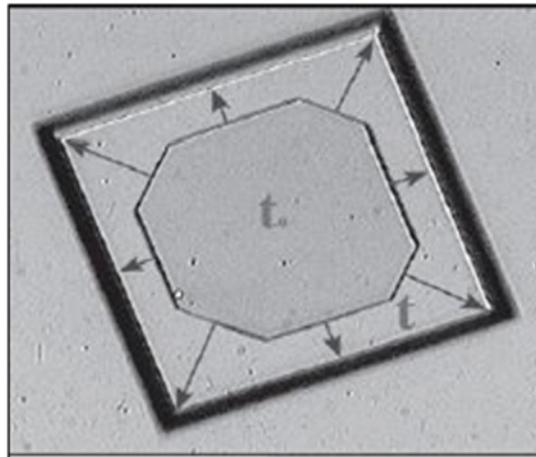


Figure II.1 : Formes de croissance d'un cristal aux instants t et t_0 [16].

Enfin, un paramètre important est la vitesse relative de la solution par rapport au cristal. Il s'agit des phénomènes de diffusion [20], de convection naturelle ou forcée et d'agitation. Lorsque la solution est immobile, la face avance lentement et sa vitesse est déterminée par la diffusion des molécules de soluté vers le cristal. Lorsque la solution passe de plus en plus vite sur le cristal, la face avance aussi de plus en plus vite. Elle a une vitesse encore déterminée par la diffusion volumique. Cette vitesse tend cependant très vite vers un plateau et atteint donc une valeur limite déterminée par les phénomènes qui ont lieu à la surface du cristal. On parlera ici de vitesse limitée par la diffusion superficielle, ou plus généralement par l'intégration de surface [19,21].

II.4 Variétés cristallographiques du carbonate de calcium :

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est le composé le plus répandu (en termes de distribution géographique et d'abondance) dans les précipités minéraux d'origine biologique (organismes marins et géologiques) [22]. Il constitue un élément essentiel des roches sédimentaires [23] et un constituant majeur du tartre que l'on trouve dans les canalisations

d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subis, la température, la nature et l'état de corrosion des tuyauteries.

Le carbonate de calcium est un composé ionique qui existe sous six différentes formes, classées ici par ordre de stabilité décroissante en solution : la calcite, l'aragonite, la vaterite, la monohydrocalcite ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, l'ikaite ou $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le CaCO_3 amorphe. Nous présentons ci-dessous les quatre formes polymorphes anhydres [17].

II.4.1 Calcite :

Sur le plan thermodynamique, la calcite est le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium ; on la trouve sous de nombreuses formes dans la nature. Elle cristallise dans le système trigonal (groupe d'espace $R\bar{3}c$) [24] et ses paramètres cristallographiques sont $a = 6,361 \text{ \AA}$ et $\alpha = 46^\circ 6'$ [16].

La figure I.1 représente sa structure cristallographique, constituée de plans d'ions calcium perpendiculaires à l'axe c qui alternent avec les groupes carbonates. Les plans sont distants les uns des autres de $3,028 \text{ \AA}$ et les ions Ca^{2+} y sont disposés en triangles équilatéraux, à $4,96 \text{ \AA}$ de distance les uns des autres. Les plans de calcium sont séparés, à équidistance, par un plan d'ions carbonate. Le groupe carbonate constitue la brique élémentaire de construction de la calcite, il peut être considéré comme un triangle équilatéral dont le centre est occupé par le carbone et les sommets par les oxygènes. De ce fait, les ions calcium sont entourés de six oxygène chacun [16]. Si les groupes carbonates présentent la même orientation dans chaque couche ils sont opposés dans deux couches successives. Les liaisons C-O sont à considérer comme covalentes donc très rigides (4 fois plus fortes que la liaison Ca-O). De cette différence résulte l'excellent clivage de la calcite qui rompt le minimum de liaisons Ca-O et aucune liaison C-O [16].

La maille élémentaire, représentée en gras sur la figure II.2.a, contient deux motifs CaCO_3 . Les cristaux de calcite prennent la forme de rhomboédres à base quasi carrée [16].

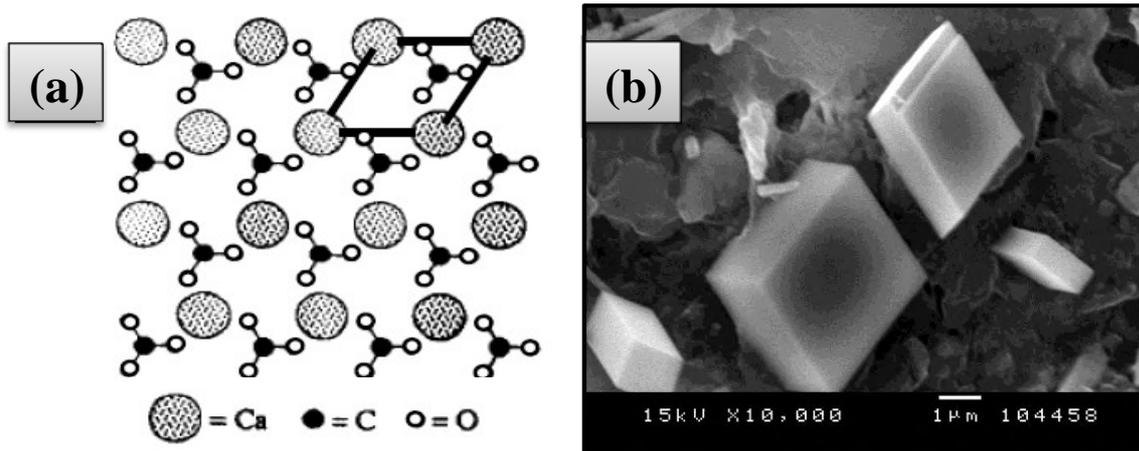


Figure II.2 : (a) : Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) [24], (b) : Photo MEB de la calcite [16].

La calcite est un minéral fascinant qui montre une grande diversité de formes. Le point commun de toutes ces formes est leur mode de fragmentation : si on casse un cristal de calcite on obtient, non pas des fragments informes qui rappelleraient le verre brisé, mais des parallélépipèdes qui ressemblent à des cubes déformés et que les cristallographes nomment rhomboèdres. Ceux-ci se fragmentent à leur tour en d'autres rhomboèdres plus petits, aussi loin que le pouvoir séparateur du microscope permet de les observer [16].

Selon les données de la littérature, la calcite peut présenter jusqu'à 700 formes de cristaux différents toujours dans le même système et aussi un certain nombre de macles (association intime de deux ou plusieurs cristaux selon des plans précis). Si lors de la croissance des cristaux maclés plusieurs formes cristallines sont présentes (voir figure II.3), la morphologie de la calcite peut devenir très complexe et leur détection est parfois difficile même pour les experts [16].

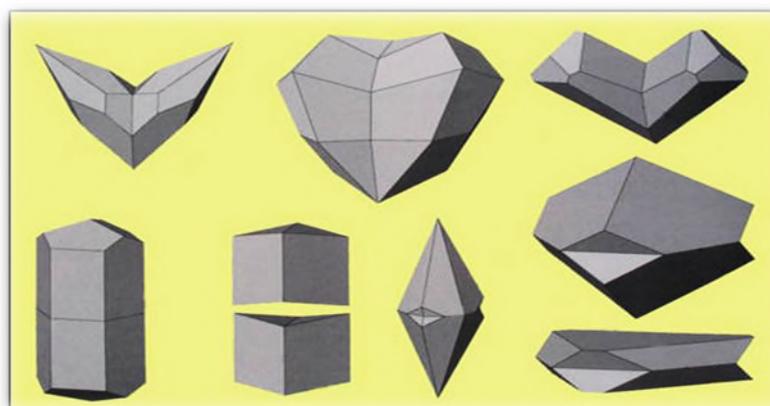


Figure II.3 : Différentes macles de calcite [16].

II.4.2 Aragonite :

L'aragonite cristallise sous la forme orthorhombique (groupe d'espace Pmcn) [24] ; ses paramètres de maille sont : $a = 4,94 \text{ \AA}$, $b = 7,94 \text{ \AA}$ et $c = 5,72 \text{ \AA}$ [17]. Elle est également constituée d'un empilement de plans d'ions calcium, disposés en triangles équilatéraux, tel que donné en figure I.3. À la différence de la calcite, les plans de calcium sont dans ce cas séparés par deux plans d'ions carbonate, ce qui fait que chaque ion calcium est entouré de neuf anions oxygène. La maille élémentaire contient quatre motifs CaCO_3 et ses cristaux ont généralement l'aspect de bouquet d'aiguilles [16] (Figure II.4.b).

Pour rappel, cette forme métastable du carbonate de calcium constitue le principal composant de la perle, du corail, et des coquilles de nombreux êtres vivants.

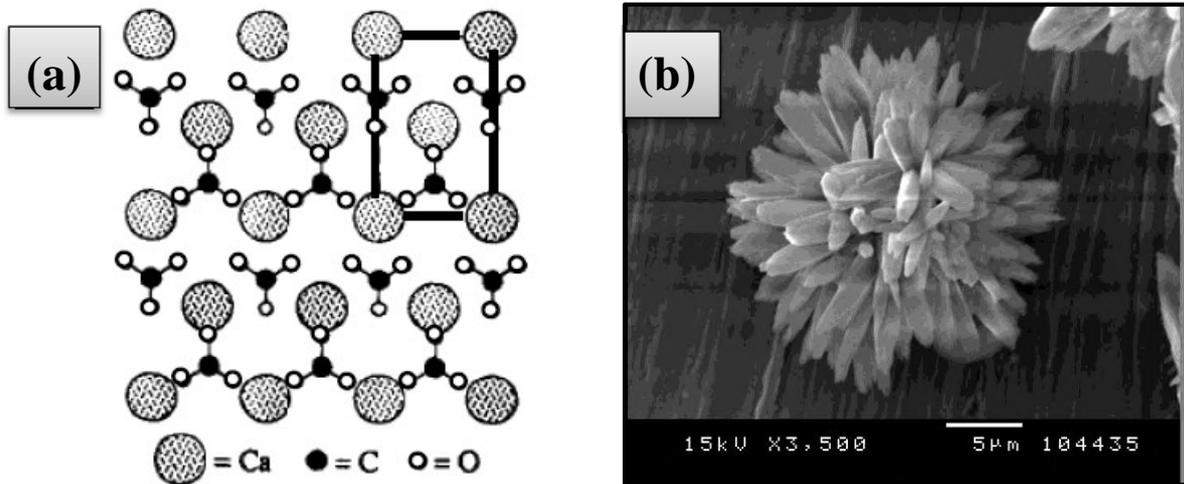


Figure II.4 : (a) : Projection de la structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) [24], (b) : Photo MEB de l'aragonite [16].

II.4.3 Vaterite :

Contrairement à la calcite et à l'aragonite, il y a très peu d'occurrence de la vaterite dans des minéraux naturels [25]. En effet, exposée à l'eau, la vaterite est très instable et recristallise généralement sous forme de calcite. On en trouve toutefois dans les coquilles d'escargots [26].

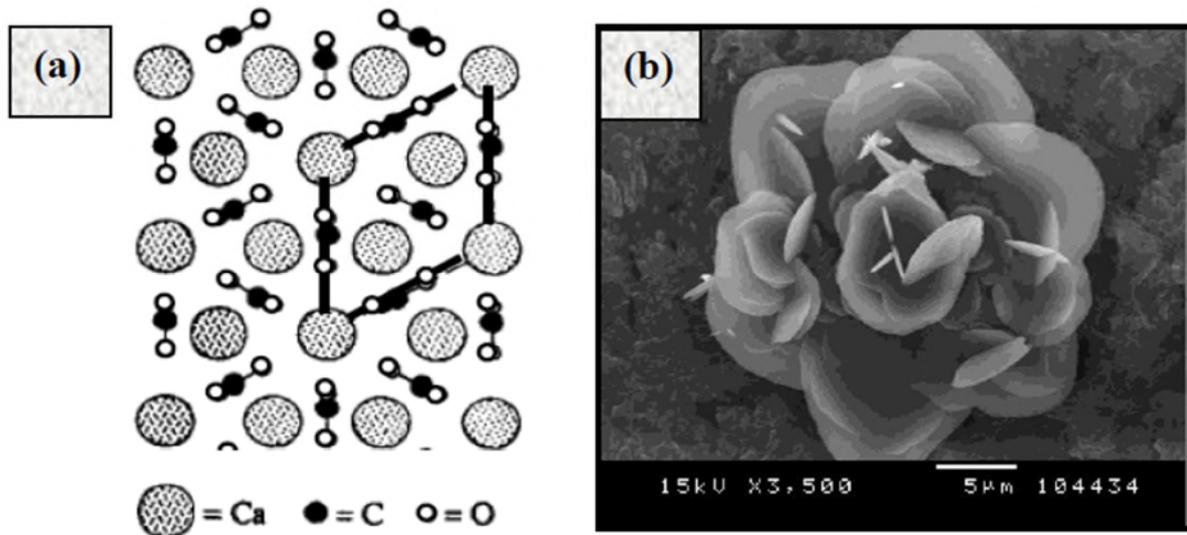


Figure II.5 : (a) Projection de la structure cristallographique de la vatérite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) [24], (b):Photo MEB de la vatérite [16].

La vatérite cristallise dans le système hexagonal. Ses paramètres de maille sont: $a = 4,12 \text{ \AA}$ et $c = 8,556 \text{ \AA}$. Sa structure cristallographique est représentée sur la figure I.4.a. Les groupements carbonate sont ici alignés parallèlement à l'axe c . Ses cristaux se présentent sous forme d'aiguilles, de fleurs, ou encore de lentilles [16] (Figure II.5.b).

I.4.4 Carbonate du calcium amorphe (CCA) :

Le carbonate de calcium amorphe ou CCA se présente généralement sous forme colloïdale. C'est le seul polymorphe non cristallisé de CaCO_3 ; il est isotrope à la lumière polarisée [16].

Très soluble ($\log K_s \sim -6$ à 25°C [27]), le carbonate de calcium amorphe est difficile à stabiliser dans les conditions normales de température et de pression. Pourtant, il est assez commun à l'état naturel et semble jouer un rôle prépondérant dans les mécanismes de biominéralisation de certains organismes marins et de certaines plantes. Précurseur de la formation de phases plus stables (aragonite, calcite) [22,28], c'est également la forme sous laquelle le CaCO_3 est stocké temporairement dans les organismes. Levi-Kalishman et coll. (2002) [29], ont montré qu'il n'existe pas « un » carbonate de calcium amorphe mais plusieurs CCA, qui diffèrent par leurs organisations à courte distance et par la présence de composés mineurs (phosphate, magnésium, macromolécules...) susceptibles de stabiliser la

phase amorphe. Si les êtres vivants arrivent à toujours reproduire la même variété, il est difficile de synthétiser du CCA de manière reproductible en laboratoire.

II.5 Solubilité de carbonate de calcium dans l'eau :

Le calcium dans l'eau est sous la forme d'un cation (ion chargé positivement): Ca^{2+} . Comme d'autres cations tel que K^+ , il peut se lier aux anions, notamment le bicarbonate pour former des sels (association d'anion(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, ceci pourrait sembler en contradiction avec le fait que l'entartrage est beaucoup plus important à chaud qu'à froid. Le tableau suivant rassemble la solubilité des différentes formes de carbonate de calcium à deux températures différentes dans l'eau pure. [30,31].

Tableau II.1 : Solubilité dans l'eau pure des différentes formes de CaCO_3 [31]

Formes cristallines	Solubilité (mg/l)	
	à 16°C	à 25°C
Calcite	15,04	14,33
Aragonite	16,17	15,28
CaCO_3 amorphe	15,15	14,40

À haute température les équilibres jouent un rôle important puisque il y a dégazage de CO_2 ce qui induit une élévation du pH.

Le tableau II.2 donne la concentration du CO_2 dissous exprimé en mmol/L et en mg/L en fonction de la température :

Tableau II.2: Concentration de CO₂ dissous dans l'eau en fonction de la température [31]

Températures (°C)	Concentration de CO ₂	
	mmol.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
15	45,5	2,00
20	39,1	1,72
25	34,1	1,50
30	30,0	1,32
35	26,6	1,17

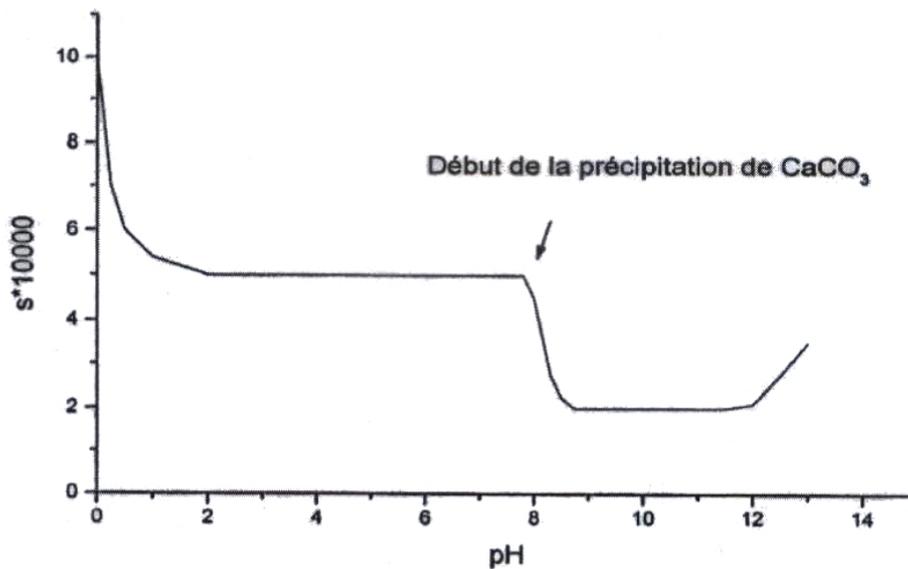


Figure II.6 : solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction de pH [2].

D'après la figure ci-dessus, on remarque que la solubilité du carbonate de calcium est minimale pour des pH compris entre 8 et 12. Dans ce domaine de pH, la solubilité de CaCO₃ est minimale c'est-à-dire que sa précipitation est maximale et on peut conclure que la solubilité du carbonate de calcium est inversement proportionnelle à sa précipitation.

II.6 Paramètres influençant le phénomène d'entartrage :

Plusieurs paramètres peuvent accélérer ou retarder le phénomène d'entartrage parmi lesquels citons : le pH, la température, ainsi que la composition chimique de l'eau

(concentration en CaCO_3 , en oxygène dissous et en certains éléments) qui peuvent inhiber ou retarder la précipitation du carbonate de calcium.

II.6.1 Influence de la dureté de l'eau :

La vitesse de croissance de dépôt de carbonate de calcium est une fonction de la sursaturation en calcium et en carbonate par conséquent de la concentration en ions calcium et hydrogénocarbonates de l'eau. Le pourcentage de la surface recouverte par le tartre est très important et le temps d'entartrage est instantané pour une eau très calcifiante. Dans le cas contraire, la déposition est beaucoup plus lente et la surface recouverte est moins importante. La morphologie du tartre déposé dépend aussi de la teneur en ions carbonates et calcium. Pour des teneurs élevées de ces ions la forme calcite est favorisée, par contre la vaterite est prépondérante lorsque ces teneurs sont faibles [30,32].

II.6.2 Influence du pH :

Le pH d'une eau dépend de sa composition chimique, il est lié à la présence d'ions H^+ . Les vitesses de germination et de croissance augmentent avec le pH de la solution. Comme première explication de ce phénomène, nous avons considéré que la part des ions hydroxydes formés qui réagit avec les ions HCO_3^- devient plus importante, et par conséquent la concentration en CO_3^{2-} , quand le pH augmente. L'analyse morphologique montre que le CaCO_3 précipite sous la vaterite à plus de 90% pour la solution à $\text{pH}_{\text{sol}}=6,04$. Plus le pH_{sol} augmente, plus la fraction de calcite devient importante et elle devient majoritaire à $\text{pH}_{\text{sol}}=7,27$ [15].

II.6.3 Influence de la température :

Une eau agressive à froid peut devenir calcifiante si elle est portée à une température plus élevée. En effet, la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue lorsque la température s'élève, du fait du dégagement du dioxyde de carbone (moins soluble à chaud).

À température ambiante, la présence de magnésium paraît être la cause principale de l'orientation du dépôt vers l'aragonite. Pour des températures élevées, (supérieure à 50°C), le carbonate de calcium se cristallise sous la forme aragonite [32,33].

II.6.4 Présence dans l'eau d'éléments favorisant l'entartrage :

Il est maintenant admis que les ions étrangers, les impuretés et les molécules organiques, qui font partie de la composition de l'eau, sont susceptibles de jouer un rôle important aussi bien sur la germination que sur la croissance du carbonate de calcium [1] de la manière suivante :

- **Ca²⁺** : ROQUES [30] a étudié l'effet des ions calcium sur la déposition du tartre en présence de différents cations étrangers. Une forte concentration en calcium favorise la précipitation sous forme de calcite avec une quantité de dépôt plus importante et pour de faibles concentrations les deux formes, calcite et vatérite, ont été observées [34].
- **Mg²⁺**: 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 Mg²⁺ favorise la précipitation sous forme d'aragonite et retarde la précipitation en allongeant le palier de germination [1]. 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 CaCO₃ cristallisée. D'autres ions sont aussi étudiés.
- **Cl⁻ et SO₄²⁻** : les sulfates influencent la cinétique de précipitation et orientent la cristallisation vers la forme calcite en diminuant la vitesse d'entartrage et augmentent légèrement le temps de germination tandis que les chlorures augmentent très légèrement son pouvoir entartrant [34].
- **Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺** : la présence dans l'eau d'ions de cuivre ou de zinc freine le dépôt de tartre qui reste en suspension dans l'eau. En revanche, l'ion Fe²⁺ est connu pour être un élément favorisant. Les quantités nécessaires sont très faibles, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de microgrammes par litre [35].

II.5.5 Influence de la nature du substrat :

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

ZIDOUNE [36] a étudié l'effet du substrat sur la formation du dépôt en utilisant trois types d'électrodes : l'acier inoxydable, le platine et l'or. Les courbes obtenues pour les différents substrats révèlent une augmentation initiale de l'intensité de courant qui traduit le blocage de la surface par espèces oxygénées absorbées. Par ailleurs, selon EUVRARD et al. [37], la nature du substrat agit uniquement sur l'étape de nucléation tandis que la croissance cristalline est influencée par la concentration des ions en solution. En fait, dans leur étude ils ont utilisé deux types de matériaux l'acier et le cuivre.

BEN AMOR et al. [38] 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.

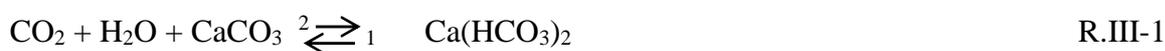
Chapitre III : Équilibres calcocarboniques

Chapitre III : Équilibres calcocarboniques

Les eaux naturelles contiennent différents éléments chimiques dissous, du fait de leur cheminement dans le sol et au contact de l'atmosphère ; parmi ces éléments nous citons :

- Des cations tels que : Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} ...
- Des gaz dissous, essentiellement CO_2 et O_2
- Des acides humiques comme matière organique
- Des anions tels que Cl^- ; SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} etc...

Certains de ces éléments sont susceptibles de réagir entre eux au sein d'un système appelé système calco-carbonique [30]. La réaction de base, qui illustre toutes ces possibilités de réactions, peut s'écrire :



Le CO_2 , en présence d'une phase gazeuse (atmosphère ou rhizosphère), peut se dissoudre dans l'eau. Après hydratation et ionisation, le CO_2 donne lieu à un produit acide qui permet l'attaque du CaCO_3 présent dans toutes les roches sédimentaires. Celui-ci se dissout et passe en solution sous forme d'hydrogénocarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. Cette transformation, qui correspond au sens (1) de la réaction (R.1), est celle qui correspond au processus de solubilisation des roches sédimentaires dans le sol quand l'eau est au contact de la rhizosphère riche en CO_2 . Si par la suite cette eau perd du CO_2 , par dégazage et/ou échauffement, la réaction peut être déplacée dans le sens (2) et donner lieu à une précipitation de CaCO_3 qui, s'il adhère aux parois, va constituer le tartre. Dans le cas des eaux douces superficielles, le carbonate de calcium sera toujours le constituant majeur du tartre déposé [17].

III.1 Distribution de CO_2 dans l'eau :

Le dioxyde de carbone occupe une position centrale dans le cycle géochimique. Bien qu'il représente qu'un tout petit réservoir dans l'atmosphère, il joue un rôle primordial dans la biosphère et dans de nombreux processus géochimiques de dissolution de roches et de formation de minéraux [31].

Le CO_2 se trouve sous différentes formes, illustrées par le diagramme suivant :

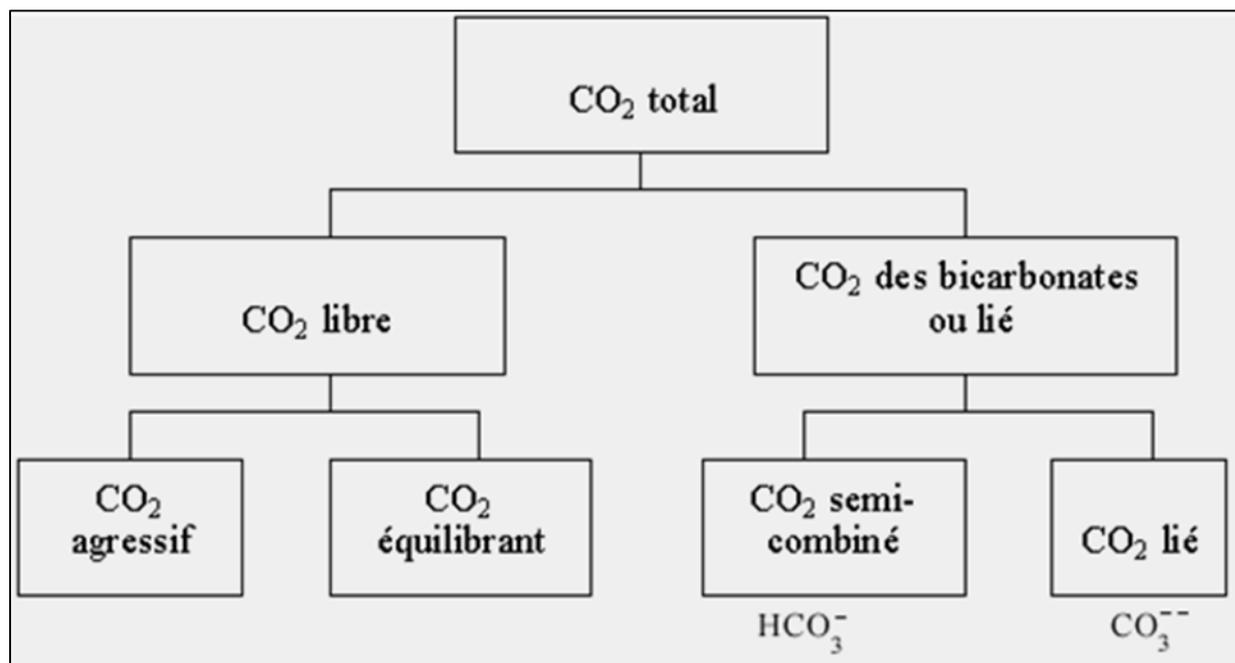


Figure III.1 : Distribution de CO₂ dans l'eau [31].

Dans ce schéma :

- **CO₂ total** représente la somme des espèces carbonatées : CO₂ dissous moléculaire, H₂CO₃, HCO₃⁻ et CO₃²⁻ ;
- **CO₂ libre** est la somme de CO₂ dissous moléculaire à l'état de microbulles et H₂CO₃ vrai, c'est-à-dire en fait le CO₂ dissous ;
- **CO₂ des bicarbonates (ou lié)** est la somme de HCO₃⁻ et de CO₃²⁻ ;
- **le CO₂ libre équilibrant** est la fraction de CO₂ dissous (non combiné en HCO₃⁻ ou CO₃²⁻) juste nécessaire pour qu'il n'y ait ni dissolution ni précipitation de carbonate de calcium (équilibre).
- **le CO₂ libre agressif** est la fraction de CO₂ dissous présente dans l'eau en excès par rapport au CO₂ équilibrant et qui confère à l'eau son caractère agressif (risques de corrosion) [2].

III.2 Mise en équations du système calcocarbonique :

Tous les processus d'entartrage par CaCO₃ quelles qu'en soient les causes immédiates débouchent directement ou indirectement sur la réaction R.III-1. L'échange de CO₂ entre la phase liquide et la phase gazeuse est le principal moteur de tout entartrage.

Si on veut décrire correctement les équilibres et les cinétiques d'évolution de ce système, il est donc essentiel de le considérer comme un système polyphasique faisant intervenir trois phases simultanément en présence :

- Une phase gazeuse constituant l'issu principal de CO_2 ;
- 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 2 interfaces (fig.1) 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 de 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. Lorsque la température et la variété allotropique de CaCO_3 , vis à vis de laquelle ces équilibres sont exprimés sont fixées, on dispose de 6 équations reliant ces différentes inconnues lorsque les divers équilibres sont réalisés [17].

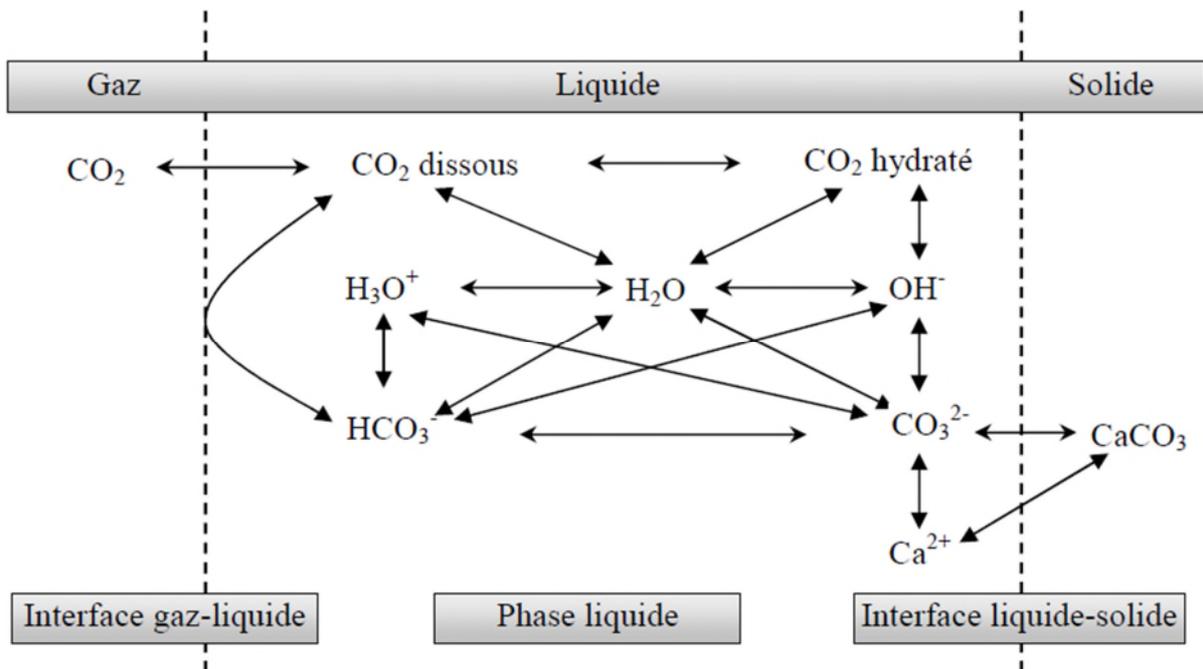


Figure III.2 : Interactions entre les trois phases du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ [18].

III.2.1 Interface gaz/liquide :

On parle d'un équilibre d'adsorption-désorption de CO₂ qui sera décrit par la loi d'Henry suivant cette relation d'équilibre [17].

$$P_{CO_2} = H.(H_2CO_3) \tag{Eq-III.1}$$

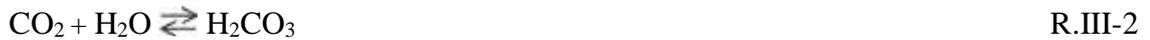
Avec H: coefficient d'Henry, P_{CO₂}: pression de CO₂ et (H₂CO₃) : activité du CO₂ libre.

Pour les eaux naturelles, les pressions partielles de CO₂ varient de 3.10⁻⁴ atm (P_{CO₂} atmosphérique), valeur avec laquelle se trouvent en équilibre toutes les eaux douces de surface, à des valeurs plus élevées correspondant à la P_{CO₂} d'eau profonde et à la P_{CO₂} rhizosphérique pour les eaux de nappes ou de circulation souterraine (P_{CO₂} ≅ 10⁻¹ atm) [1].

III.2.2 Phase liquide :

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

-la dissolution et l'hydratation du CO₂ :



-dissociation de l'acide carbonique ainsi obtenu :



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

$$K_1 = \frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} \tag{Eq-III.2}$$

$$K_2 = \frac{(H^+)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)} \tag{Eq-III.3}$$

Avec K₁ et K₂ sont, respectivement, les constantes de la 1^{ère} et de la 2^{ème} dissociation de l'acide carboxylique [17].

À partir des deux relations (Eq.III-2 et Eq.III-3), la répartition des carbonates entre les trois formes sous lesquelles on le rencontre en solution peut être déterminée :

$$(\text{CO}_2)\% = \frac{100}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}} \quad \text{Eq-III.4}$$

$$(\text{HCO}_3^-)\% = \frac{100 \cdot 10^{pH-pK_1}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}} \quad \text{Eq-III.5}$$

$$(\text{CO}_3^{2-})\% = \frac{100 \cdot 10^{2pH-pK_1-pK_2}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}} \quad \text{Eq-III.6}$$

- A $\text{pH} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2$, la solution peut être assimilée à une solution d'hydrogénocarbonates;
- A $\text{pH} = \text{pK}_1$, la solution comporte 50% de CO_2 dissous et 50% d'ion HCO_3^- ;
- A $\text{pH} = \text{pK}_2$, elle contient 50% d'ion HCO_3^- et 50% d'ion CO_3^{2-} ;
- A $\text{pH} < 5$, elle contient essentiellement du CO_2 dissous [1].

En solution aqueuse, il faut aussi tenir compte des ions H^+ et OH^- dont les activités sont reliées par la relation classique du produit ionique de l'eau [1] :



$$K_e = (\text{H}^+) (\text{OH}^-) \quad \text{Eq-III.7}$$

ces concentrations ioniques doivent évidemment respecter la condition de neutralité électrique de la solution exprimée par la relation suivante [17] :

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3] \quad \text{Eq-III.8}$$

III.2.3 Interface solide/liquide:

L'ion calcium est susceptible de réagir avec les anions présents en solution : l'ion hydroxyle, l'ion hydrogénocarbonate ou l'ion carbonate pour donner à l'interface liquide/solide l'un des trois précipités correspondants. Les trois produits de solubilité seront notés par définition [1] :

$$(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{OH}^-)^2 = P \quad \text{Eq-III.9}$$

$$(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{HCO}_3^-)^2 = B \quad \text{Eq-III.10}$$

$$(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) = \pi \quad \text{Eq-III.11}$$

Le composé dont le produit de solubilité est le plus faible dans les conditions de travail utilisées, imposera la limite de solubilité régissant l'équilibre du système triphasé. Le carbonate de calcium est le seul composé que l'on pourra rencontrer dans les eaux naturelles [1].

III.3 Rupture des équilibres :

La rupture de ces équilibres peut résulter :

- d'un échange de CO₂ 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 CaCO₃ ;
- d'une vaporisation partielle de la phase liquide ;
- ou de l'association de plusieurs de ces causes [1].

III.4 Calcul et tracé des courbes d'équilibres :

L'ensemble des équations et des inconnues dont on dispose pour procéder à l'étude d'équilibres du système calcocarbonique est résumé dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : les équations de l'équilibre calcocarbonique [3].

Les équilibres	Équations	Inconnues
Interface liquide-solide	$P_{CO_2} = H \cdot (H_2CO_3) \quad \text{Eq-III.1}$	P _{CO₂}
Phase liquide	$K_1 = \frac{(HCO_3^-)(H^+)}{(H_2CO_3)} \quad \text{Eq-III.2}$ $K_2 = \frac{(CO_3^{2-})(H^+)}{(HCO_3^-)} \quad \text{Eq-III.3}$ $K_e = (H^+)(OH^-) \quad \text{Eq-III.7}$ $2[Ca^{2+}] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad \text{Eq-III.8}$	(H ₂ CO ₃) (HCO ₃ ⁻) et (CO ₃ ²⁻) (H ⁺) et (OH ⁻) [Ca ²⁺]
Phase Liquide-solide	$(Ca^{2+}) \cdot (CO_3^{2-}) = \pi \quad \text{Eq-III.11}$	
	6 équations	7 inconnues

Sachant que le système calcocarbonique est un système bivariant (6 équations et 7 inconnus), il suffit pour comprendre l'évolution de ce système de choisir un couple de variables parmi sept énoncées et d'exprimer l'une en fonction de l'autre [3].

L'activité d'un ion est définie comme étant le produit de sa concentration et du coefficient d'activité f_i . en introduisant ce dernier :

$$\text{Eq-III.11} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\pi}{[\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}} \int_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad \text{Eq-III.12}$$

Le rapport Eq-III.2 / Eq-III.3 conduit à :

$$(\text{HCO}_3^-)^2 = (\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) \cdot \frac{K_1}{K_2} \quad \text{Eq-III.13}$$

En exprimant (H_2CO_3) en fonction du coefficient d'Henry et en introduisant les différents coefficients d'activités, l'expression Eq-III.13 devient :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2}}{\int_{\text{HCO}_3^-}} \sqrt{\frac{P_{\text{CO}_2}}{H} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \int_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad \text{Eq-III.14}$$

En reportant la relation Eq-III.11 dans Eq-III.14 on obtient :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2}}{\int_{\text{HCO}_3^-}} \sqrt{\frac{P_{\text{CO}_2}}{H} \cdot \frac{\pi}{[\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}}}} \quad \text{Eq-III.15}$$

Le produit des deux expressions Eq-III.2 et Eq-III.3 conduit à :

$$[\text{H}^+] = (K_1 K_2)^{1/2} \sqrt{\frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{(\text{CO}_3^{2-})}} \quad \text{Eq-III.16}$$

En exprimant (H_2CO_3) en fonction du coefficient d'Henry et en introduisant les différents coefficients d'activités et l'expression Eq-III.11 dans l'expression Eq-III.16 on obtient :

$$[\text{H}^+] = \frac{(K_1 K_2)^{1/2}}{\int_{\text{H}^+}} \sqrt{\frac{P_{\text{CO}_2}}{H} \cdot \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot \int_{\text{Ca}^{2+}}}{\pi}} \quad \text{Eq-III.17}$$

À partir des expressions Eq-III.7 et Eq-III.17 :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{\int_{\text{OH}^-} (K_1 K_2)^{1/2}} \sqrt{\frac{\pi \cdot H}{P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}}}} \quad \text{Eq-III.18}$$

D'après les expressions Eq-III.12, Eq-III.15, Eq-III.17 et Eq-III.18 l'expression de neutralité électrique (Eq-III.8) devient :

$$2 [\text{Ca}^{2+}] + \frac{(K_1 \cdot K_2)^{1/2}}{\int_{\text{H}^+}} \sqrt{\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot \int_{\text{Ca}^{2+}}}{H \cdot \pi}} = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2} \frac{1}{\int_{\text{HCO}_3^-}} \sqrt{\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot \pi}{H [\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}}}} + 2 \frac{\pi}{[\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}} \int_{\text{CO}_3^{2-}}} + \frac{K_e}{\int_{\text{OH}^-} (K_1 K_2)^{1/2}} \sqrt{\frac{\pi \cdot H}{P_{\text{CO}_2} [\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}}}} \quad \text{E-qIII.19}$$

L'équation EqIII.19 peut être encore simplifiée. Ainsi, dans l'équation Eq-III.8 on peut négliger (CO_3^{2-}) devant (HCO_3^-) si le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ est considéré dans un intervalle de pression de $3,10^{-4}$ à 10^{-1} atm de CO_2 où le pH est inférieur à $[(pK_1+pK_2)/2]$. De plus, comme le pH est aussi inférieur à 9 on peut négliger (OH^-) ce qui conduit à [1] :

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{4 \cdot H \cdot 10^{pK_1 - pK_2}}{\pi} [\text{Ca}^{2+}] f_{\text{Ca}^{2+}} f_{\text{HCO}_3^-}^2 \quad \text{Eq-III.20}$$

L'équation Eq-III.20 n'est valable que pour des solutions dont la dureté calcique est égale au titre alcalimétrique complet, c'est-à-dire pour des eaux calcocarboniquement pures. Or, les quantités de sels dans les eaux naturelles sont suffisamment importantes pour ne pas être négligées pour le calcul des équilibres carboniques et calcocarboniques. À cet égard, pour plus de généralités les calculs seront menés dans le cas où la dureté permanente est différente de zéro ($\text{TCa-TAC} \neq 0$) [1].

L'expression de la neutralité électrique de la solution devient, alors, en tenant compte de tous les sels présents, négligeant H^+ :

$$2 [\text{Ca}^{2+}] + \sum \nu_c C_c = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + \sum \nu_a C_a \quad \text{Eq-III.21}$$

Sachant que : $\text{TAC (}^\circ\text{F)} = 10^4 (1/2 [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + 1/2 [\text{OH}^-])$

Et $\text{TCa (}^\circ\text{F)} = 10^4 [\text{Ca}^{2+}]$

$$\text{Il vient: } 2[\text{Ca}^{2+}] + Y = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \text{E-qIII.22}$$

$$\text{Avec } Y = \frac{TAC - TCa}{5.10^3}$$

L'expression E-qIII.18, en tenant compte de Y donne :

$$2[\text{Ca}^{2+}] + \frac{TAC - TCa}{5.10^3} = \frac{\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2}}{\int_{\text{HCO}_3^-}} \sqrt{\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot \pi}{[\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}}}} + 2 \frac{\pi}{[\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}} \int_{\text{CO}_3^{2-}}} + \frac{Ke}{\int_{\text{OH}^-} (K_1 K_2)^{1/2}} \sqrt{\frac{\pi \cdot H}{P_{\text{CO}_2} [\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}}}} \quad \text{Eq-III.23}$$

Posant : $\sqrt{P_{\text{CO}_2}} = X$ et multipliant par $-X$, on obtient :

$$X^2 \frac{\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2}}{\int_{\text{HCO}_3^-}} \sqrt{\frac{\pi}{H \cdot [\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}}}} - X \left([\text{Ca}^{2+}] + \frac{TAC - TCa}{5.10^3} - \frac{2\pi}{[\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}} \int_{\text{CO}_3^{2-}}} \right) + \left(\frac{Ke}{\int_{\text{OH}^-} (K_1 K_2)^{1/2}} \sqrt{\frac{H \cdot \pi}{[\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}}}} \right) = 0 \quad \text{Eq-III.24}$$

On pose :

$$a = \frac{\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2}}{\int_{\text{HCO}_3^-}} \sqrt{\frac{\pi}{H \cdot [\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}}}} \quad , \quad b = \left([\text{Ca}^{2+}] + \frac{TAC - TCa}{5.10^3} - \frac{2\pi}{[\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}} \int_{\text{CO}_3^{2-}}} \right)$$

$$c = \left(\frac{Ke}{\int_{\text{OH}^-} (K_1 K_2)^{1/2}} \sqrt{\frac{H \cdot \pi}{([\text{Ca}^{2+}] \int_{\text{Ca}^{2+}})}} \right)$$

On obtient une équation de second degré de la forme :

$$aX^2 + bX + c = 0 \quad \text{Avec : } X = \sqrt{P_{\text{CO}_2}}$$

La résolution numérique de l'équation Eq.III-24 permet de tracer les courbes d'équilibre des différents types de carbonate de calcium.

Le tracé des courbes d'équilibre de la calcite et de carbonate de calcium amorphe sont représentées sur la Figure III.3 dans le plans $\{P_{\text{CO}_2}, TCa\}$ calculées à partir de l'équation

Eq.III-24 en tenant compte à chaque fois du produit de solubilité π de la variété correspondante [1].

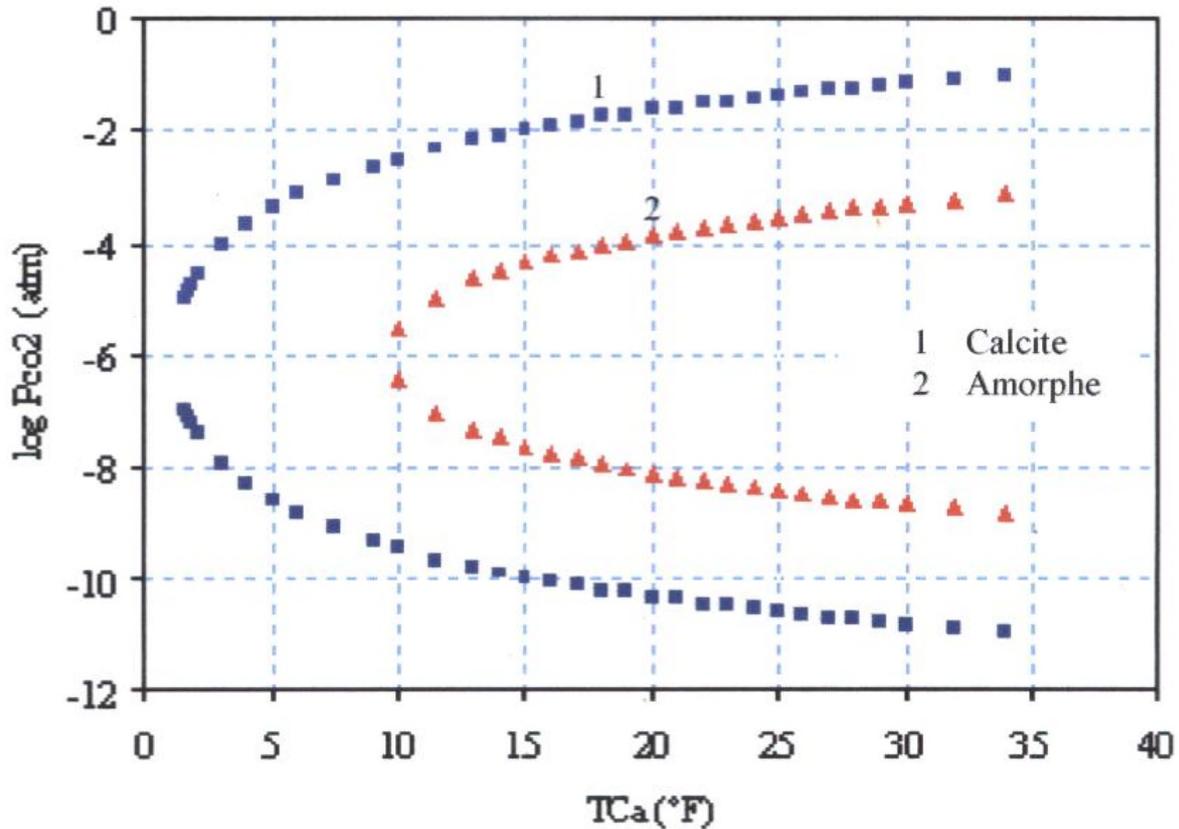


Figure III.3 : courbe d'équilibre pour la calcite et l'amorphe à 30°C [31].

La branche supérieure de la courbe d'équilibre correspond à des systèmes qui reçoivent de plus en plus de CO_2 de la phase gaz ($P_{\text{CO}_2\text{aq}} < P_{\text{CO}_2\text{min}}$) quand on se déplace vers la droite, donc pour lesquels de plus en plus les ions CO_3^{2-} primitifs provenant de la dissolution de CaCO_3 été transformés HCO_3^- selon [1] :



La branche inférieure de la courbe d'équilibre correspond à des systèmes qui, partant du minimum de solubilité c'est-à-dire de la solubilité dans l'eau pure de CaCO_3 , ont donné du CO_2 à la phase gaz à la suite de l'hydrolyse de CO_3^{2-} selon [1] :



*Chapitre IV : Techniques d'évaluation du
pouvoir entartrant et lutte contre
l'entartrage*

Chapitre IV : Techniques d'évaluation du pouvoir entartrant et lutte contre l'entartrage.

IV.1 Techniques d'évaluation du pouvoir entartrant :

L'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez long à se manifester dans les installations industrielles ou domestiques. Plusieurs techniques, ont été développées, permettant d'apprécier, à l'échelle du laboratoire et dans un temps assez court, le pouvoir entartrant d'une eau, l'efficacité d'un traitement chimique ou physique ou l'influence de certains paramètres sur le même principe. Elles consistent à déstabiliser plus ou moins artificiellement une eau susceptible de donner un dépôt, de façon à hâter l'enchaînement des mécanismes qui conduit à ce dépôt, dans la plupart des cas, cette déstabilisation sera provoquée par une hausse du pH de la solution [1].

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

IV.1.1 Techniques chimiques :

IV.1.1.1 Technique de dégazage contrôlée LCGE :

Cette technique a été mise au point par H.ROQUES et ces collaborateurs en 1964, puis elle a fait l'objet au début des années 90, de divers compléments portant sur l'adjonction de techniques d'analyse récentes [1]. Elle porte le nom du laboratoire qui a développé ce montage [31]. Cette technique vise à dissocier les différentes étapes cinétiques pour isoler celle qui est le plus souvent cinétiquement limitante, c'est-à-dire le transfert de matière à l'interface liquide/solide, comme le montre la réaction suivante :



Les solutions d'eau synthétique sont réalisées en faisant passer en solution, par barbotage, du CO₂, une quantité connue de CaCO₃ dans l'eau distillée. Un litre de solution à étudier est introduit dans une cellule immergée dans un bain thermostaté, la cellule est munie à la partie basse d'une arrivée de gaz et d'un fond perforé qui assure la dispersion uniforme du gaz dans la cellule [2].

L'évolution du pH et du titre calcique sont suivis le long de l'expérience, ces deux paramètres seront suffisants pour étudier la cinétique de précipitation du carbonate de calcium.

IV.1.1.2 Technique de la double décomposition :

Les premières études menées pour étudier le mécanisme de la croissance du carbonate de calcium, ainsi que l'influence des additifs, reposent sur l'évolution spontanée de solutions très saturées obtenues par double décomposition [1].

Pour disposer de solutions sursaturées vis-à-vis du carbonate de calcium, une solution de CaCl_2 est mélangée avec une solution de Na_2CO_3 (ou bien de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$). La solution contient donc, en plus des ions calcium et bicarbonate, des ions sodium et chlorure en concentrations non négligeables [1].

IV.1.1.3 Technique de la précipitation contrôlée rapide (PRC) :

Elle consiste à étudier le comportement d'une eau en la portant par, agitation régulée, à un degré de sursaturation de l'ordre de 30 k_s . Ainsi dégazée, l'eau à étudier reste dans le domaine de la précipitation hétérogène, on peut alors suivre la cinétique de précipitation de carbonate de calcium à l'aide des mesures classiques de pH et de la conductivité [30,31].

L'avantage de la méthode PCR est de ne mettre en jeu que du matériel classique (pH-mètre, conductimètre, agitateurs, stroboscope) et elle pourrait être également automatisable de manière à pouvoir l'utiliser pour des contrôles permanents du pouvoir entartrant d'une eau [31].

IV.1.1.4 Technique de pH critique :

La technique de pH critique consiste à accroître le taux de sursaturation en carbonate de calcium de l'eau à étudier par apport d'ions hydroxyde jusqu'à l'obtention de la précipitation du CaCO_3 . Dans ce cas, on observe une augmentation du pH jusqu'à une valeur maximale dite pH critique suivi d'une chute. Cette augmentation et diminution du pH peut être attribué, respectivement, à la neutralisation des ions hydrogénocarbonates ce qui déclenche la germination du carbonate de calcium, et à la précipitation de ce dernier [31,32].

IV.1.2 Techniques électrochimiques :

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 [1,2]. L'avancement de cette précipitation est suivi par chronoampérométrie et/ou par chronoélectrogravimétrie et/ou par impédancemétrie.

IV.1.2.1 Chronoampérométrie (CA) :

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

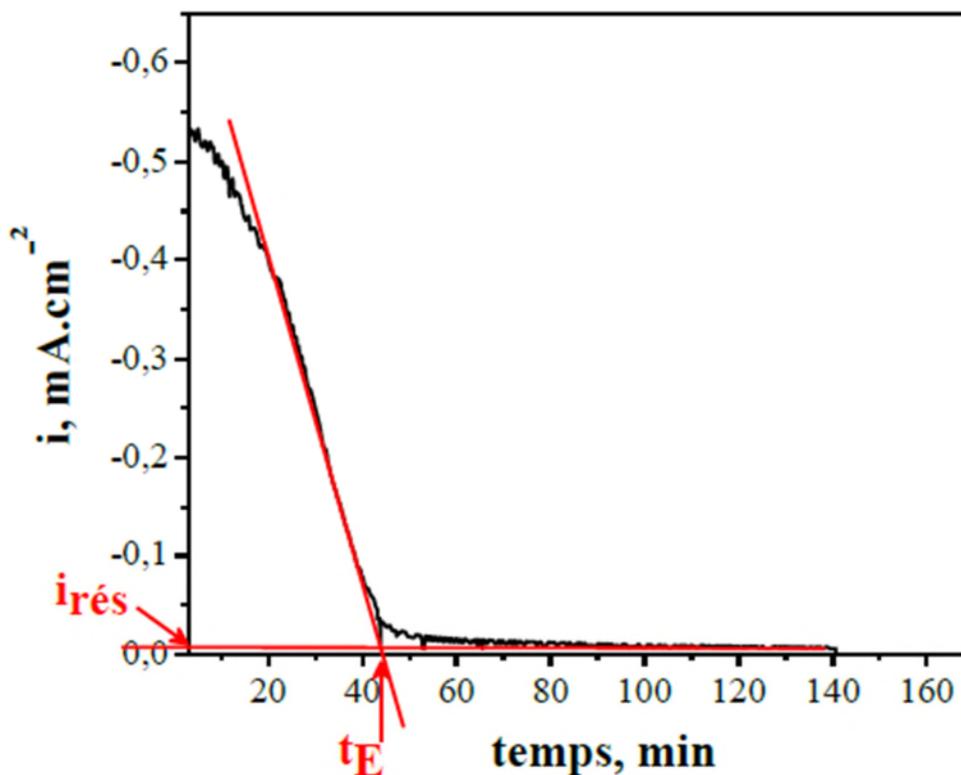
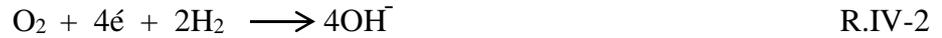


Figure IV.1 : Courbe type de la chronoampérométrie (CA) [16].

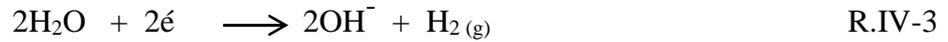
IV.1.2.2 Chronoélectrogavimétrie (CEG) :

La CEG résulte du couplage de chronoampérométrie à potentiel contrôlé avec la mesure en continue de la masse de carbonate de calcium déposée au moyen d'une microbalance à quartz. Elle consiste à appliquer un potentiel suffisamment négatif entre l'électrode de travail (électrode en quartz recouverte avec une couche d'or) et l'électrode de référence (électrode au calomel saturée en chlorure de potassium) pour observer les réactions suivantes [2] :

Réduction de l'oxygène dissous :



Réduction de l'eau :



LEDION [35] a montré que la présence d'oxygène est nécessaire si on opère à ~ -1 V/ECS ce qui privilégie la réaction (R.IV-2). La production des ions hydroxyles entraîne une élévation locale du pH ce qui conduit à la précipitation du carbonate de calcium sur l'électrode selon la réaction électrochimique :



La mesure de la masse du carbonate de calcium déposée au moyen d'une microbalance couplée au potentiostat en fonction du temps permet de tracer une courbe chronoélectrogravimétrique (Figure IV.5) [2].

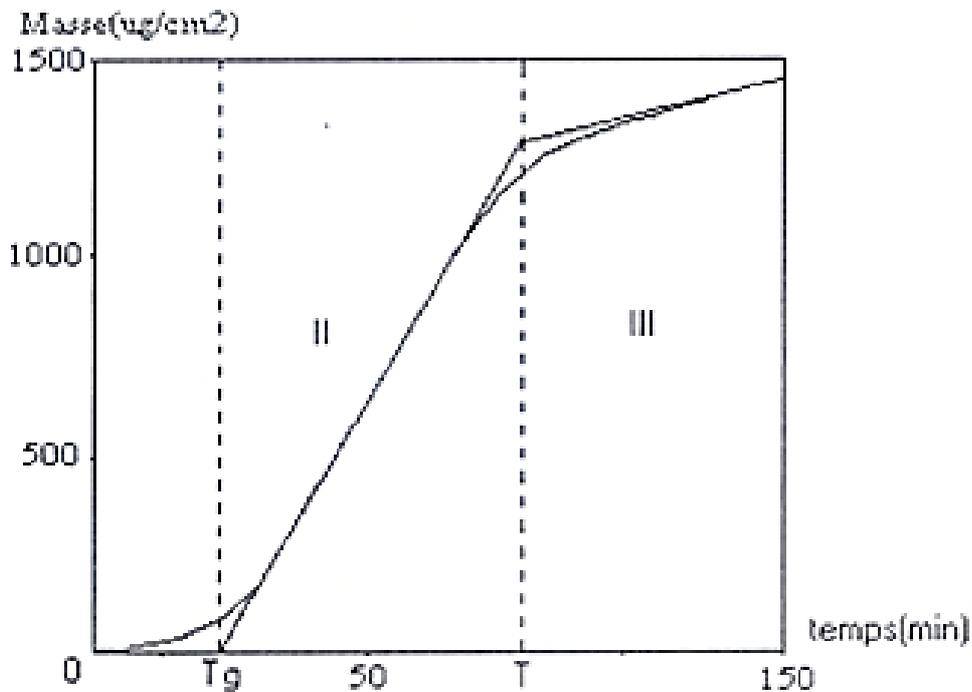


Figure IV.2 : Aspect d'une courbe chronoélectrogravimétrie [31].

Graphiquement le point d'intersection de la partie linéaire de la courbe CEG avec l'axe des temps donne la valeur du temps de germination t_g , la vitesse d'entartrage est la pente de la partie linéaire de la courbe [33, 35, 36].

IV.1.2.3 Impédancemétrie :

L'impédancemétrie 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 [31,32].

IV.1.3 Méthode thermiques :

Les méthodes thermiques provoquent la précipitation de carbonate de calcium par le déplacement des équilibres calcocarboniques (départ de dioxyde de carbone, pH augmente) et l'effet de concentration dû à l'évaporation de l'eau [32].

La précipitation est provoquée soit par chauffage de solution à étudiée, soit par l'élévation de la température d'une surface métallique en contact [9].

IV.2 Procédés de lutte contre l'entartrage :

L'entartrage est le recouvrement d'une surface, d'un dépôt incrustant d'origine minérale. Il s'agit d'un phénomène gênant et inévitable pour les circuits d'eau domestique, industrielle ou d'irrigation. Le carbonate de calcium est l'élément perturbateur principal dans les conduites d'eau. Pour cela, beaucoup de procédés de lutte contre l'entartrage ont été développés. Ces procédés peuvent être classés en deux catégories :

- Les procédés physiques ;
- Les procédés chimiques.

Le choix du type de traitement doit être adapté à la composition de l'eau et aussi à l'usage auquel elle est destinée [3].

IV.2.1 Traitements physiques :

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

Cependant leur principe d'action est encore insuffisamment connu et cela limite leur développement. Ils sont de plusieurs types [37]. On peut citer :

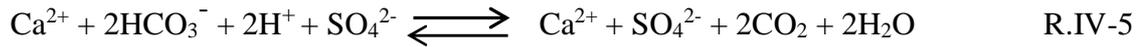
- ❖ **Les procédés électromagnétiques :** la génération d'ondes électromagnétiques de fréquence (qq KHz) envoyées dans des antennes de bobines autour des canalisations.
- ❖ **Les procédés magnétiques :** l'eau à traiter passe avec un mouvement hélicoïdale à travers une série d'aimants permanents disposés d'une manière adéquate.
- ❖ **Les procédés qui agissent par microélectrolyse de l'eau :** l'eau à traiter passe à travers une cuve en acier inoxydable fonctionnant en cathode et traversée par une anode en titane. On applique aux bornes de cette cellule d'électrolyse une tension électrique.
- ❖ **Les procédés ultrasoniques :** l'étude fondamentale de tous ces procédés a suscité depuis 1940 des périodes successives d'engouement et de désaffection. Les bases scientifiques de leurs principes de fonctionnement ne sont pas totalement éclaircies et aucune théorie satisfaisante les concernant n'est disponible. L'inconsistance des notices commerciales concernant ce types de matériels leurs confère une réputation ambiguë.

IV.2.2 Traitements chimiques :

Les procédés chimiques sont très employés. La précipitation de carbonate de calcium peut être empêchée de quatre manières : vaccination acide, décarbonatation à la chaux, séquestration et adoucissement [3].

IV.2.2.1. Vaccination acide :

Elle consiste simplement à transformer l'anion hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone. On ajoute à l'eau que l'on veut traiter un acide fort (le plus souvent l'acide sulfurique) qui permettra par la suite de déplacer l'équilibre $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ vers la formation de dioxyde de carbone selon :



Le dioxyde de carbone produit s'échappe spontanément dans l'atmosphère, ce qui a pour conséquence de limiter la formation du carbonate de calcium, de favoriser la formation du sulfate de calcium qui est plus soluble, dans l'eau, que le carbonate de calcium (2g/l) donc il y a peu de risque de précipiter ce sel au cours du traitement. Ce traitement prévient la formation du dépôt de carbonate de calcium mais augmente la salinité de l'eau [3].

En micro-irrigation, cette méthode consiste à injecter des solutions acides (acide nitrique) à une concentration de 0,2 à 0,5% en volume. Ce traitement est efficace dans le cas du colmatage partiel. En cas d'obstruction totale, le traitement nécessite l'utilisation des solutions plus concentrées ou encore le changement complet des tuyaux ce qui impose l'arrêt de l'opération d'irrigation [38].

IV.2.2.2 Décarbonatation à la chaux :

Pour des raisons économiques et de commodité, la chaux est le réactif le plus utilisé pour introduire des ions OH^- . Son addition provoque les réactions suivantes [3] :

- Neutralisation de CO_2 agressif (vis avis du calcaire) selon la réaction :



- Précipitation du carbonate de calcium selon:



IV.2.2.3 Séquestration:

Certaines molécules ayant des propriétés complexantes (séquestrantes) jouent un rôle dans la prévention de l'entartrage. Elles conduisent en présence du calcium à des complexes très stables du fait de l'effet chélate, empêchant ainsi la précipitation du carbonate de calcium.

La famille des acides polyaminocarboxyliques fournit actuellement la quasi-totalité des complexants utilisés industriellement. Parmi eux, les plus connus sont : l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) et l'acide nitrilotriacétique (NTA).

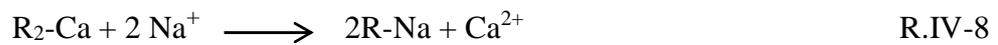
Cependant, ce type de traitement ne peut être mis en œuvre que rarement pour des raisons économiques du fait des quantités importantes nécessaires à la complexation des ions Ca^{2+} et des problèmes liés à la toxicité de ces complexants pour l'environnement [3].

IV.2.2.4 Adoucissement :

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



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



La régénération de la résine saturée s'effectue avec du chlorure de sodium (NaCl), sous forme de pastilles, qui conduit à l'évacuation, à l'égout, des ions calcium et magnésium sous forme de chlorure de calcium et de magnésium et à la fixation, à nouveau, des ions sodium [3].

IV.2.2 Inhibiteurs d'entartrage :

IV.2.2.1 Mode d'action :

Cette méthode consiste à injecter des substances chimiques appelées tartrifuges ou inhibiteurs d'entartrage dans l'eau à traiter, avec une concentration efficace, au moyen d'une pompe doseuse. En effet, ces substances agissent, à des teneurs très faibles, en s'adsorbant de façon sélective sur les sites de croissance des cristaux. Cette adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés. Ces deux altérations entraînent un retard à la croissance du cristal ce qui diminue la quantité de solide déposée sur les surfaces à protéger de l'entartrage. La déformation de la structure du cristal entraîne une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé. Il s'agit donc

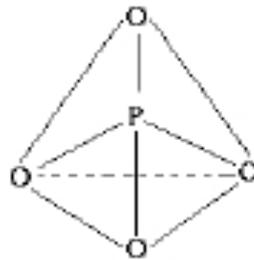
d'une action très différente de la complexation qui nécessite une quantité du complexant en proportion stœchiométrique avec les ions calciums [37,39]. Ces produits peuvent être regroupés en différentes familles.

IV.2.2.2 Différents types d'inhibiteurs :

Il existe de nombreux types d'inhibiteurs qui se différencient par leurs natures chimiques et par leurs groupements et structures moléculaires qui sont à la base des propriétés tartrifuges [40]. Les plus utilisés sont les phosphates inorganiques, les phosphates organiques (phosphonates) et les polycarboxylates [14].

IV.2.2.2.1 Phosphates inorganiques :

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



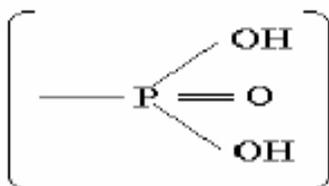
Par mise en commun d'un ou plusieurs atomes d'oxygènes, les tétraèdres PO_4^{3-} peuvent s'associer pour donner toute une gamme de produits parmi lesquels les plus intéressants par leur pouvoir tartrifuge sont :

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

La température limite de l'utilisation de ces composés est de 70°C à cause de leur instabilité et leur hydrolyse rapide [3].

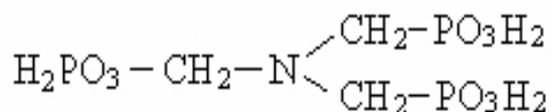
IV.2.2.2.2 Phosphates organiques ou phosphonates :

Ces composés sont caractérisés par un ou plusieurs groupements acides phosphonique (H_2PO_3):

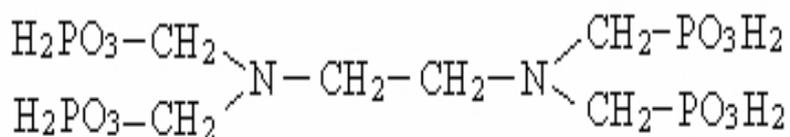


Associés à un radical organique le plus souvent par une liaison $>N-CH_2-$, ils sont utilisés sous forme acide ou sous forme totalement ou partiellement salifiés en général par Na^+ , K^+ ou NH_4^+ . Nous donnons ci-dessous quelques exemples de ces acides ayant trouvés des applications industrielles :

- **Acide amino-tris-(méthylènéphosphonique) :**



- **Acide éthylènediamine-tétracitrique :**

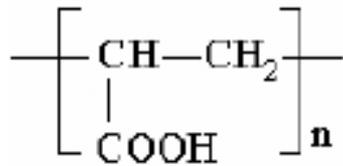


Ces produits manifestent une sensibilité moindre à l'hydrolyse et sont efficaces jusqu'à 80°C [14].

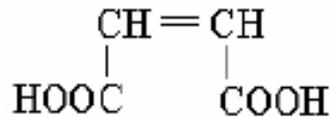
IV.2.2.2.3 Polycarboxylates :

Ces composés sont des polymères organiques linéaires caractérisés par la présence de nombreux groupement carboxylates [3]. Ils sont obtenus principalement par :

- ❖ **Polymérisation de l'acide acrylique** ($CH_2=CH-COOH$) conduisant aux homopolymères dont la structure de base est :



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



Conduisant aux polymères :



Ces polyacides sont efficaces pour $(n+m)$ supérieur ou égale à 20 soit une masse molaire supérieure à 2Kg. Ces produits sont pratiquement insensibles aux effets de la température [41].

IV.2.2.2.4 Inhibiteurs verts :

L'emploi des inhibiteurs à base de phosphore n'est évidemment pas possible dans le cas de la distribution des eaux destinées à la consommation. Il est réservé aux installations en circuit fermé (eaux de chauffage par exemple) et aux installations industrielles lorsque les quantités mises en œuvre sont compatibles avec le respect de l'environnement. Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie (circulaire REACH), la mise au point d'inhibiteurs d'entartrage éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent donc en termes d'un antitartre et une compatibilité environnementale.

Afin de remplacer ces inhibiteurs considérés comme les plus efficaces dans la lutte contre l'entartrage, de nouvelles substances inhibitrices biodégradables voient le jour [42, 43].

Plusieurs auteurs ont testé le pouvoir inhibiteur des produits de synthèse obtenus à partir des acides aspartique [43, 44], succinique [45] ou tartrique [46].

L'efficacité inhibitrice de polyaspartate (PASP), en tant qu'inhibiteurs d'entartrage, a été prouvée par les techniques de coagulation-floculation « jar-test » et « tube blocking test » [47].

Zhenfa et al. [43] ont étudié l'inhibition synergétique de CaCO_3 par l'acide polyaspartique (PA) avec le champ magnétique. Ils ont montré que l'effet synergétique de l'eau magnétique et de l'acide polyaspartique peut améliorer la fonction de chélation d'ion Ca^{2+} et augmente le taux d'inhibition du carbonate de calcium.

Les résultats obtenus par Martinod et al. [48] ont montré que l'acide polymaleique (PMA) réduit la formation de tartre à une concentration de 4 ppm, en agissant sur la germination et sur le processus de croissance. L'efficacité de trois inhibiteurs verts d'entartrage, « PMA, PA et CMI », a été montrée à l'aide d'une méthode électrochimique couplée à la microscopie optique [49]. Ils ont constaté que la présence de ces inhibiteurs change la morphologie des cristaux CaCO_3 .

L'efficacité de l'acide ethylenediamine tetramethylenephosphonique (EDTMP) et du phosphono-N-méthylène phosphonique dérivé du polycaproamide (PMPP), en tant qu'inhibiteurs d'entartrage, a été montrée par Drela et al. [50] à l'aide d'une nouvelle méthode, basée sur la mesure de la conductivité de la solution à étudier pour déterminer son niveau de sursaturation. Les concentrations seuils d'inhibiteurs EDTMP et PMPP sont respectivement de l'ordre de 2,2 mg/L et de 1,4 mg/L dans les conditions expérimentales considérées.

Les extraits de plantes sont considérés comme une source extrêmement riche en composés chimiques synthétisés naturellement, qui peuvent être extraits par des procédures simples et à faible coût. Actuellement, l'utilisation d'extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion est une thématique de recherche en fort développement comme en témoigne le nombre annuel croissant de publications dans les revues internationales sur ce sujet. Par contre les études sur l'utilisation des extraits végétaux comme des inhibiteurs d'entartrage sont encore très rares. Les extraits de plantes contiennent, en effet, de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins, etc), écologiques, aisément disponibles, renouvelables et pouvant offrir des propriétés inhibitrices de l'entartrage.

Abdel-Gaber et al. [51,52] ont étudié l'effet des extraits aqueux de *Olea europaea* et *Ficus carica* L sur l'entartrage. Leur efficacité inhibitrice est 83 et 85 % respectivement.

L'extrait aqueux de Gambier (*Uncaria gambier* Roxb) a été utilisé pour empêcher la précipitation homogène de carbonate de calcium [53]. Il a été montré que son efficacité inhibitrice est de 70 à 80%.

Chapitre V : Mise en œuvre expérimentale

Chapitre V : Mise en œuvre expérimentale

V.1 Objectif du travail :

L'objectif de notre travail est l'étude, par la technique de dégazage contrôlé (LCGE), de l'influence de certains paramètres tel que la dureté de l'eau, sa température et la nature du substrat sur la cinétique de formation du tartre ainsi que l'étude de l'efficacité d'un inhibiteur vert d'entartrage.

V.2 Description du dispositif expérimental :

La configuration générale du montage réalisé est représentée sur la figure V.1 :

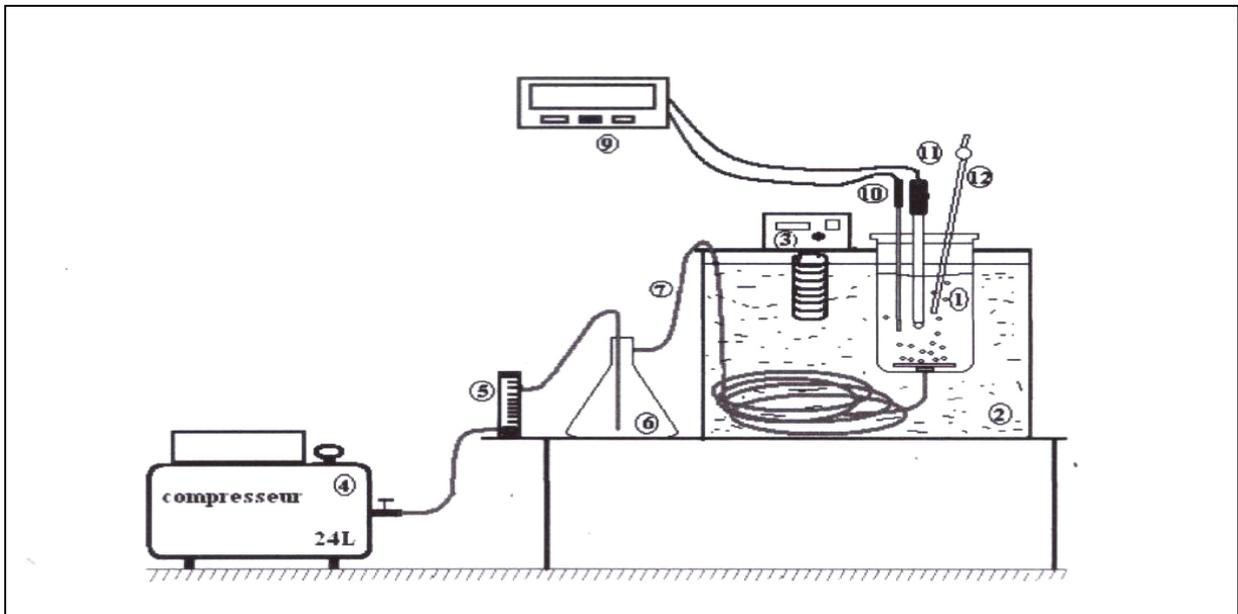


Figure V.1 : Schéma figuratif du dispositif expérimental de la technique de dégazage contrôlé (LCGE) [33].

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



Figure V.2 : Photo du dispositif expérimental de la Technique de Dégazage Contrôlé.

V.2.1 Cellule de travail:

Plusieurs études [1,2] ont montrés 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.

Le choix du polyvinyle de chlorure (PVC) est justifié par la grande utilisation de ce matériau dans le transport des eaux d'irrigation et d'assainissement. Par ailleurs le polyéthylène (PE) trouve une large utilisation dans le transport des eaux potables a été testé.

La cellule est de forme cylindrique de 185 mm de hauteur et de 110 mm de diamètre et d'une capacité d'un litre. La dispersion du gaz se fait par le biais d'un diffuseur qui est un disque perforé de 50 mm de diamètre. Ce diffuseur est forcé dans le fond de la cellule relativement épais. L'admission du gaz se fait par un orifice fileté sur lequel est vissé un raccord pour garantir une parfaite étanchéité.

La figure suivante représente le schéma de la cellule de travail et l'agrandissement du diffuseur.

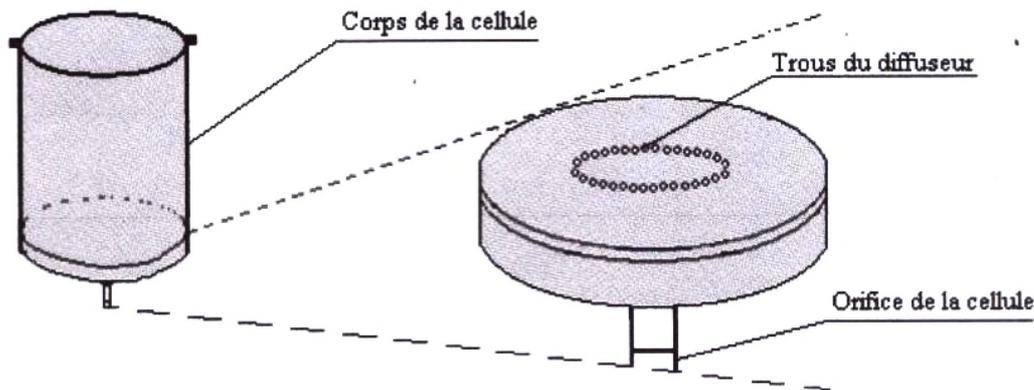


Figure V.3 : Schéma représentatif de la cellule de travail [31].

V.2.2 Bain thermostaté :

Le bain thermostaté est représenté par un récipient d'environ 40 litre de volume muni d'un thermostat qui assure le chauffage et garde la température constante pendant toute la durée de l'expérience.

V.2.3 Thermostat :

C'est un appareil électrique de marque Julabo qui assure le chauffage de l'eau à la température désirée et la garde constante.

V.2.4 Compresseur d'air :

Le compresseur utilisé est de marque Balma et de type HP 1,5. Il a une capacité de 24 litres, une puissance de 1,1 KW ainsi qu'une pression maximale de 12 bars. Son rôle est d'aspirer l'air atmosphérique, le comprimer et l'envoyer vers la cellule de travail.

V.2.5 Débitmètre à gaz :

Le débitmètre que nous avons utilisé peut mesurer un débit maximum de 500 L/h. Il est lié à l'entrée au compresseur et la sortie et au diviseur.

V.2.6 Divisiculaire :

C'est un piège pour les gouttelettes d'eau entraînées par l'air, de dégazage, venant du compresseur à la cellule de travail.

V.2.7 pH-mètre avec sonde de température :

Le pH-mètre utilisé est de marque Martini instruments, Mi 151 Avec une précision de $\pm 0,02$ pour la mesure de pH et $\pm 0,4^{\circ}\text{C}$ pour la température.

V.2.8 Micropipette:

La micropipette utilisée est de marque Smart et d'une gamme de volume de 100-1000 μl .

V.3 Solutions et réactifs :

V.3.1 Solutions d'eau calcocarboniquement pure (CCP) :

Les solutions CCP, à différentes dureté (30, 40 et 50 $^{\circ}\text{F}$), sont obtenues en dissolvant du carbonate de calcium commercial dans l'eau distillée. Elles contiennent ainsi uniquement que les espèces Ca^{2+} , CO_3^{2-} et 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 CO_2 sous faible agitation. Ce barbotage peut durer 6-10 h selon la dureté de l'eau à préparer.

V.3.2 Solution d'EDTA à 0,01 M :

Cette solution est utilisée comme titrant afin de déterminer le titre calcique de l'eau. Ce titrage complexométrique est fondé sur la formation des complexes entre les cations Ca^{2+} et les anions de l'éthylène diamine tétraacétique (Y^{4-}) selon la réaction suivante :



V.3 Solution de noir d'ériochrome T (NET) dans l'éthanol absolu :

Cette solution est utilisée comme indicateur coloré lors du titrage complexométrique.

V.3.4 Solution tampon ammoniacal à pH=10 :

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

V.3.5 Solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0,1M :

Cette solution a servi comme nettoyant pour éliminer, après chaque essai, toute trace de tartre qui s'est déposé sur les parois internes de la cellule de travail.

V.3.6 Inhibiteur :

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

Cette plante est utilisée largement dans la phytothérapie, elle permet de traiter les affections urinaires comme la cystite, les irritations de la vessie et les calculs biliaires [42].

V.4 Condition opératoire :

Les conditions de travail sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.1 : Conditions de travail.

Substrat	PVC	PE
Dureté de l'eau CCP	30, 40 et 50 °F	30, 40 et 50 °F
Température	30 et 40 °C	30 et 40 °C
Débit de gaz	8 l/min	8 l/min
Volume de la solution	1000 ml	1000 ml
Durée de l'essai	120 min	120 min

I.5 Principe de la Technique de dégazage contrôlé LCGE :

La précipitation du carbonate de calcium est provoquée par un dégazage (déplacement de l'équilibre calco-carbonique dans le sens de formation du tartre) de l'eau à étudier par un gaz de travail, le plus souvent l'air atmosphérique à débit constant, de façon à contrôler parfaitement les variations de concentration en CO₂ dissous qui constitue le principal moteur d'une évolution du système conduisant à l'entartrage [1], comme le montre la réaction suivante :



I.6 Déroulement d'un essai :

Il est indispensable de garder en esprit que le montage expérimental comporte de nombreux éléments pour lesquels il faut assurer un grand degré de propreté. En effet, il faut tout prix éviter la contamination de ce montage par des agents tensioactifs que l'on rencontre

couramment sur les paillasse de laboratoire. Certains de ces composés peuvent s'adsorber sur les cristaux en croissance et bloquer ce processus. De plus la poussière est aussi un élément à proscrire, dans la mesure du possible, lors de l'essai de cristallisation. Pour ces raisons la, cellule et ces accessoires, doivent être parfaitement nettoyés.

Après avoir branché les éléments du montage expérimental et avoir versé 1l de solution à étudier dans la cellule de travail, on met en marche le thermoplongeur en fixant la température du chauffage à une valeur qui permettra d'atteindre la température de travail, désirée, à l'intérieur de la cellule. Dès que cette température est atteinte, on déclenche le compresseur d'air pour démarrer l'opération de dégazage tout en prenant soin de fixer le débit de gaz à une valeur de 8 l/min, la solution est donc en barbotage.

Le dégazage est maintenu, à un débit constant, pendant deux heures, à ce temps des prélèvements de 1 ml, de solution étudiée, sont fait et qu'on fait passer par la suite par un titrage complexométrique 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.

Le déroulement de la manipulation peut être, par exemple, représenté dans le plan (TCa, P_{CO_2}) (Figure V.3). 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 [1-3, 31]:

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

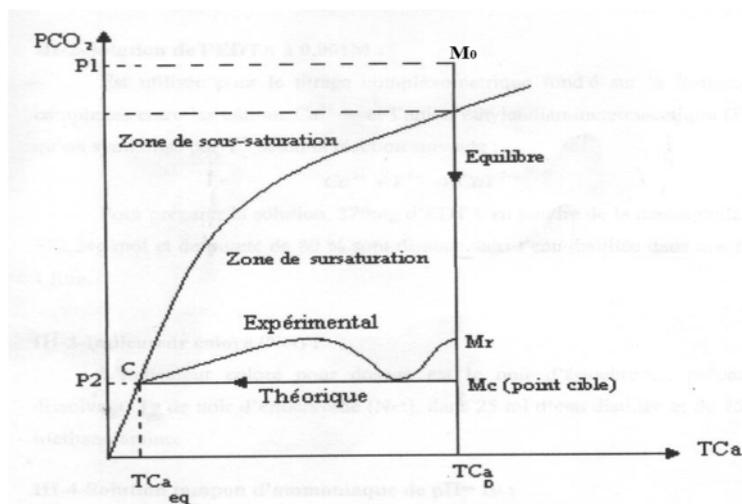


Figure V.4 : Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai [31].

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 M_c qui est situé dans la zone de sursaturation ; expérimentalement, la précipitation se déclenche au point noté M_r avant que le dégazage ne soit complet [1, 2, 31].

Après l'étape de germination, la vitesse de formation de CO_2 , suite à la réaction de précipitation de $CaCO_3$ (R.V-2), excède celle de dégazage ce qui explique l'augmentation de la P_{CO_2} en solution sur la courbe expérimental de la Figure V.4 [3], qui va diminuer par la suite en se dirigeant vers le point C qui correspond à l'équilibre thermodynamique (TCa_{eq}, P_2) [2, 31].

Le taux de sursaturation, par rapport à la calcite, de la solution est alors défini selon :

$$\beta = \frac{(CO_3^{2-})(Ca^{2+})}{\pi} = \frac{PAI}{K_s}$$

Tel que si :

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

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

$\beta>1$: l'eau est sursaturée, et elle peut déposer du carbonate de calcium. Elle est dite calcifiante.

$\beta>40$: il y a précipitation spontanée du carbonate de calcium. Lorsque le dépôt de $CaCO_3$ adhère fortement aux parois, les eaux sont dites incrustantes [18].

V.7 Calcul du coefficient de sursaturation (β) :

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

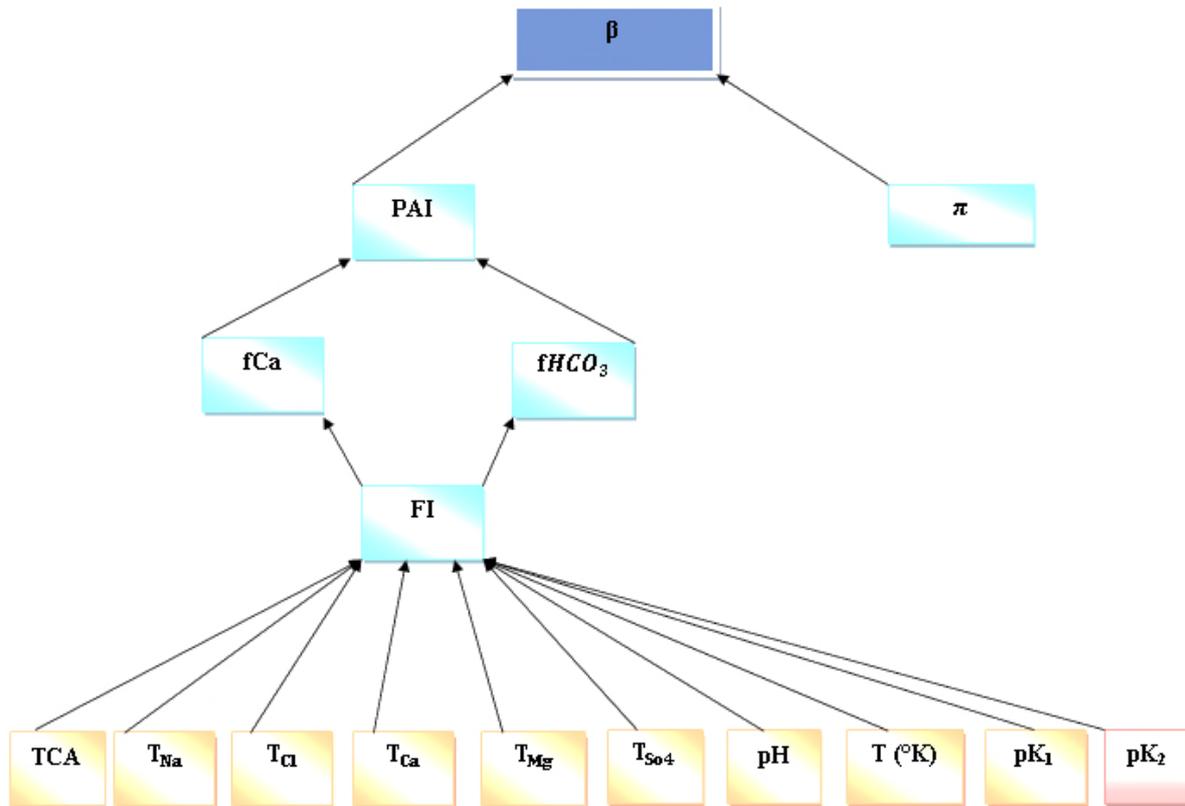


Figure V.5 : Organigramme de l'application Excel.

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

- π : produit de solubilité de la calcite.
- pK_1 : logarithme de la 1^{ère} constante de dissociation de l'acide carbonique.
- pK_2 : logarithme de la 1^{ère} 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 °F \longrightarrow 10 mg/l de $CaCO_3$

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

1 °F \longrightarrow 4 mg/l de Ca^{2+}

- **TMg** : Titre Mgnésien de la solution

1 °F \longrightarrow 2.4 mg/l de Mg^{2+}

- **TCl** : Titre de Chlore de la solution

1 °F \longrightarrow 7.1 mg/l de Cl^-

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

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

- **Activité ionique calcique (fca) :**

$$f_{Ca} = 10^{-1,82 \times 1000000 \times (80 \times T)^{-1,5} \times 4\sqrt{(FI)} / (1 + \sqrt{(FI)})}$$

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

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

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

$$PAI = 0,00000001 \times TCa \times TAC \times f_{Ca^{2+}} \times f_{HCO_3^-} \times 10^{(pH - K_2)}$$

- **Coefficient de sursaturation (β) :**

$$\beta = \frac{(CO_3^{2-})(Ca^{2+})}{\pi} = \frac{PAI}{K_S}$$

Chapitre VI : Résultats et discussion

Chapitre VI : Résultats et discussion

En vue de pouvoir étudier le phénomène d'entartrage nous proposons, dans la première partie de ce travail, de provoquer la déposition rapide du tartre par la méthode de dégazage contrôlé (LCGE). Par cette technique, nous allons suivre l'évolution du titre calcique du pH de la solution et estimer par des calculs coefficient de sursaturation.

Pour faire face à ces problèmes d'entartrage un nombre d'essais important a été effectué en utilisant plusieurs types d'inhibiteur à savoir la bentonite brut, la bentonite physiquement traitée et β -cyclodextrine, mais comme les résultats étaient infructueux, nous nous sommes en fin intéressés à un autre inhibiteur vert à base d'un extrait végétal d'une plante dite "HERNIARIA HERSUTA".

VI.1 Étude de la cinétique de l'entartrage :

L'entartrage est un phénomène qui prend du temps pour se manifester. Ce temps dépend de plusieurs paramètres notamment la dureté, la température et la nature du substrat. Leur influence a été étudiée en menant nos expériences à trois duretés différentes (30, 40 et 50°F), à deux températures (30 et 40°C) et sur deux substrats différents notamment le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyéthylène (PE).

Les figures VI.1, VI.2 et VI.3 représentent respectivement l'évolution du pH, du titre calcique (TCa) et du coefficient de sursaturation (β_{cal}) au cours du temps dans une eau CCP de 30°F de dureté, à une température de 30°C et sur un substrat en PVC.

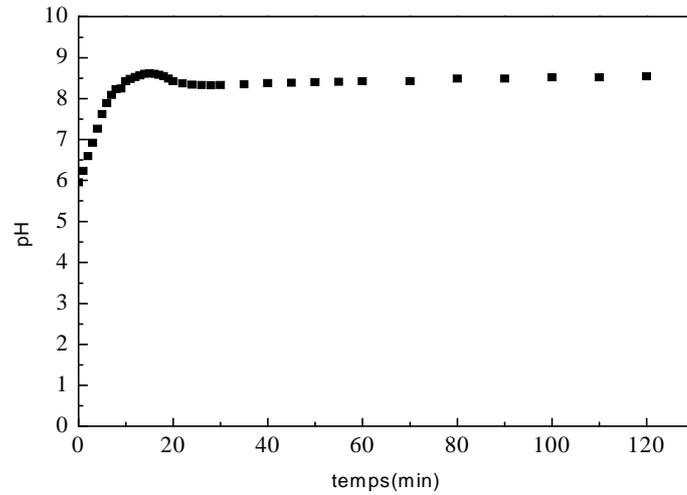


Figure VI.1 : Évolution temporelle type du pH d'une eau CCP à 30°F et à 30°C sur le PVC.

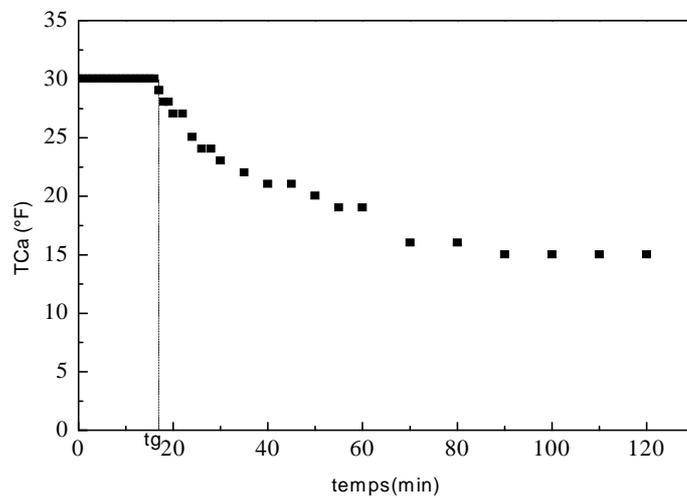


Figure VI.2 : Évolution temporelle type du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C sur le PVC.

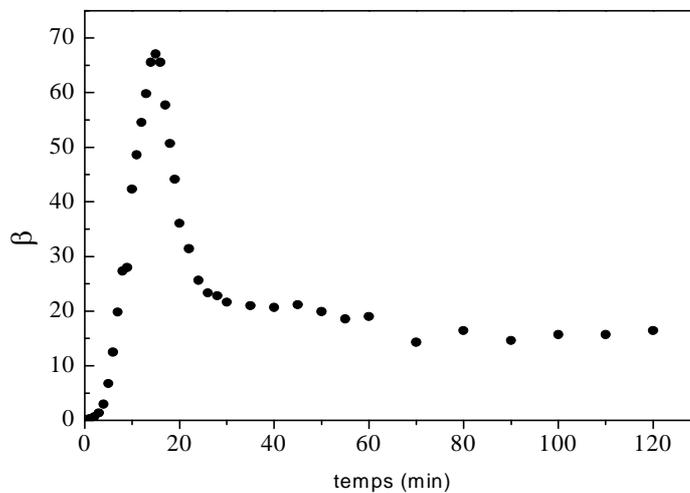
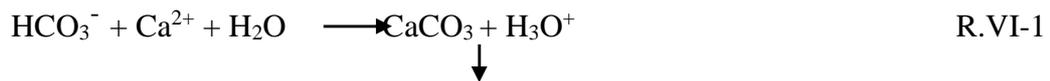


Figure VI.3 : Évolution temporelle type du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C sur le PVC.

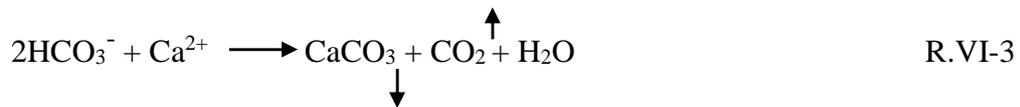
VI.1 montre une ascension très rapide du pH aux premiers instants. Cette évolution est une réponse instantanée au transfert à l'interface gaz/liquide traduisant un dégazage progressif de l'eau CCP induit par le passage de l'air.

En parallèle à cette évolution du pH, une augmentation rapide du coefficient de sursaturation (β_{cal}) est observée sur la figure VI.3, alors qu'aucune évolution du titre calcique (TCa) n'est perceptible avant le temps t_g défini comme le temps de germination. Cette période correspond au palier de germination (figure VI.2).

Cet état de métastabilité cesse brusquement au temps t_g et se manifeste tout d'abord sur le pH qui accuse une chute brutale que l'on peut mettre en relation avec la libération de protons au moment où la précipitation débute [1]. Cette chute du pH est accompagnée d'une chute du coefficient de sursaturation (β_{cal}) ainsi d'une diminution du titre calcique (TCa). Cette observation est un premier argument en faveur d'un mécanisme de formation de CaCO_3 à partir de HCO_3^- et de Ca^{2+} en solution selon [1,3] :



Pendant la germination, l'ion HCO_3^- est très prédominant devant l'ion CO_3^{2-} . On peut considérer que pratiquement l'ion compensateur de Ca^{2+} est presque exclusivement l'ion HCO_3^- . Il y a donc en solution deux ions de HCO_3^- pour un ion Ca^{2+} soit deux atomes de C pour un atome de Ca^{2+} . Quand la cristallisation se produit, le solide qui apparaît est le CaCO_3 dans lequel il n'y a plus qu'un atome de C par Ca, il est donc nécessaire que le système perde l'atome de C qui est en excès [3]. Ce qui se produit se produit suite à la réaction ci-dessous :



La chute du pH se poursuit jusqu'à un moment au-delà duquel la vitesse de précipitation selon R.VI-1 et R.VI-2 est ralentie suffisamment pour que la vitesse de dégazage devienne supérieure à la vitesse de libération de CO_2 selon R.VI-3. Cela se manifeste directement sur l'évolution du pH qui se remet à monter lentement jusqu'à la fin de l'expérience. Parallèlement à l'évolution du pH durant la phase de croissance cristalline, le coefficient de sursaturation ainsi que le titre calcique de la solution diminuent fortement au début de la précipitation. La vitesse de cette diminution ralentit en se rapprochant de l'équilibre pour représenter un palier à la fin de l'expérience indiquant la fin de précipitation.

VI.1.1 Étude de l'effet de la dureté de l'eau sur la cinétique de l'entartrage :

La dureté de l'eau favorise les conditions de formation des dépôts de calcaire et cela constitue le principal problème des eaux dures, donc il est intéressant d'explorer l'effet de la dureté calcique sur le phénomène d'entartrage. Cet effet est d'abord présenté sur le substrat en PVC puis sur celui en PE.

VI.1.1.1 Étude de l'effet de la dureté de l'eau sur la cinétique de l'entartrage à 30°C sur le PVC :

a- Évolution temporelle du pH :

La figure VI.4 représente l'évolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur le PVC. Les valeurs maximales du pH sont inversement proportionnelles à la dureté. En effet, les valeurs du pH critique atteintes pour 30, 40 et 50°F sont respectivement 8,62 8,5 et 8,39.

Par ailleurs, la valeur maximale du pH est atteinte plus rapidement quand l'eau est dure à cause de sa sursaturation rapide (16 min pour 30°F, 13 min pour 40°F et 10 min pour 50°F).

b- Évolution temporelle du titre calcique (TCa) :

La figure VI.5 représente l'évolution temporelle du titre calcique pour des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur PVC.

On constate d'après la superposition des trois courbes que l'évolution du titre calcique suit la même tendance pour les trois cas avec temps de germination inversement proportionnel à la dureté qui passe de 10 à 13 puis à 16 min pour des duretés de 50, 40 et 30°F respectivement. La phase de germination est suivit d'une croissance cristalline qui se manifeste par une diminution rapide du titre calcique au début de la précipitation du CaCO_3 , cette évolution qui ralentie en se rapprochant des conditions d'équilibres.

c- Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) :

L'évolution du coefficient de sursaturation pour des eaux CCP à différentes duretés et à 30 °C est représentée sur la figure VI.6 qui montre que le coefficient de sursaturation présente une ascension très rapide au début, quel que soit la dureté de l'eau. Cette état d'ascension cesse brusquement et se manifeste par une chute du coefficient de sursaturation après avoir atteint une valeur maximale qui varie proportionnellement à la dureté de l'eau (67,07882 à 30 °F, 83,21203 à 40 °F et 93,88875 à 50 °F).

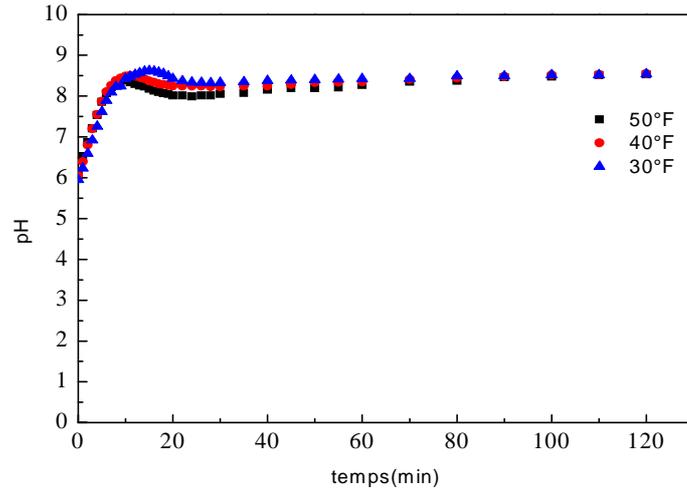


Figure VI.4 : Évolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur PVC

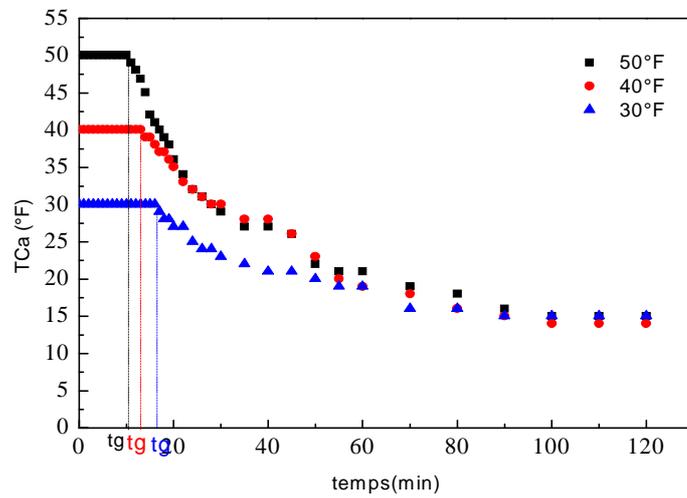


Figure VI.5 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur PVC.

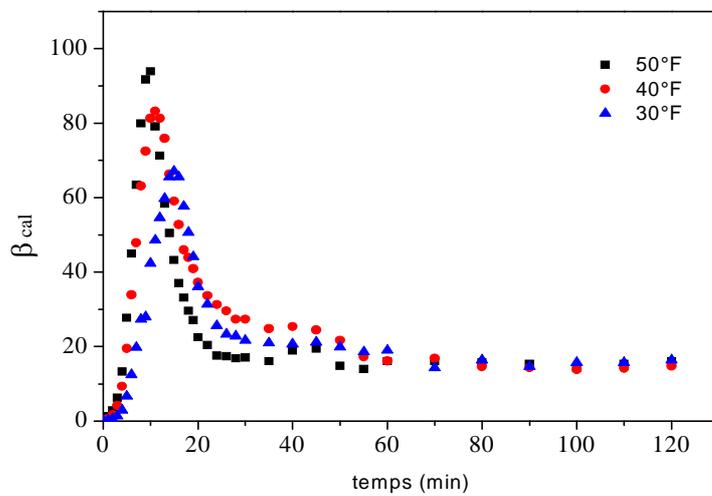


Figure VI.6 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur PVC.

VI.1.1.2 Étude de l'effet de la dureté de l'eau sur la cinétique de l'entartrage à 30°C sur le PE:

a- Évolution temporelle du pH :

La figure VI.7 représente l'évolution du pH en fonction du temps des eaux CCP à différentes duretés et à une température de 30°C sur le PE. Cette évolution suit la même tendance que celle observée sur le PVC.

Les valeurs maximales du pH sont inversement proportionnelles à la dureté. En effet, les valeurs du pH critique atteintes pour 30, 40 et 50 °F sont respectivement 8,67 8,54 et 8,4.

Par ailleurs la valeur du pH de germination est atteinte plus rapidement quand l'eau est dure à cause de la sursaturation rapide de cette eau (17 min pour 30°F, 14 min pour 40°F et 10 min pour 50°F).

b- Évolution temporelle du titre calcique (TCa) :

La figure VI.8 représente l'évolution temporelle du titre calcique pour des eaux CCP à différentes duretés à 30°C sur le PE.

On constate d'après la superposition des trois courbes que l'évolution du titre calcique suit la même tendance pour les trois cas (30, 40 et 50°F) et le temps de germination est inversement proportionnel à la dureté (17 min pour 30°F, 14 min pour 40°F et 10 min pour 50°F). À la fin de l'expérience les valeurs du titre calcique se confondent.

c- Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) :

L'évolution du coefficient de sursaturation pour au cours du temps des eaux CCP à différentes duretés et à 30 °C est représentée sur la figure VI.9. La même tendance que celle notée sur le PVC est observée à savoir une ascension très rapide au début, quel que soit la dureté de l'eau. Cette état d'ascension cesse brusquement et se traduit par une chute du coefficient de sursaturation après avoir atteint une valeur maximale qui varie proportionnellement avec la dureté de l'eau (75,26367 à 30 °F, 91,24018 à 40 °F et 96,0757 à 50 °F).

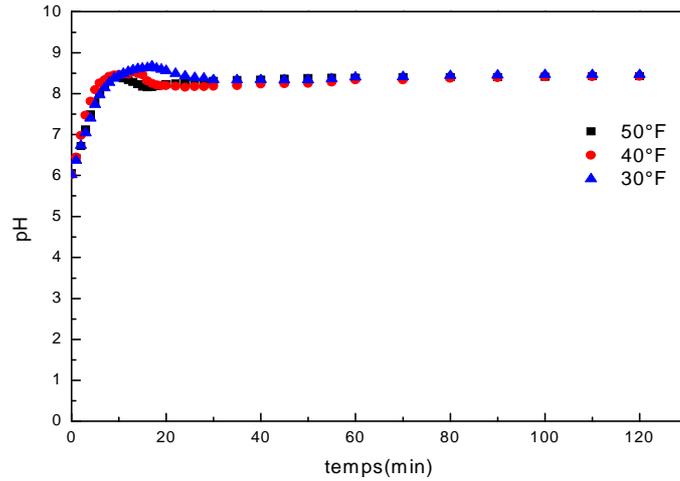


Figure VI.7 : Évolution temporelle du pH des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur PE.

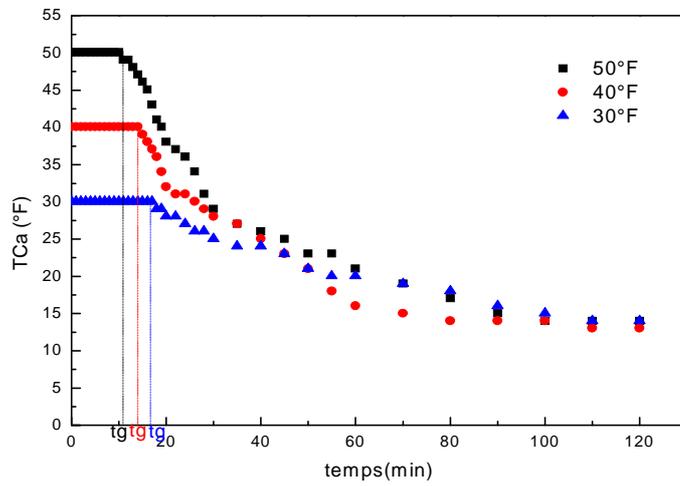


Figure VI.8 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur PE.

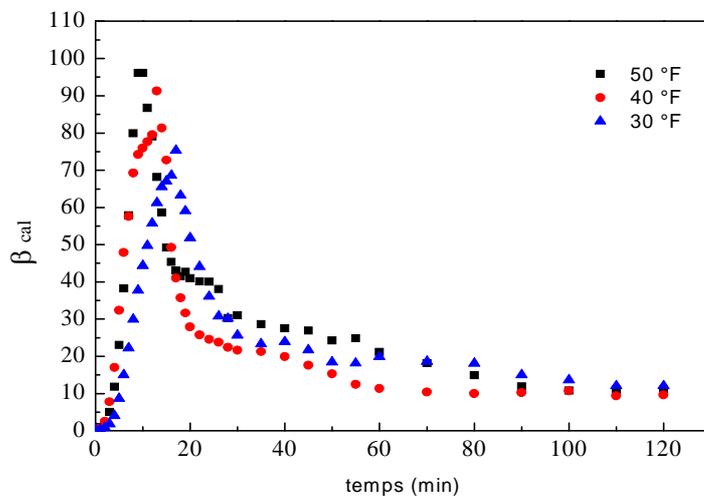


Figure VI.9 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) des eaux CCP et à différentes duretés à 30°C sur PE.

VI.1.2 Étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage :

Afin d'étudier l'influence de la température sur la cinétique d'entartrage, nous avons mené nos expériences dans deux conditions différentes de température, notamment à 30 et 40 degrés Celsius. Les résultats obtenus ainsi que leurs discussions sont présentés dans ce qui suit.

VI.1.2.1 Étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés sur le PVC:

Les superpositions suivant la température des courbes de l'évolution du pH, du titre calcique (TCa) et du coefficient de sursaturation (β_{cal}) pour des eaux à différentes duretés sur un substrat en PVC sont représentées sur les figures VI.10, VI.11, VI.12, VI.13, VI.14, VI.15, VI.16, VI.17 et VI.18.

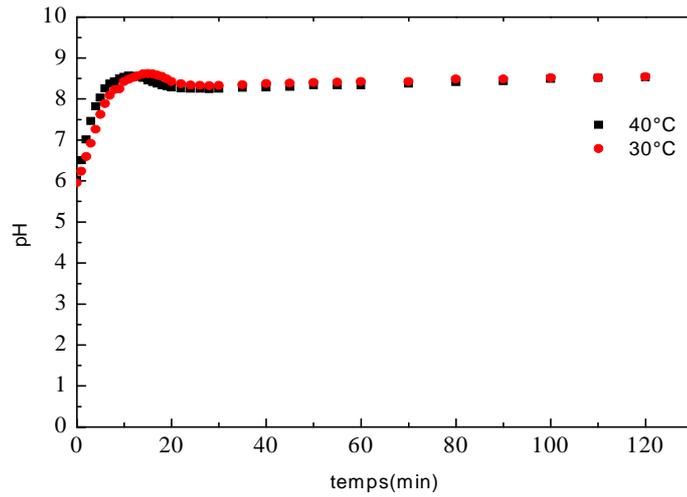


Figure VI.10 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures sur PVC.

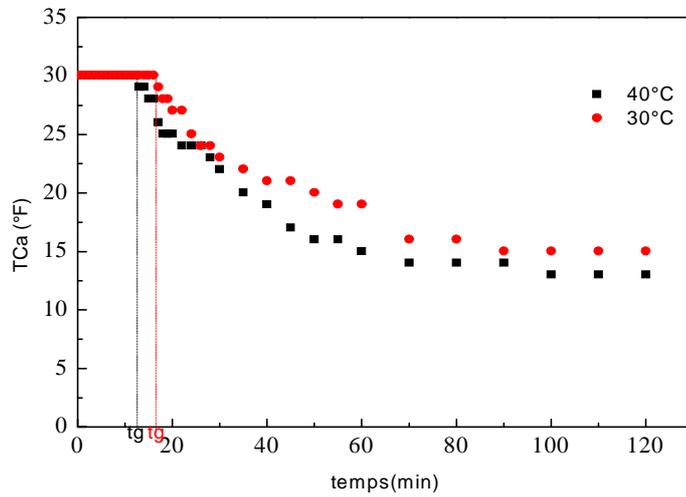


Figure VI.11 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures sur PVC.

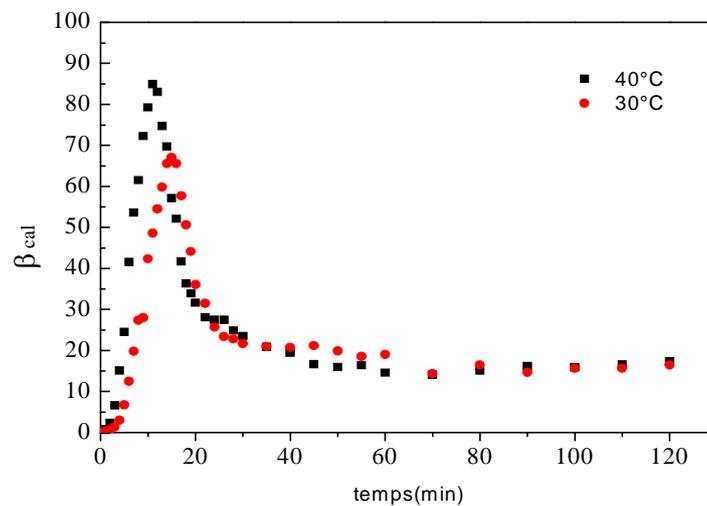


Figure VI.12 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures sur PVC.

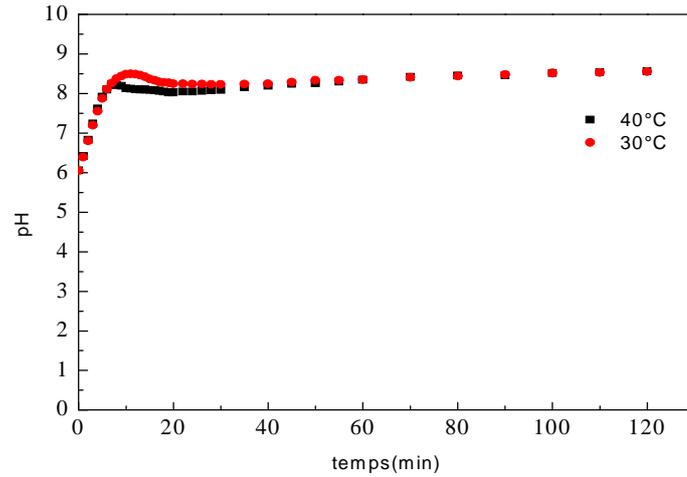


Figure VI .13 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures sur PVC.

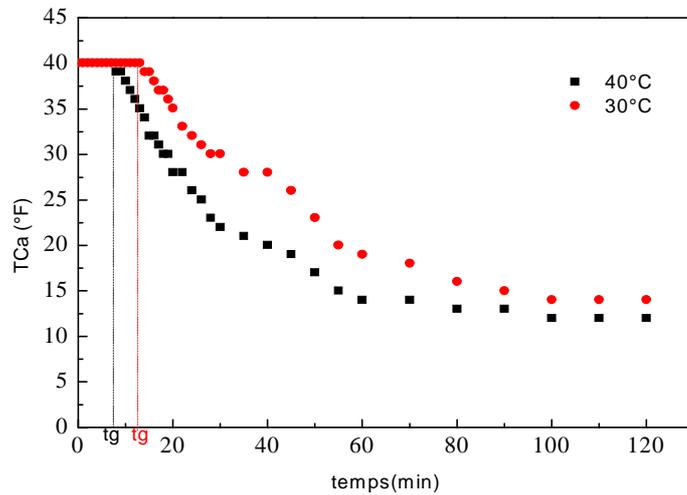


Figure VI.14 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures sur PVC.

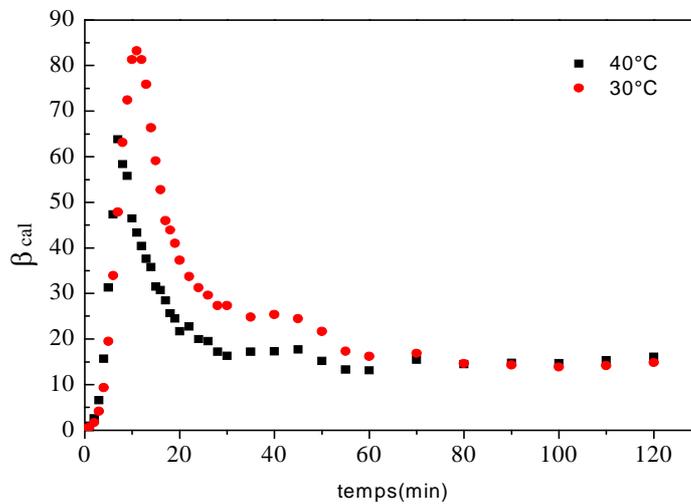


Figure VI.15 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures sur PVC.

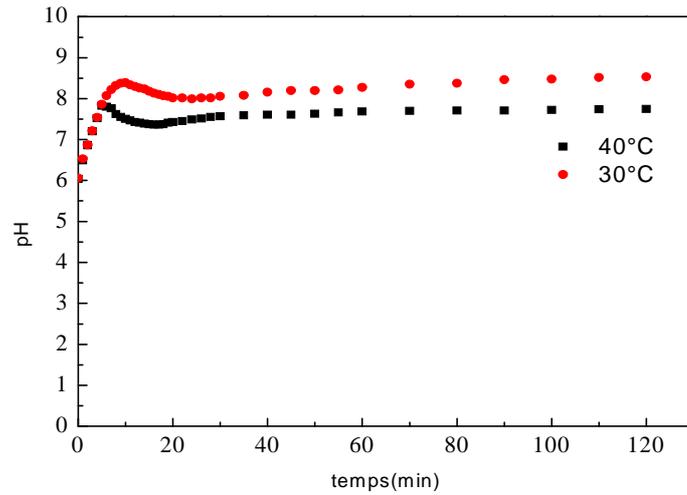


Figure VI.16 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PVC.

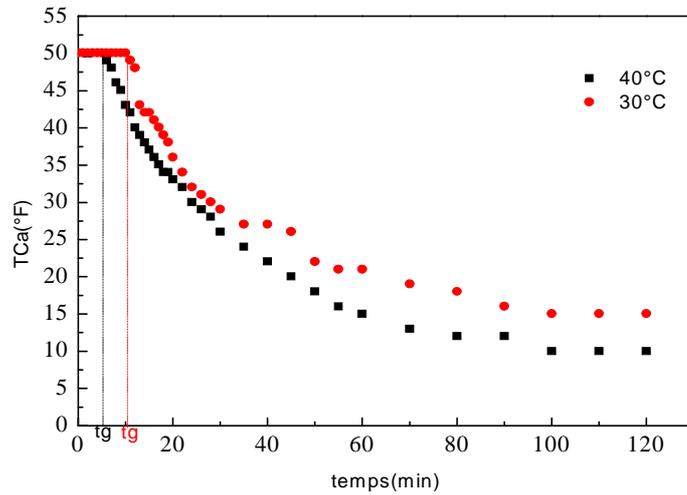


Figure VI.17 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PVC

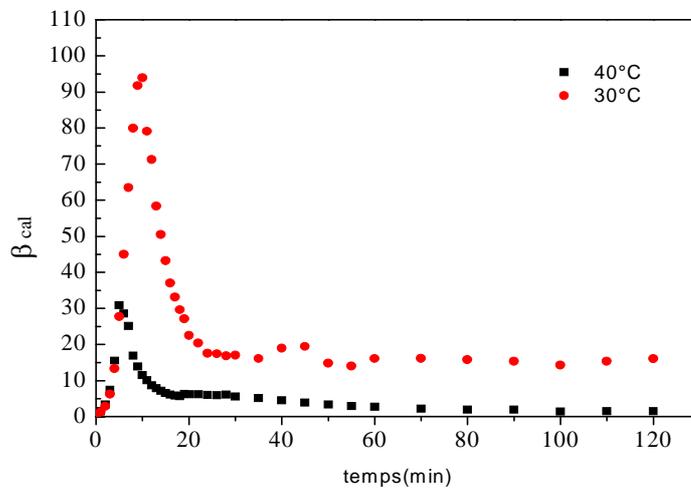


Figure VI.18 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PVC.

Le tableau ci-dessous représente les différents paramètres tirés de des courbes présenté ci-dessus.

Tableau VI.1 : les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés sur le PVC.

Dureté (°F)	Paramètres	Température (°C)	
		30	40
30	t_g (min)	16	12
	TCaf (°F)	15.03	13.026
	pH _{cr}	8,62	8,56
	β_{cr}	67,07882	84,91172
40	t_g (min)	13	7
	TCaf (°F)	14.028	12.024
	pH _{cr}	8,5	8,23
	β_{cr}	83,21203	63,83137
50	t_g (min)	10	5
	TCaf (°F)	15,03	10,02
	pH _{cr}	8,39	7,82
	β_{cr}	93,88875	30,89662

On peut, à propos de ces essais, faire les observations suivantes :

a- Évolution temporelle du pH :

L'évolution du pH en fonction du temps suit la même tendance pour tous les cas quelque soient la dureté et la température de l'eau.

Aux premiers instants on observe une ascension rapide du pH, atteint une valeur critique qui est inversement proportionnelle à la température comme le montre le tableau ci-dessus. Puis il accuse une chute indiquant le début de précipitation du carbonate de calcium, cette chute est suivit d'une lente remonté jusqu'à la fin de l'expérience.

b- Évolution temporelle du titre calcique (TCa) :

Les tracés issus des essais précédents montre qu'aucune chute du titre calcique (TCa) n'est perceptible avant le temps t_g défini comme un temps de germination. Ce dernier est inversement proportionnel à la température comme l'illustre le tableau VI.1. Au-delà de ce temps de germination, une diminution rapide du titre calcique est observée au début de la

précipitation du carbonate de calcium. En se rapprochant des conditions d'équilibres la vitesse de cette précipitation diminue.

c- Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) :

On constate que toutes les courbes de l'évolution du coefficient de sursaturation au cours du temps présentées dans cette partie suivent la même allure avec une montée très rapide, au début de l'expérience, atteint une valeur critique au même temps de germination déduit auparavant et accuse une chute qui a pour cause la diminution du produit ionique $(\text{Ca}^+).\text{(CO}_3^-)$ suite à la formation du CaCO_3 . Cette diminution du β_{cal} ralentit en se rapprochant des conditions d'équilibres.

VI.1.2.2 Étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés sur le PE :

Les superpositions suivant la température des courbes de l'évolution du pH, du titre calcique (TCa) et du coefficient de sursaturation (β_{cal}) pour des eaux à différentes duretés sur un substrat en PE sont représentées sur les figures VI.19, VI.20, VI.21, VI.22, VI.23, VI.24, VI.25, VI.26 et VI.27.

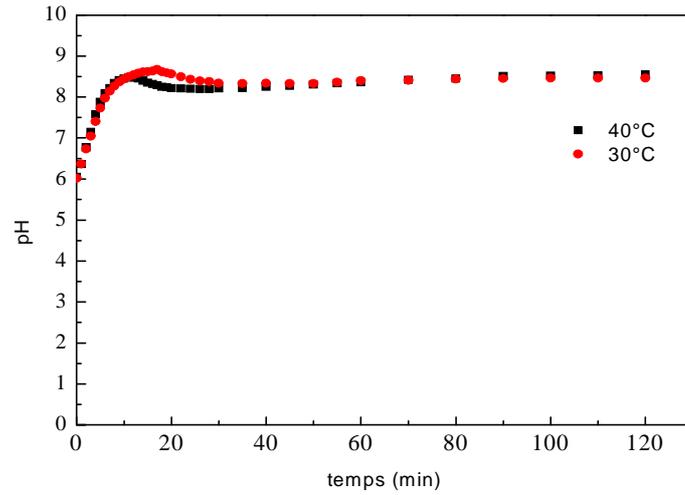


Figure VI.19 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30 °F et à différentes températures sur PE.

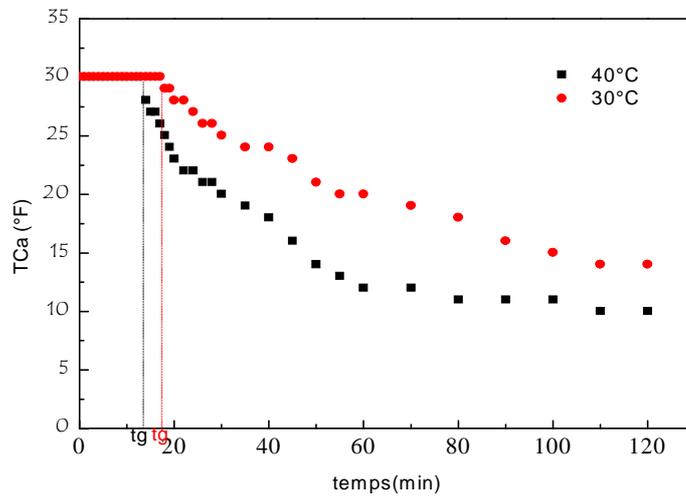


Figure VI.20 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures sur PE.

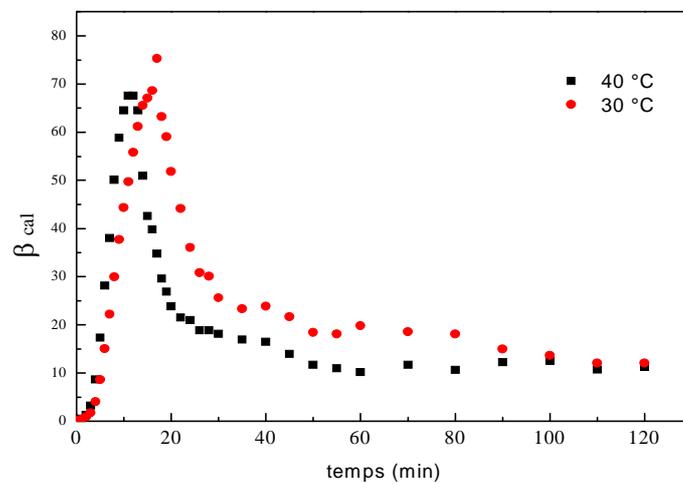


Figure V.21 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures sur PE.

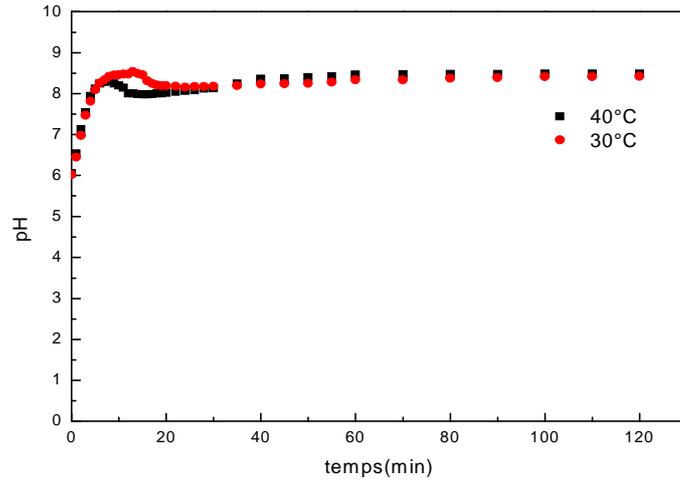


Figure VI.22 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures sur PE.

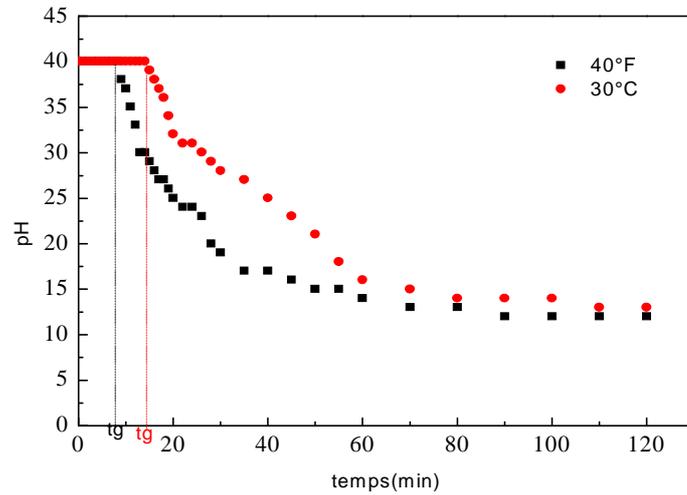


Figure VI.23 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures sur PE.

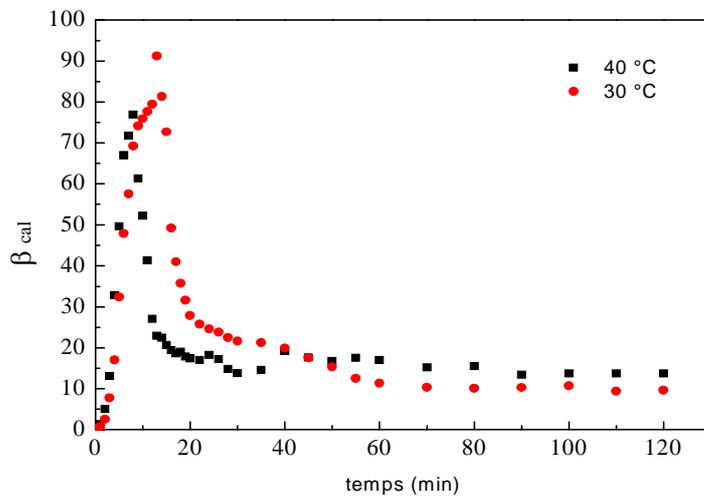


Figure VI.24 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures sur PE.

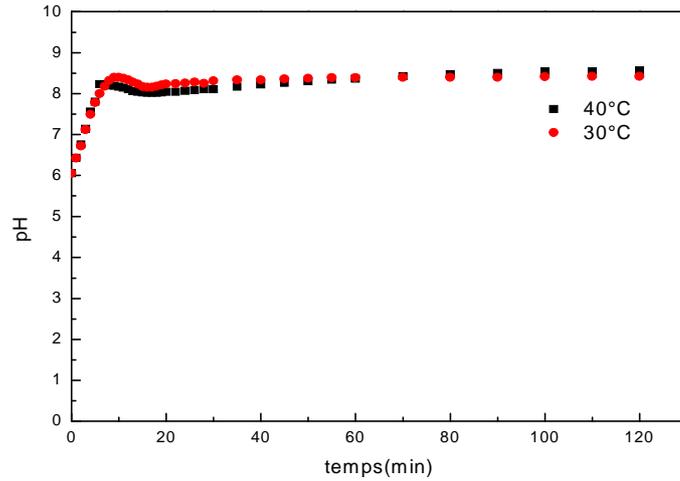


Figure VI.25 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PE.

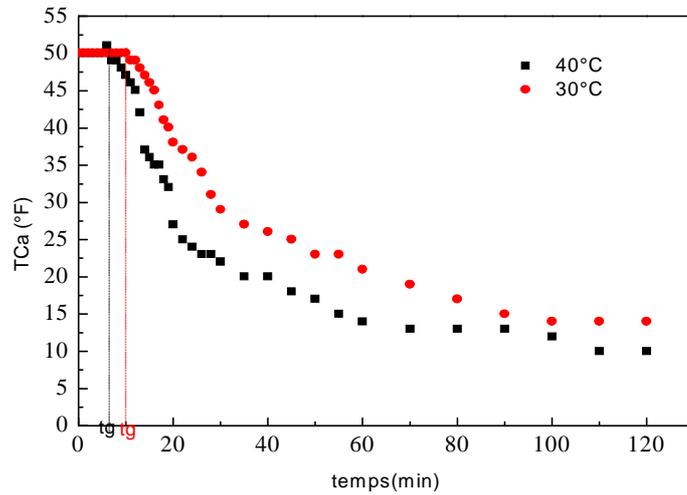


Figure VI.26 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PE.

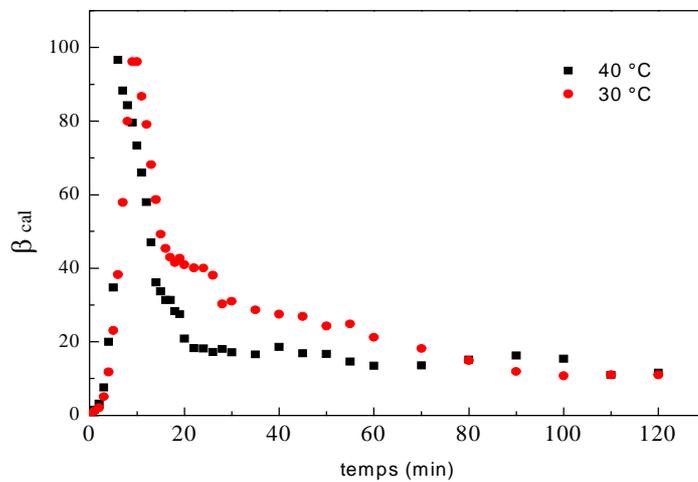


Figure VI.27 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PE.

Le tableau VI.2 représente les différents paramètres tirés de des courbes présenté ci-dessus.

Tableau VI.2 : les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés sur le PE.

Dureté (°F)	Paramètres	Température (°C)	
		30	40
30	t_g (min)	17	13
	TCa _f (°F)	14.028	10.02
	pH _{cr}	8,67	8,47
	β_{cr}	75,26367	67,58608
40	t_g (min)	14	8
	TCa _f (°F)	13.026	12.024
	pH _{cr}	8,54	8,31
	β_{cr}	91,24018	76,89955
50	t_g (min)	10	6
	TCa _f (°F)	14,028	10,02
	pH _{cr}	8,4	8,23
	β_{cr}	96,0757	96,59878

On peut, à propos de ces essais, faire les observations suivantes :

a- Évolution temporelle du pH :

L'évolution du pH en fonction du temps suit la même tendance que celle observée sur le PVC avec une ascension rapide du pH aux premiers instants on observe, atteint une valeur critique qui est inversement proportionnelle à la température comme il est indiqué sur le tableau ci-dessus. Puis il accuse une chute brutale déclarant le début de précipitation du carbonate de calcium, cette chute est succéder par une lente remonté jusqu'à la fin de l'expérience.

b- Évolution temporelle du titre calcique (TCa) :

Les tracés issus des essais précédents montrent que dans un premier temps, le titre calcique tient sa valeur initiale, cela représente la phase de germination dont la période est

inversement proportionnelle à la température. Cet état de stabilité cesse au temps t_g Au-delà duquel le titre calcique diminue. Étant rapide au début de la précipitation, la vitesse de diminution du titre calcique ralentit en rapprochant des conditions d'équilibre.

c- Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) :

On constate que toutes les courbes de l'évolution du coefficient de sursaturation au cours du temps présentées dans cette partie suivent la même allure avec une montée très rapide, au début de l'expérience, atteint une valeur critique au même temps de germination déduit auparavant et accuse une chute qui a pour cause la diminution du produit ionique $(Ca^+).(CO_3^-)$ suite à la formation du $CaCO_3$. Cette diminution du β_{cal} ralentit en se rapprochant des conditions d'équilibres.

VI.1.3 Étude de l'effet du substrat sur la cinétique de l'entartrage :

Dans le but d'étudier l'influence du substrat sur la cinétique de déposition du carbonate de calcium, nous avons mené nos expériences sur deux matériaux notamment le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyéthylène (PE).

VI.1.3.1 Étude de l'effet du substrat sur la cinétique de l'entartrage pour des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C :

Les superposition suivant la nature du substrat des courbes de l'évolution du pH, du titre calcique (TCa) et du coefficient de sursaturation (β_{cal}) pour des eaux à différentes duretés et à 30°C sont représentées sur les figures VI.28, VI.29, VI.30, VI.31, VI.32, VI.33, VI.34, VI.35 et VI.33.

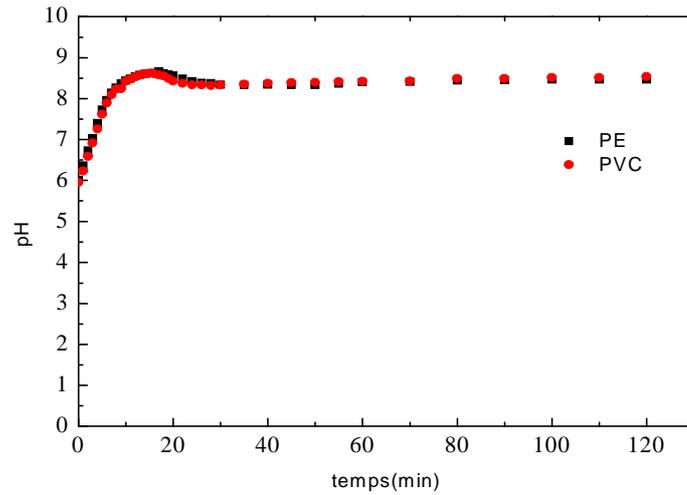


Figure VI.28 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à 30°C sur différents substrats.

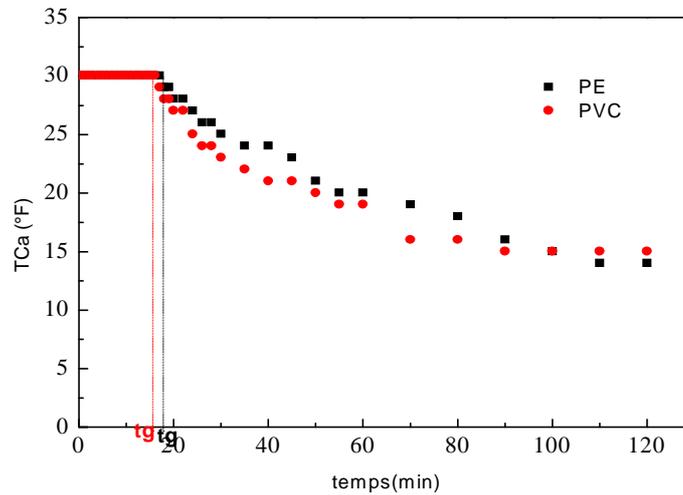


Figure VI.29 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C sur différents substrats.

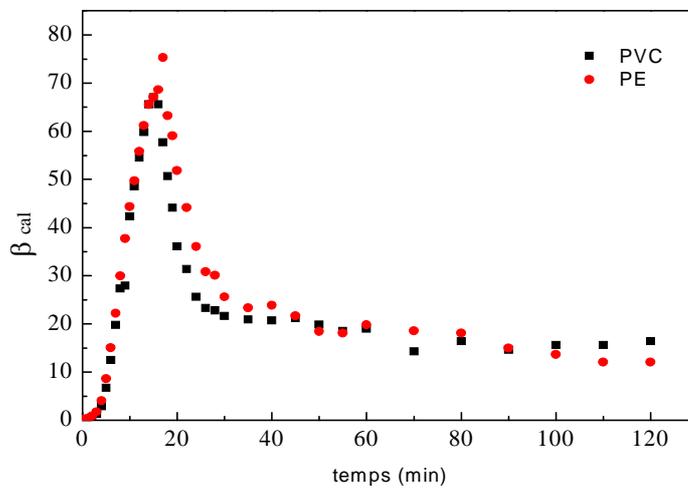


Figure VI.30 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C sur différents substrats.

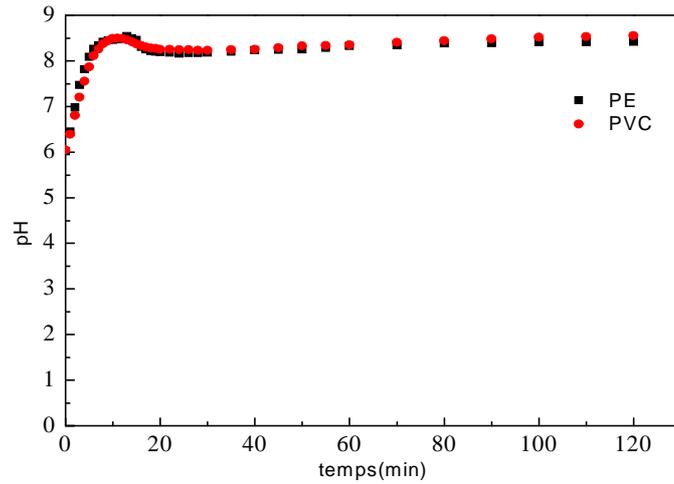


Figure VI.31 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40° F et à 30°C sur différents substrats.

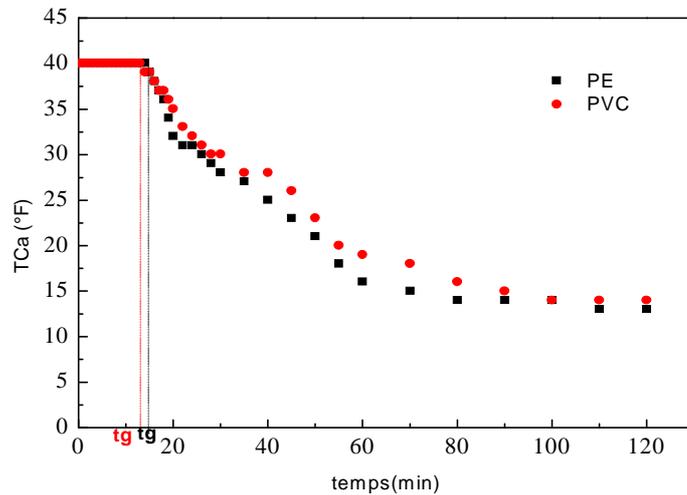


Figure VI.32 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à 30°C sur différents substrats.

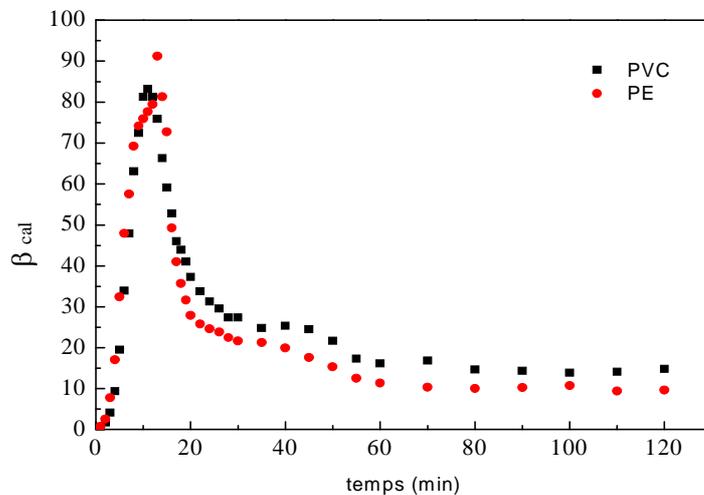


Figure VI.33 : Évolution différents temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 40°F et à 30°C sur différents substrats.

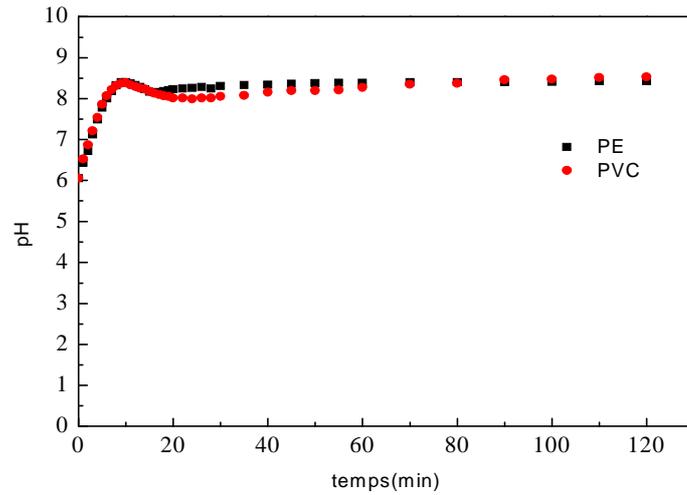


Figure VI.34 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 30°C sur différents substrats.

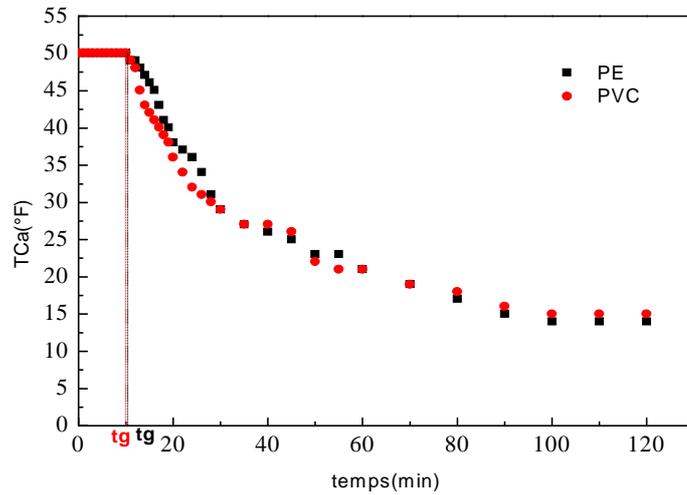


Figure VI.35 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à 30°C sur différents substrats.

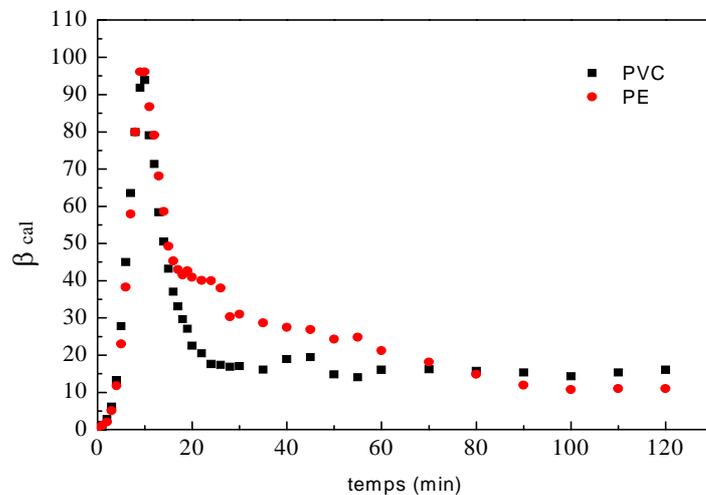


Figure VI.36 : Évolution différents temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 50°F et à 30°C sur différents substrats.

Le tableau ci-dessous représente les valeurs expérimentales des différents paramètres tirés à partir de l'étude de l'effet du substrat sur le phénomène d'entartrage par des eaux CCP à différentes duretés et à une température de 30°C.

Tableau VI.3 : les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet du substrat sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C.

Dureté (°F)	Paramètres	Substrat	
		PVC	PE
30	t_g (min)	17	16
	TCa _f (°F)	14.028	15.03
	pH _{cr}	8,67	8,62
	β_{cr}	75,26367	67,07882
40	t_g (min)	14	13
	TCa _f (°F)	13.026	14.028
	pH _{cr}	8,54	8,5
	β_{cr}	91,24018	83,21203
50	t_g (min)	10	10
	TCa _f (°F)	14,028	15,03
	pH _{cr}	8,4	8,39
	β_{cr}	96,0757	93,88875

L'analyse de ces résultats a permis de relever les constatations suivantes :

a- Évolution temporelle du pH :

Les figures représentatives de l'évolution temporelle du pH des eaux CPP à différentes duretés et à 30°C sur deux substrats à savoir le PVC et le PE montre que le pH suit la même allure quel que soit la nature du substrat avec une augmentation rapide aux premiers instants de l'essai, accuse une chute après avoir atteint une valeur maximale puis il reprend son ascension lentement jusqu'à la fin de l'expérience. Il est à signaler que le temps correspondant au pH critique est presque le même pour les deux substrats avec une légère différence en faveur du PE.

b- Évolution temporelle du titre calcique (TCa) :

Les représentations graphiques de l'évolution temporelle du titre calcique des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur deux substrats différents à savoir le PVC et le PE

permet de relever que le titre calcique ne présente aucune variation avant le temps t_g . Cette période de germination est succédée par la croissance cristalline qui se traduit par une diminution du titre calcique avec une vitesse importante au début de la précipitation du carbonate de calcium. Elle diminue progressivement en se rapprochant de l'équilibre.

c- Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) :

D'après les superpositions des courbes de l'évolution du coefficient de sursaturation (β_{cal}) en fonction du temps dans des eaux à différentes duretés et à 30 °C sur deux substrat notamment le PVC et PE, on constate qu'elles présentent toutes la même tendance avec une montée très rapide du coefficient de sursaturation quel que soit la nature du substrat, atteint une valeur critique et accuse une chute qui a pour cause la diminution du produit ionique $(Ca^+).(CO_3^-)$ suite à la formation du $CaCO_3$. Cette diminution du β_{cal} ralentit en se rapprochant des conditions d'équilibres.

VI.1.3.2 Étude de l'effet du substrat sur la cinétique de l'entartrage pour des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C :

Les superpositions suivant la nature du substrat des courbes de l'évolution du pH, du titre calcique (TCa) et du coefficient de sursaturation (β_{cal}) pour des eaux à différentes duretés et à 40°C sont représentées sur les figures VI.37, VI.38, VI.39, VI.40, VI.41, VI.42, VI.43, VI.44 et VI.45.

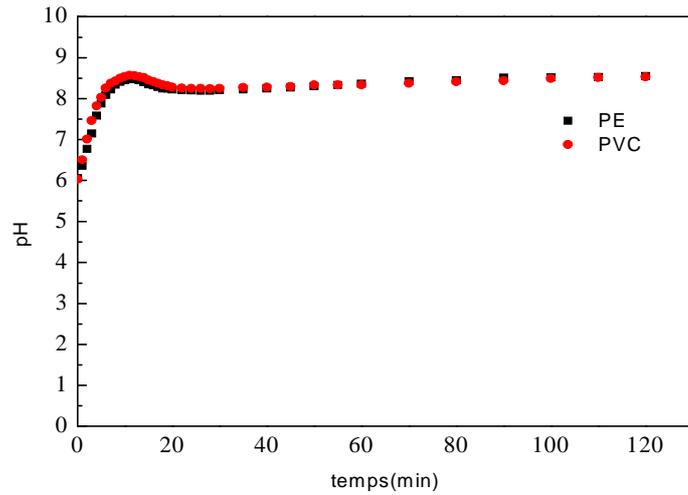


Figure VI.37 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30° F et à 40°C sur différents substrats.

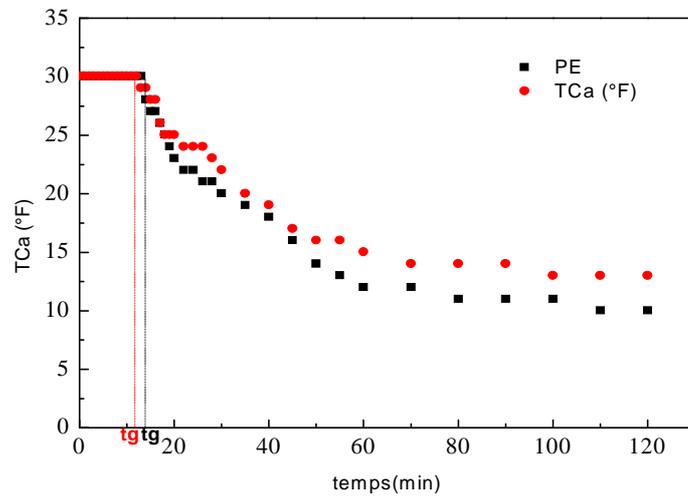


Figure VI.38 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 40°C sur différents substrats.

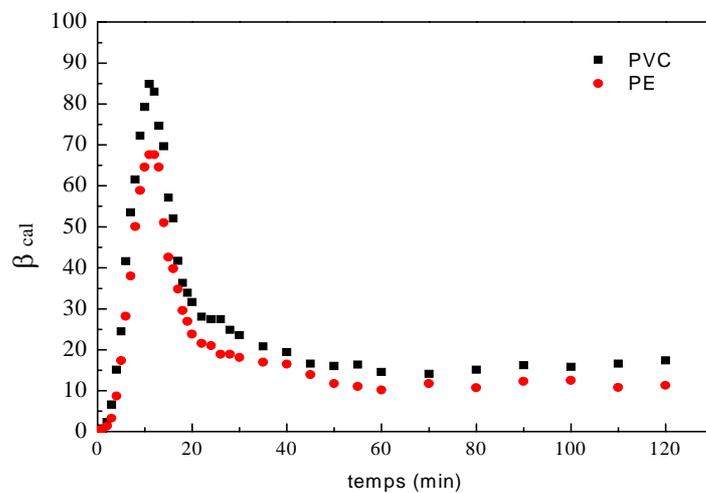


Figure VI.39 : Évolution différents temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 30°F et à 40°C sur différents substrats.

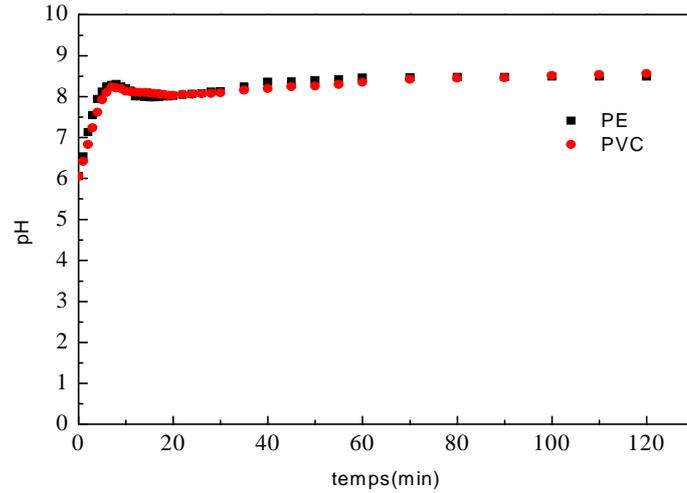


Figure VI.40 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40° F et à 40°C sur différents substrats.

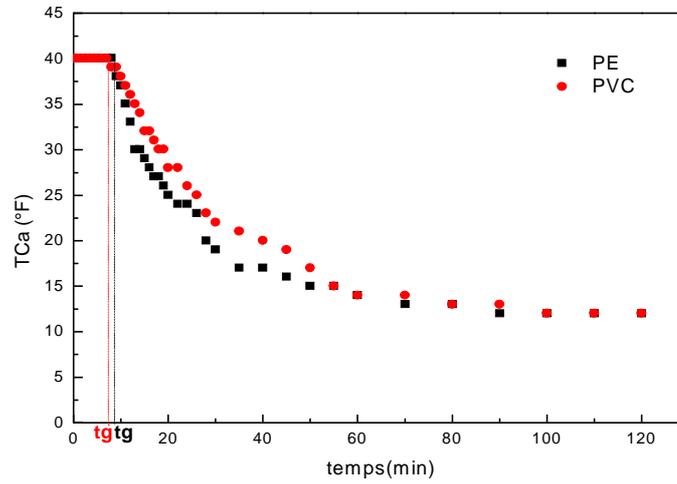


Figure VI.41 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à 40°C sur différents substrats.

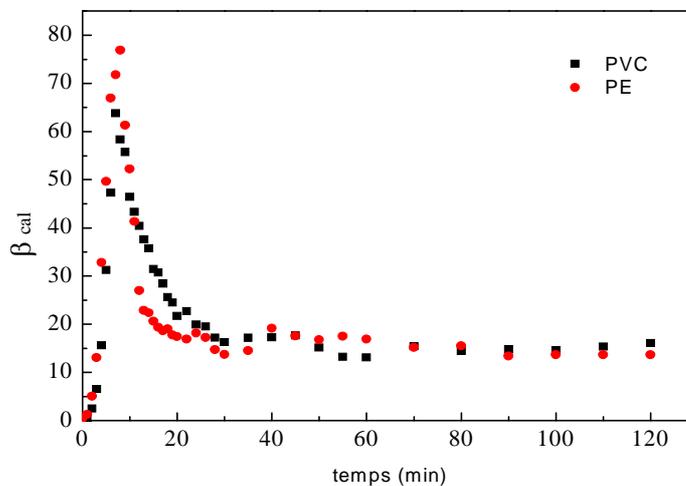


Figure VI.42 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 30°F et à 40°C sur différents substrats.

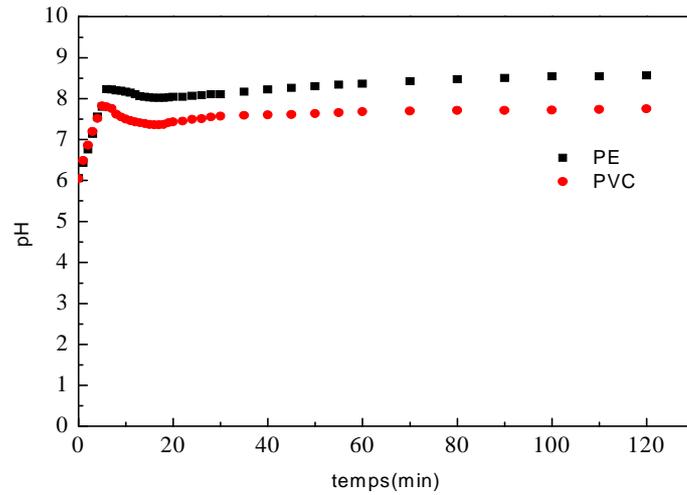


Figure VI.43 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 40°C sur différents substrats.

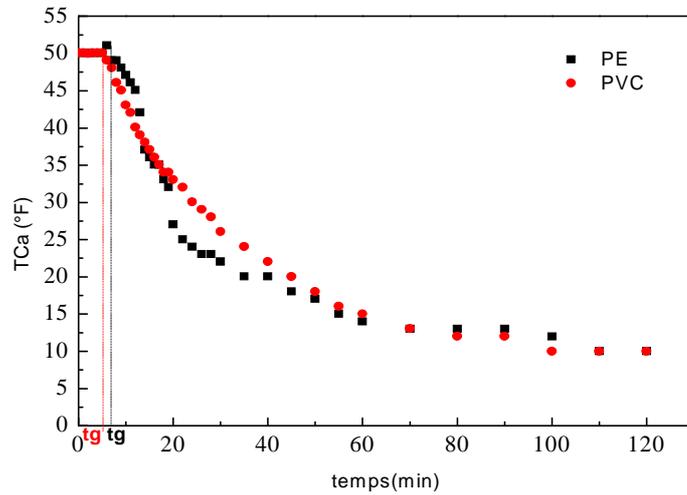


Figure VI.44 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à 40°C sur différents substrats.

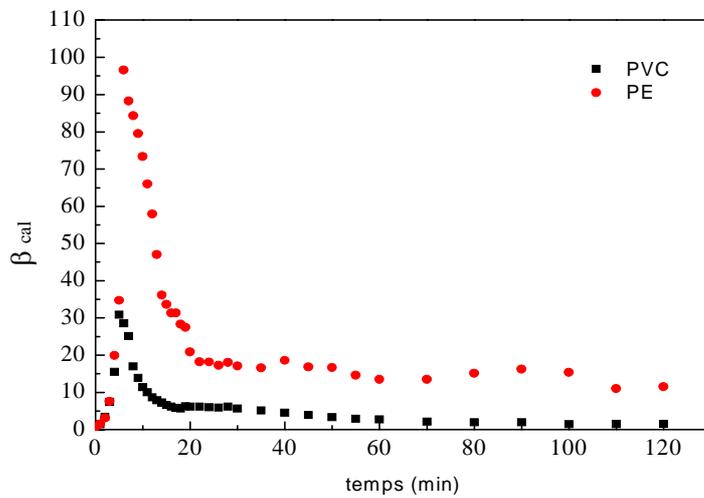


Figure VI.45 : Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) d'une eau CCP à 50°F et à 40°C sur différents substrats.

Le tableau ci-dessous représente les valeurs expérimentales des différents paramètres tirés à partir de l'étude de l'effet du substrat sur le phénomène d'entartrage par des eaux CCP à différentes duretés et à une température de 40°C.

Tableau VI.4 : les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet du substrat sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C.

		Substrat	
Dureté (°F)	Paramètres	PVC	PE
30	t_g (min)	13	12
	TCa _f (°F)	10.02	13.026
	pH _{cr}	8,47	8,56
	β_{cr}	67,58608	84,91172
40	t_g (min)	8	7
	TCa _f (°F)	12.024	12.024
	pH _{cr}	8,31	8,23
	β_{cr}	76,89955	63,83137
50	t_g (min)	6	5
	TCa _f (°F)	10,02	10,02
	pH _{cr}	8,23	7,82
	β_{cr}	96,59878	30,89662

L'analyse de ces résultats a permis de relever les constatations suivantes :

a- Évolution temporelle du pH :

Les figures représentatives de l'évolution temporelle du pH des eaux CPP à différentes duretés et à 40°C sur deux substrats à savoir le PVC et le PE montre que le pH suit la même tendance que celle observée à 30°C avec une augmentation rapide aux premiers instants de l'essai, accuse une chute après avoir atteint une valeur maximale puis il reprend son ascension lentement jusqu'à la fin de l'expérience.

b- Évolution temporelle du titre calcique (TCa) :

Les représentations graphiques de l'évolution temporelle du titre calcique des eaux CCP à différentes duretés et à 40°C sur deux substrats différents à savoir le PVC et le PE permet de relever qu'aucune évolution du titre calcique n'est observée variation avant le temps t_g au-delà duquel la teneur en ions calciums commence à diminuer. La vitesse de

diminution du TCa étant très rapide au premier temps de la précipitation de CaCO₃ ralentit progressivement en se dirigeant vers l'équilibre.

c- Évolution temporelle du coefficient de sursaturation (β_{cal}) :

D'après les superpositions des courbes de l'évolution du coefficient de sursaturation (β_{cal}) en fonction du temps dans des eaux à différentes duretés et à 40 °C sur deux substrat notamment le PVC et PE, on constate qu'elles présentent toutes la même tendance avec une montée très rapide du coefficient de sursaturation quel que soit la nature du substrat, atteint une valeur critique et accuse une chute qui a pour cause la diminution du produit ionique (Ca⁺).(CO₃⁻) suite à la formation du CaCO₃. Cette diminution du β_{cal} ralentit en se rapprochant des conditions d'équilibres.

VI.1.4 Récapitulation :

La récapitulation des résultats obtenus lors de l'étude cinétique de l'entartrage sont représentés sur le tableau ci-dessous :

Tableau VI.5 : Tableau récapitulatif des résultats issus de l'étude cinétique de l'entartrage.

Duretés (°F)	Paramètres	30°C		40°C	
		PE	PVC	PE	PVC
30	t _g (min)	17	16	13	12
	TC _{af} (°F)	14.028	15.03	10.02	13.026
	pH _{cr}	8,67	8,62	8,47	8,56
	β_{cr}	75,26367	67,07882	67,58608	84,91172
40	t _g (min)	14	13	8	7
	TC _{af} (°F)	13.026	14.028	12.024	12.024
	pH _{cr}	8,54	8,5	8,31	8,23
	β_{cr}	91,24018	83,21203	76,89955	63,83137
50	t _g (min)	10	10	6	5
	TC _{af} (°F)	14,028	13,03	10,02	10,02
	pH _{cr}	8,4	8,39	8,23	7,82
	β_{cr}	96,0757	93,88875	96,59878	30,89662

L'analyse des paramètres cinétiques illustrés sur le tableau ci-dessus montre que le temps de germination est inversement proportionnel à la dureté de l'eau quelque soient la température et la nature du substrat. Cela exprime nettement que la dureté de l'eau accélère le phénomène d'entartrage [1,54]. En effet la sursaturation est plus importante et elle est atteinte plus rapidement dans le cas des eaux dures suite à l'augmentation du produit ionique causée

par la forte présence d'ions calciums ce qui augmente le nombre de germe formé [1], la possibilité de précipitation de carbonate de calcium est donc importante. Cette tendance est favorisée en travaillant à des températures élevées aux quelles la solubilité du gaz carbonique diminue [3] ce qui provoque l'élévation du pH en facilitant l'échappement de ce gaz. Cela conduit à une précipitation plus rapide de CaCO₃. L'augmentation de la température agit aussi sur le titre calcique final en le poussant vers des valeurs plus basses, ce résultat est attendu et il est parfaitement conforme aux contraintes thermodynamiques du système calcocarbonique.

Ces résultats montrent aussi que les deux matériaux notamment le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyéthylène (PE) agit presque de la manière sur la cinétique de l'entartrage.

VI.5. Évolution des masses déposées de tartre :

Afin d'estimer les pourcentages de dépôt en homogène (précipitation dans la solution) et en hétérogène (précipitation sur les parois) la masse totale déposée a été déterminée. La filtration a permis de peser 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).

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

Tableau VI.6 : Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) sur les substrats en PE et en PVC. Eau CCP à 50°F à 40°C.

Substrat	Masse totale déposée (mg)	Homogène		Hétérogène	
		Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
PE	399,8	195,4	48,87	204,4	51,12
PVC	399,8	67,5	16,88	332,3	83,11

Les masses totales déposées sur les deux matériaux sont similaires et la masse de tartre déposée en hétérogène sur le PVC est beaucoup plus grande que celle déposée sur le PE. Ceci permet de conclure que le PE présente un avantage certain par rapport au PVC car ce dernier favorise beaucoup plus la précipitation du tartre en phase hétérogène (83,11%) que le PE (51,12%).

VI.6 caractérisation des dépôts par diffraction aux rayons X (DRX) :

Dans le but de caractériser les dépôts du carbonate de calcium nous avons mis en place des plots en PVC et en PE qu'on a analysé par diffraction aux rayons X.

Les résultats obtenus suite à cette analyse sont inexploitable comme le montre les figures VI.46 et VI.47, cela revient à la couche du tartre déposé qui été tellement fine (figures VI.48 et VI.49) que la technique d'analyse par diffraction aux rayons X n'a pas réussi de donner de bon résultats.

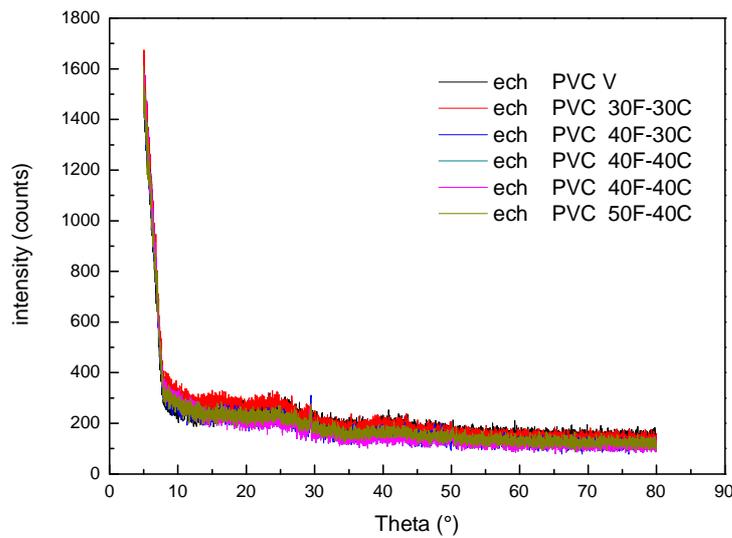


Figure VI.46 : Analyse DRX des dépôts de carbonate de calcium sur le PVC.

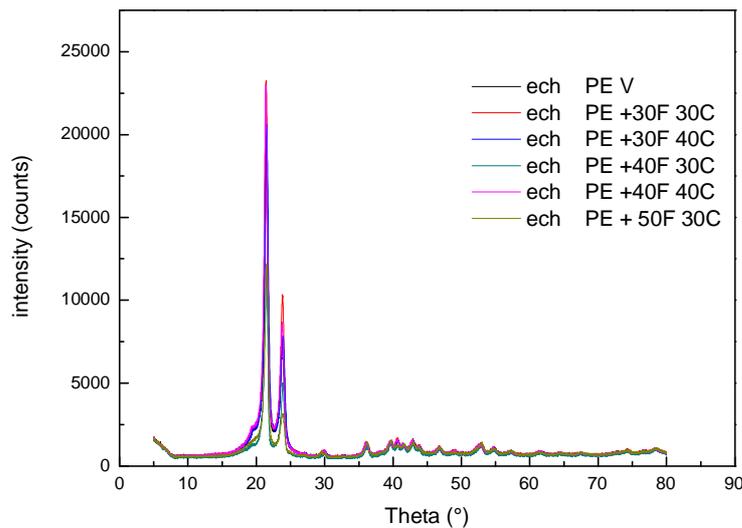


Figure VI.47 : Analyse DRX des dépôts de carbonate de calcium sur le PE.



Figure VI.48 : Image d'un plot en PE avec déposition du tartre.

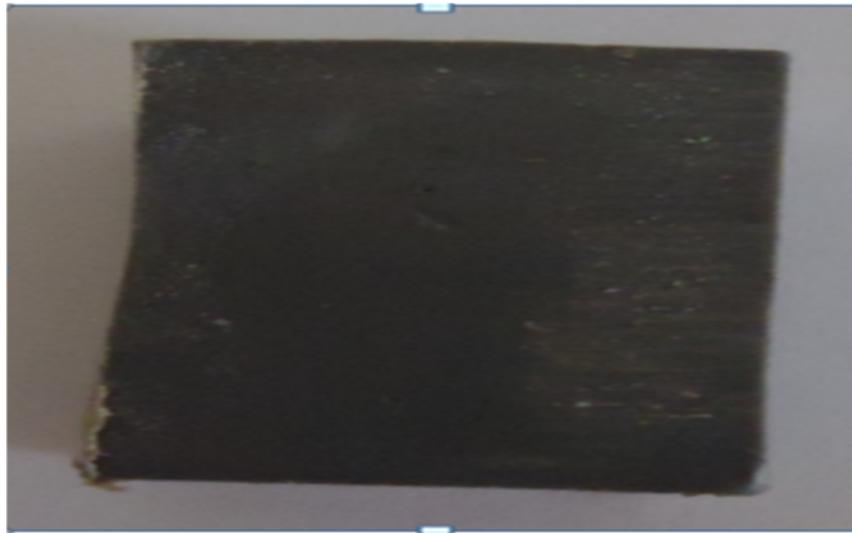


Figure VI.49 : Image d'un plot en PE avec déposition du tartre.

VI.2. inhibition du phénomène d'entartrage :

Pour prévenir la précipitation de carbonate de calcium, nous nous sommes limités dans notre étude à un traitement préventif. Ce traitement consiste à injecter des différents volumes de l'inhibiteur dans les solutions à traiter.

Dans cette présente étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de l'effet d'un inhibiteur vert sur le dépôt du carbonate de calcium. La technique de dégazage contrôlé a permis d'évaluer l'effet inhibiteur de l'extrait aqueux de l'Herniaria Hirsuta, une plante abondante dans le sud algérien, sur la précipitation du tartre.

L'étude a pour objectif de déterminer la concentration efficace dans les conditions d'expérience arrêtées précédemment, à savoir eau calcocarboniquement pure (CCP) à différentes duretés (30, 40 et 50°F) et à différentes températures de l'eau (30 et 40°C) tout en tenant compte de la nature du substrat (PE et PVC).

La méthode de travail consiste à procéder toujours par teneurs croissantes, le volume désigné de l'inhibiteur, pour chaque essai, a été introduit avant le déclenchement de la manipulation jusqu'à obtention de la concentration optimale nécessaire pour inhiber totalement la précipitation du tartre.

VI.2.1. Substrat en PVC :

Une série d'essais a été menée sur le substrat en PE, afin d'étudier l'efficacité de l'inhibiteur sélectionné ajouté à l'eau CCP à différentes duretés et à différentes températures sur ce substrat.

Durant toutes les expériences menées, la variation du pH et du titre calcique au cours du temps est suivie.

VI.2.1.1. Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures en présence d'inhibiteur :

Les figures ci-dessous (Figures VI.50 à VI.53) illustrent la variation du pH et du TCa en fonction du temps pour une eau calcocarboniquement pure à 30°F et à différentes températures sur PVC.

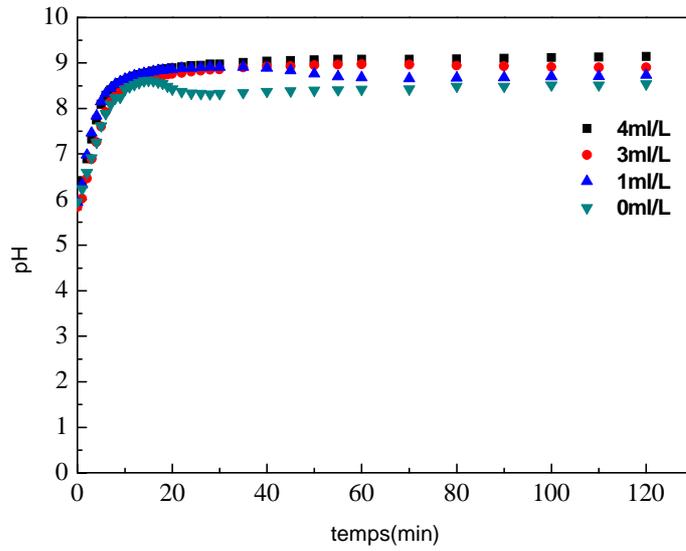


Figure VI.50 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

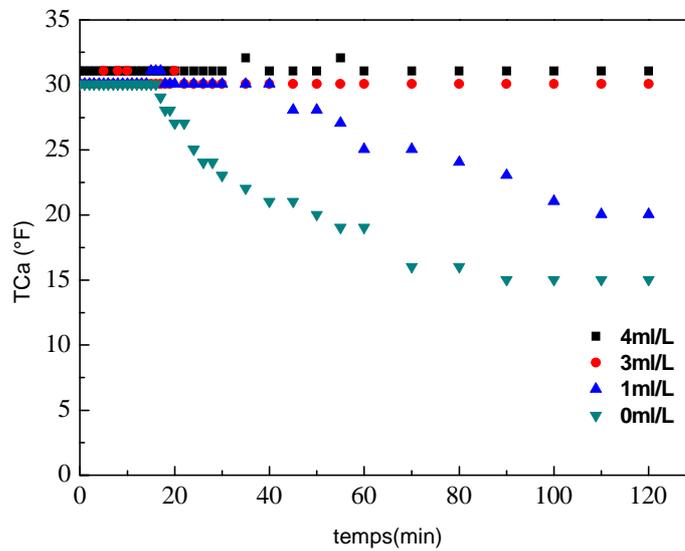


Figure VI.51 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

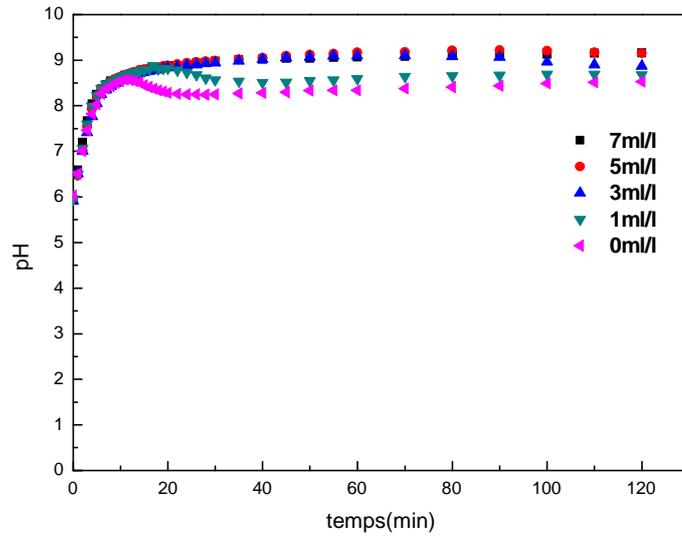


Figure VI.52 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

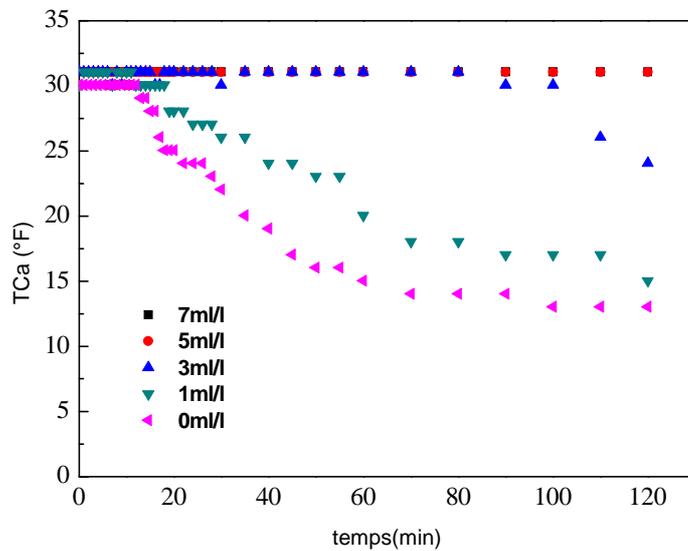


Figure VI.53 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Les résultats obtenus montrent que le temps de germination augmente avec le volume de l'inhibiteur et les quantités croissantes en inhibiteur provoquent une diminution de la vitesse d'entartrage.

Le pH au point de germination de l'eau traitée augmente avec le volume de l'inhibiteur. Cette augmentation est observée même à faible volume. La chute du pH se manifeste nettement pour les essais sans inhibiteur, alors que pour des volumes croissants en tartrifuges cette chute devient moins remarquable.

Quant au titre calcique, ce dernier commence à diminuer en même temps que le pH indiquant le début de la précipitation. Il est à noter que les premiers germes sont difficiles à détecter par dosage réalisé à une minute d'intervalle.

Enfin, l'augmentation de la température de l'eau traitée a provoqué une légère augmentation de volume efficace en inhibiteur passant ainsi de 3ml/L à 30°C à 5ml/L pour 40°C.

VI.2.1.2.Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 40 °F et à différentes températures en présence d'inhibiteur :

Les essais menés ont été réalisées dans une eau CCP à 40 °F et à différentes températures (30 et 40°C) sur PVC. Durant toutes les expériences réalisées, la variation du pH et du titre calcique ont été suivis au cours du temps.

Les figures ci-dessous (Figures VI.54 à VI.57) représentent les courbes de variation du pH et du TCa en fonction du temps.

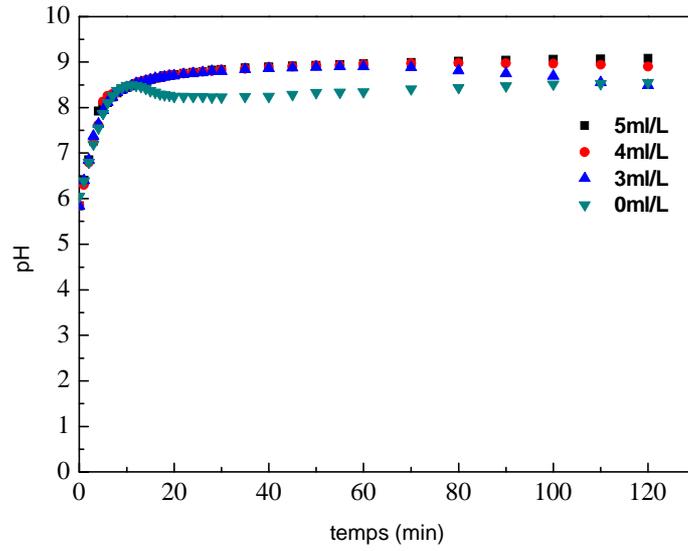


Figure VI.54 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

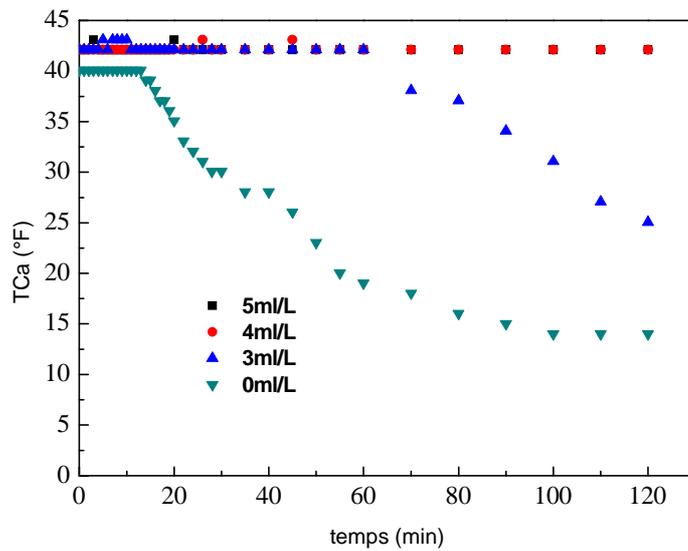


Figure VI.55 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

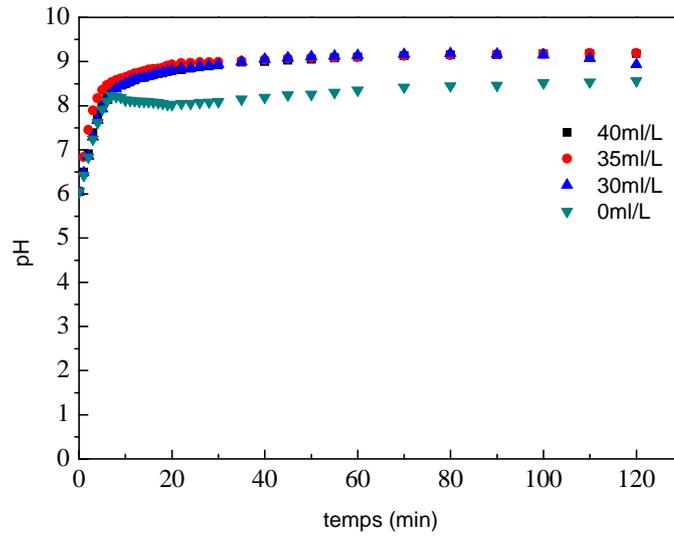


Figure VI.56 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

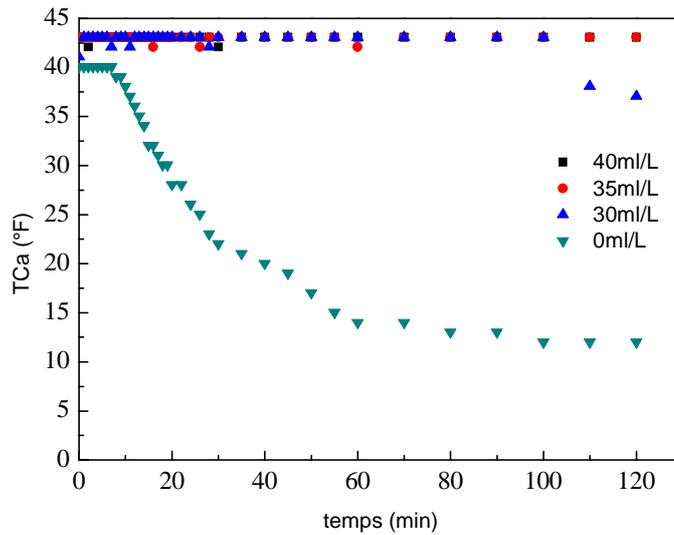


Figure VI.57 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Les résultats obtenus à partir des essais effectués montrent que le temps de germination augmente avec le volume en inhibiteur ajouté et l'évolution du pH critique est également proportionnelle au volume d'inhibiteur ajouté.

Un ajout d'un volume de 4ml/L d'inhibiteur (volume efficace) à une température de 30°C, la courbe de titre calcique devient pratiquement une droite, ce qui traduit l'inhibition totale de l'entartrage. Par contre l'augmentation de la température de 30 à 40°C a nécessité une forte augmentation de volume efficace en inhibiteur passant ainsi de 4 à 40 ml/L.

VI.2.1.3. Évolution temporelle du pH et du titre calcique à d'une eau CCP à 50 °F à différentes températures en présence d'inhibiteur :

Une série de mesure du pH et du titre calcique a été effectuée dans une eau CCP à 50°F et à différentes températures avec et sans addition d'inhibiteur sur PVC. Les résultats des essais effectués sont représentés sur les figures ci-dessous (Figures VI.58 à VI.61) :

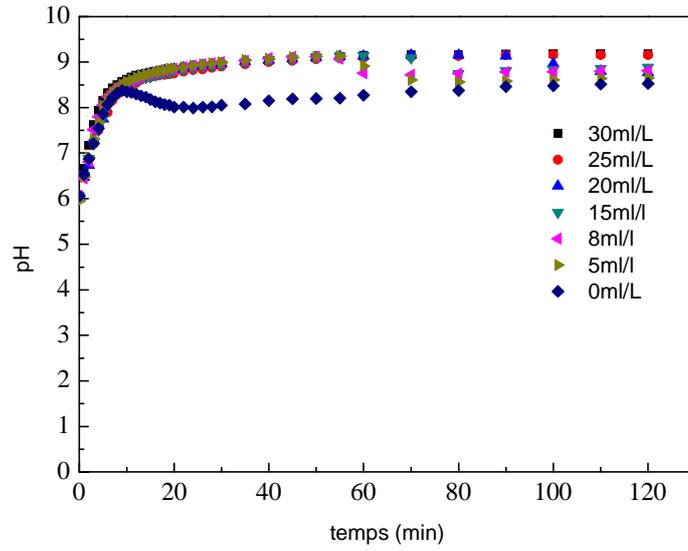


Figure VI.58 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

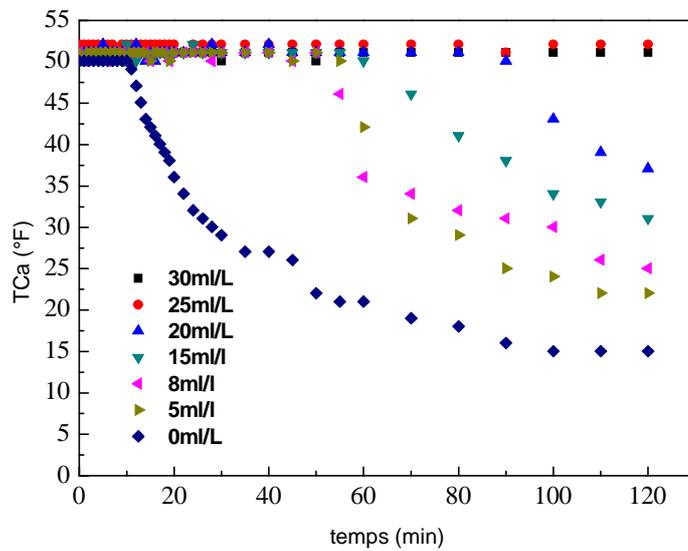


Figure VI.59 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

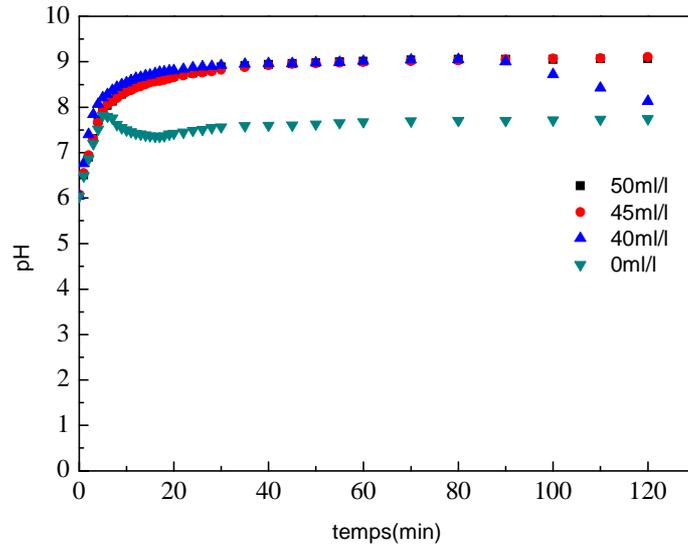


Figure VI.60 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

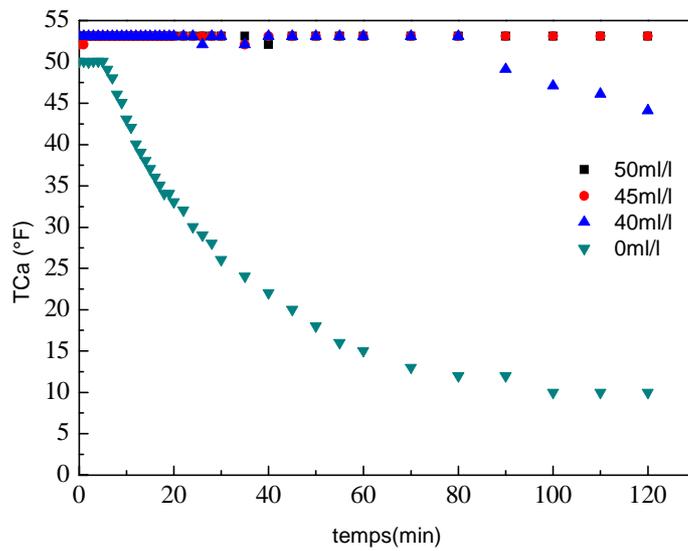


Figure VI.61 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

Les résultats obtenus dans les conditions expérimentales arrêtées précédemment montrent que la valeur critique du pH des solutions traitées augmente toujours avec le volume de l'inhibiteur et le temps d'entartrage (temps de germination) devient de plus en plus important.

En présence d'inhibiteur à un volume de 25ml/L pour T=30°C et à un volume de 45ml/l pour T=40°C, une stabilité totale du titre calcique pendant toute la durée de l'essai est observée. Ceci signifie que ces quantités en inhibiteur sont des valeurs efficaces pour inhiber la précipitation du tartre. L'augmentation de la température de la solution de 10°C a nécessité un volume optimal en inhibiteur beaucoup plus important d'où l'impact direct de l'effet de la température sur le comportement des inhibiteurs.

VI.2.1.4. Tableau récapitulatif des résultats :

L'ensemble des valeurs des concentrations optimales obtenues aux différentes température et températures sur le substrat en PVC sont rassemblées sur le Tableau VII.7 L'examen des valeurs du tableau ci-dessous montre qu'à faible dureté (30 °F), les volumes efficaces en inhibiteur ajoutés restent relativement faibles (3 ml/L et 5 ml/L) et cette tendance se poursuit jusqu'à 40°F pour la température de 30°C (4 ml/L). Par contre, plus la dureté de l'eau traitée devient importante, plus il faut augmenter le volume en inhibiteur pour pouvoir inhiber la précipitation du carbonate de calcium. Cet effet est plus accentué à la température de 40°C. Enfin, il est à noter que l'inhibiteur ajouté agit par « effet de seuil ».

Tableau VI.7 : Volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à différentes duretés et à différentes températures sur le substrat en PVC.

Dureté (°F)	Volume d'inhibiteur (ml/L)	
	30°C	40°C
30	3	5
40	4	35
50	25	45

VI.2.2. Substrat en PE :

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

VI.2.2.1. Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 30°F et à différentes températures en présence d'inhibiteur :

Les figures ci-dessous (Figures VI.62 à VI.65) illustrent la variation du pH et du TCa en fonction du temps pour une eau calcocarboniquement pure à 30°F et à différentes températures sur PE.

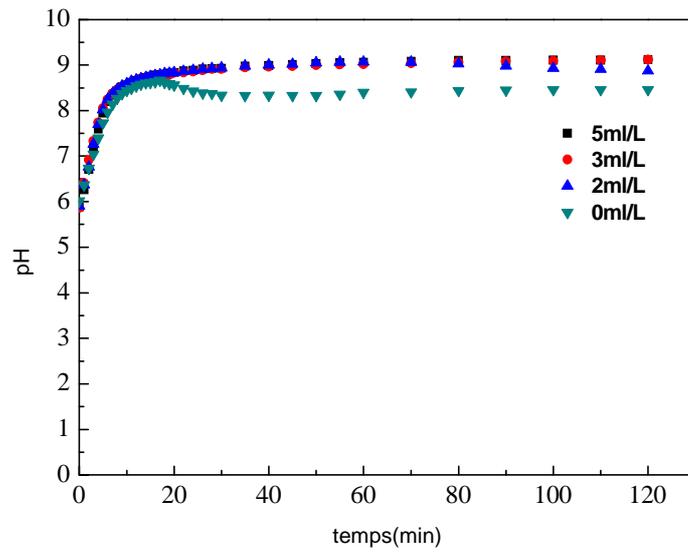


Figure VI.62 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) à d'une eau CCP à 30°F et 30°C en présence d'inhibiteur.

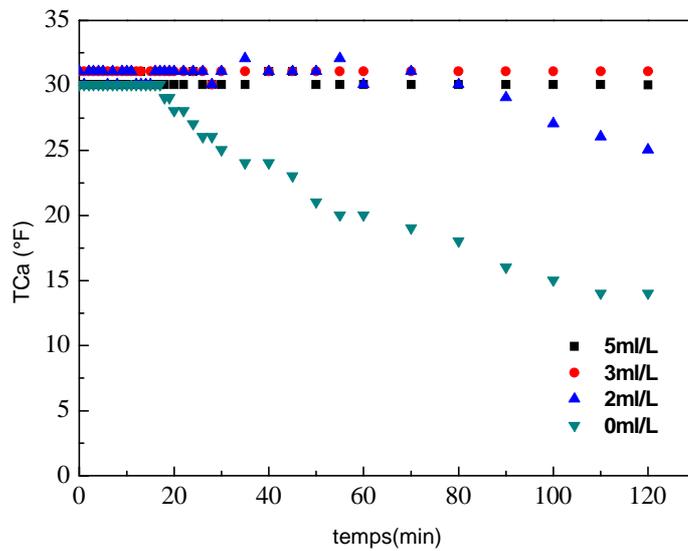


Figure VI.63 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

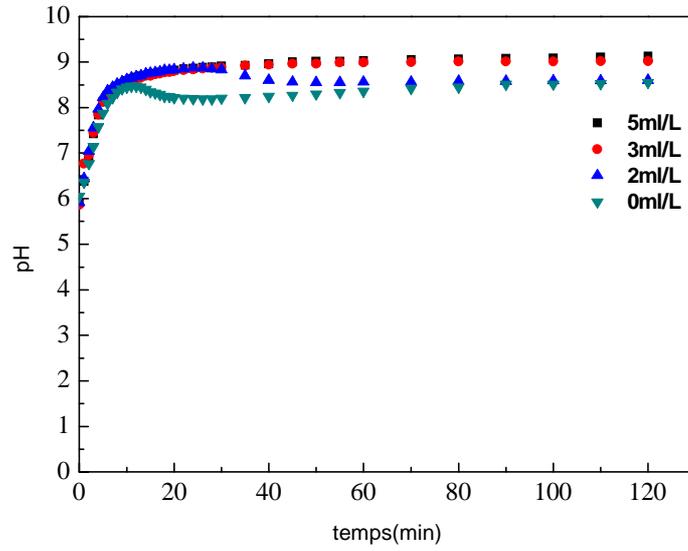


Figure VI.64 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

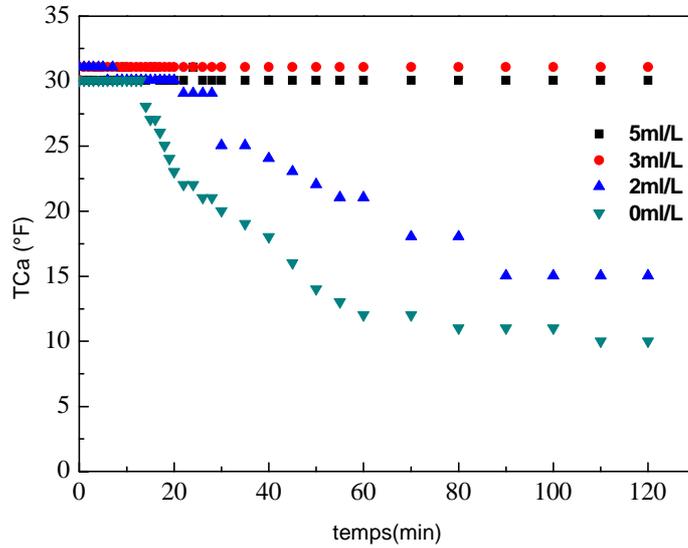


Figure VI.65 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 30°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

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

Par ailleurs, la chute du titre calcique est de plus en plus retardée lorsqu'on ajoute des volumes croissants en inhibiteur et conduit à des temps de germination plus grands.

L'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice n'est pas observé car le TCa reste constant tout au long de l'expérience à partir d'un volume égal ou supérieur à 3 ml/L (volume efficace) aussi bien à 30°C qu'à 40°C pour la teneur 30°F.

VI.2.2.2. Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 40°F et à différentes températures en présence d'inhibiteur:

Les figures VI.66 à VI.69 représentent la variation du pH et du TCa en fonction de temps pour une eau calcocarboniquement pure à 40°F et à différentes températures sur le PE en présence et en absence d'inhibiteur.

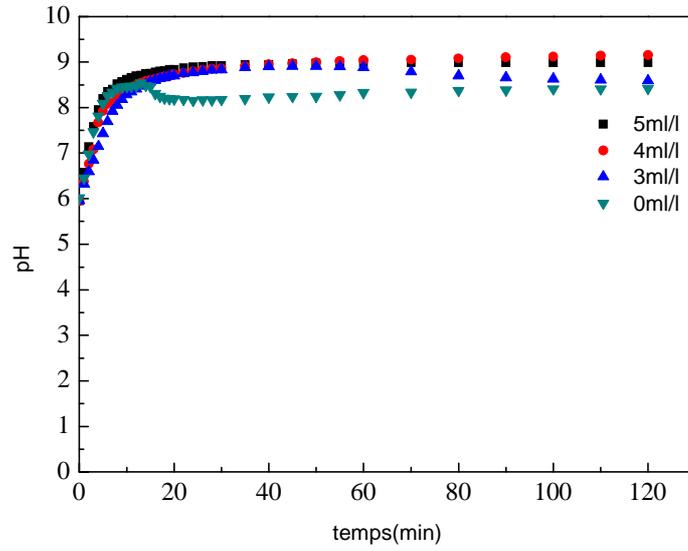


Figure VI.66 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et 30°C en présence d'inhibiteur.

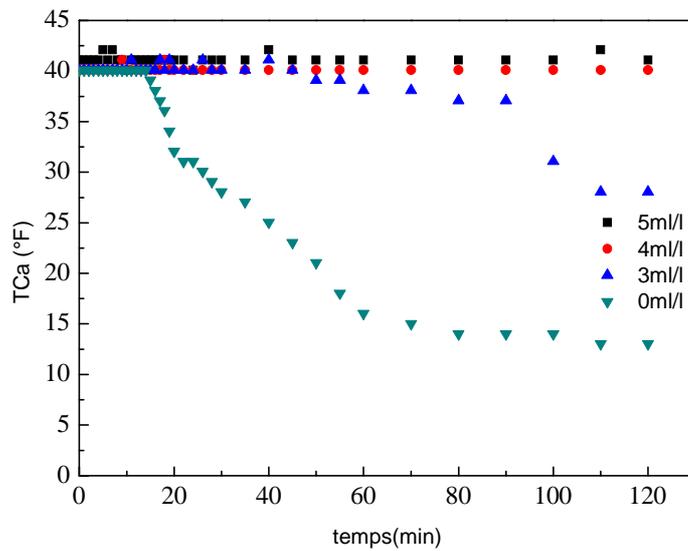


Figure VI.67 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

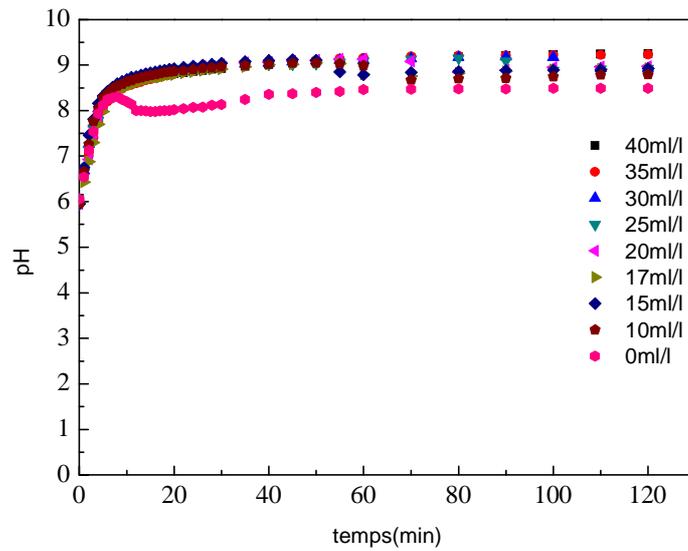


Figure VI.68 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

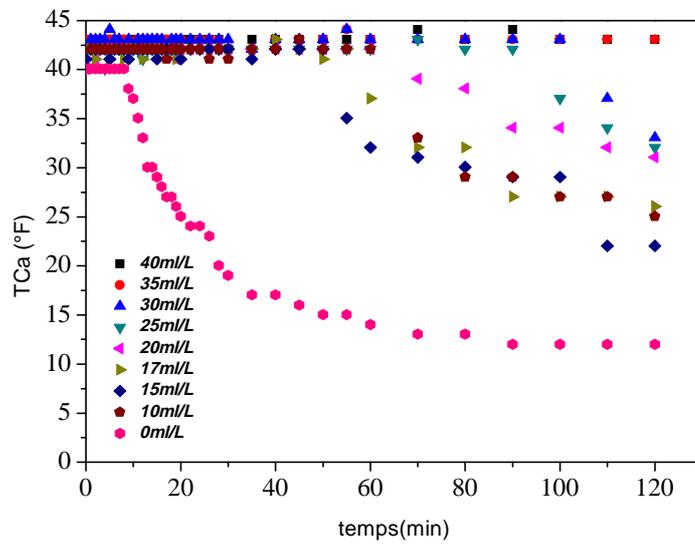


Figure VI.69 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 40°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

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

VI.2.2.3. Évolution temporelle du pH et du titre calcique d'une eau CCP à 50 °F et à différentes températures en présence d'inhibiteur :

La variation du pH et du titre calcique est suivie au cours du temps pour une eau CCP à 50°F et à différentes températures sur PE en présence et en absence d'inhibiteur (Figures VI.70 à VI.73).

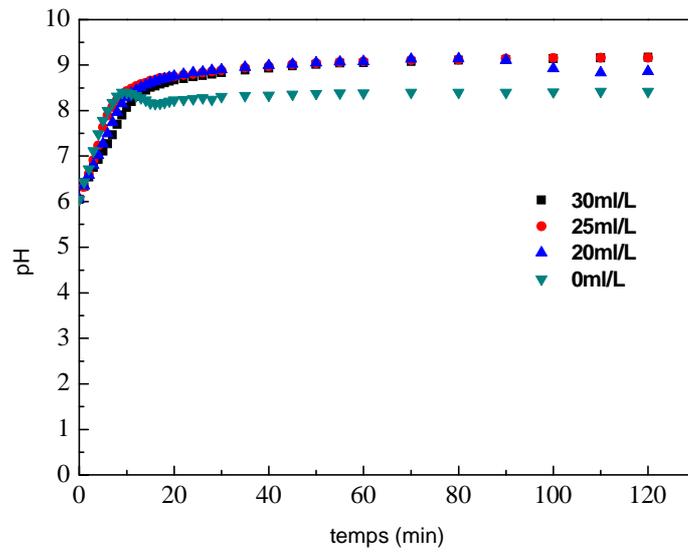


Figure VI.70 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

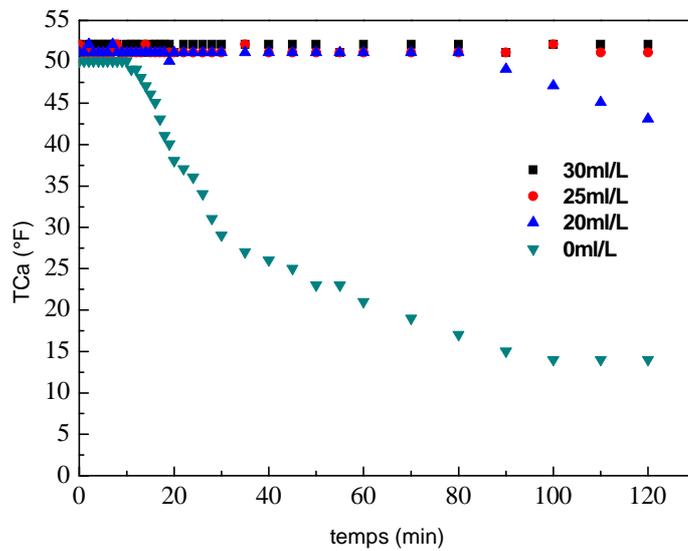


Figure VI.71 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) d'une eau CCP à 50°F et à 30°C en présence d'inhibiteur.

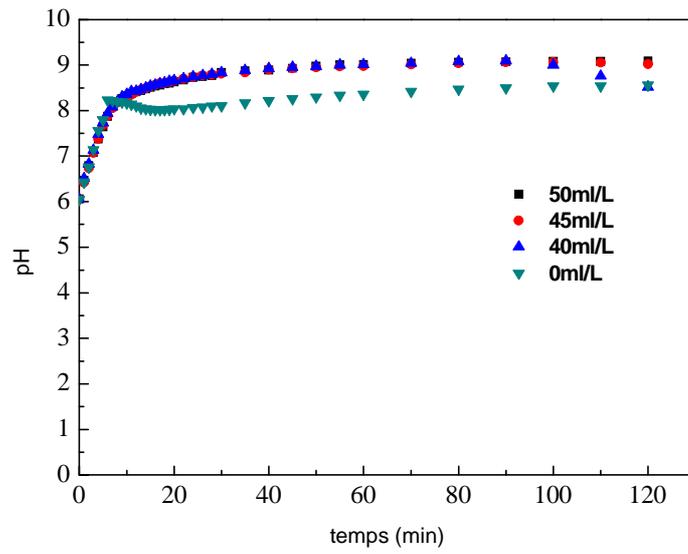


Figure VI.72 : Évolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

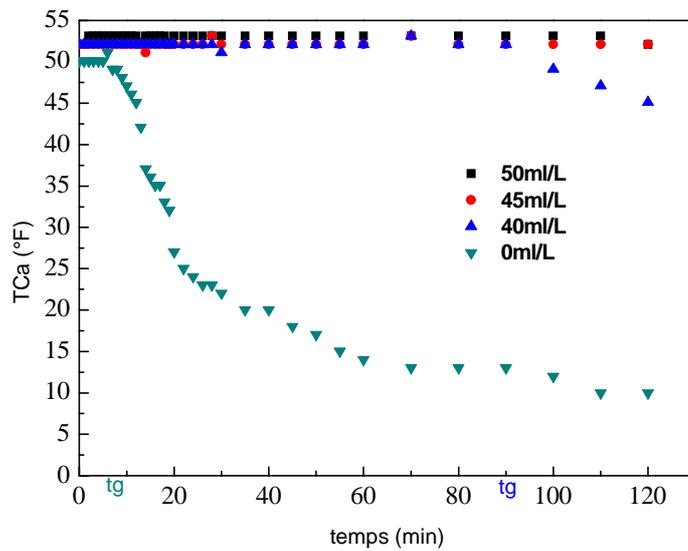


Figure VI.73 : Évolution temporelle du titre calcique (TCa) à d'une eau CCP à 50°F et à 40°C en présence d'inhibiteur.

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

VI.2.2.4. Tableau récapitulatif des résultats :

L'ensemble des valeurs des concentrations optimales obtenues aux différentes température et températures sur le substrat en PE sont rassemblées sur le Tableau VI.8. Les résultats obtenus ne présentent aucune différence notable comparativement à ceux trouvés sur le substrat en PVC. Notons enfin que l'inhibiteur ajouté agit par « effet de seuil ».

Tableau VI.8 : Volumes optimaux en inhibiteur vert pour une eau CCP à différentes duretés, à différentes températures sur PE.

Dureté (°F)	Volume d'inhibiteur (ml/L)	
	30°C	40°C
30	3	3
40	4	35
50	25	45

VI.2.3. Tableau récapitulatif des volumes optimaux en inhibiteur ajouté :

Afin de mettre en évidence l'impact de l'inhibiteur tout en tenant compte de l'effet de chacun des paramètres opératoires étudiés à savoir, la dureté de l'eau, sa température ainsi que la nature du substrat, l'ensemble des résultats obtenus est récapitulé dans le tableau VI.9.

Tableau VI.9 : volumes optimaux en inhibiteur à différentes conditions expérimentales.

Dureté (°F)	Volume d'inhibiteur (ml/L)			
	30°C		40°C	
	PVC	PE	PVC	PE
30	3	3	5	3
40	4	4	35	35
50	25	25	45	45

L'examen des valeurs du tableau ci-dessous montre qu'à faible dureté (30 °F), les volumes efficaces en inhibiteur ajoutés restent relativement faibles (3 ml/L et 5 ml/L) et cette tendance se poursuit jusqu'à 40°F pour la température de 30°C (4 ml/L). A 50°F, la quantité efficace en inhibiteur exigée est beaucoup plus importante. Cet effet est encore accentué par l'augmentation de la température et ce indépendamment de la nature du substrat considéré.

VI.2.4. Conclusion :

La technique de dégazage contrôlé (LCGE) qui permet de la précipitation accélérée du carbonate de calcium par dégazage du CO₂ de l'eau étudiée, a permis de mettre en évidence le caractère inhibant du tartrifuge sélectionné. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que :

- Le temps de germination augmente avec le volume en inhibiteur vert, signe de l'effet inhibant de la précipitation du carbonate de calcium ;
- Le traitement antitartre adopté, basé sur l'introduction de volumes croissants en inhibiteur vert, a permis de retarder considérablement la précipitation de carbonate de calcium voire même son inhibition totale;
- L'inhibiteur agit par « effet de seuil » ;
- L'effet inhibant de cet inhibiteur vert nécessite des grands volumes en inhibiteur pour les duretés et surtout pour les températures élevées et ce indépendamment de la nature du substrat considéré.

Conclusion Générale

Conclusion générale

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 que possible.

Le grand intérêt pour ce sujet pluridisciplinaire s'explique par la complexité du système calcocarbonique lui-même mais également par les différents et nombreux paramètres qui l'influencent. Au-delà de l'intérêt scientifique qu'il représente, l'entartrage a d'indéniables conséquences d'ordre pratique. L'aspect lutte antitartre constitue la partie appliquée la plus importante.

Les conséquences nuisibles du phénomène d'entartrage ont généré beaucoup d'études afin d'analyser les conditions de précipitation du carbonate de calcium, constituant majeur du tartre.

Dans le présent travail la précipitation du carbonate de calcium a été induite par la technique de dégazage contrôlé (LCGE) qui consiste à dégazer l'eau à étudier en faisant barboter de l'air à faible pression en CO_2 dans la solution d'eau à étudier de façon à se rapprocher au maximum des conditions réelles de l'entartrage. L'étude a permis de spécifier clairement l'effet de différents paramètres influençant la cinétique de déposition du tartre notamment la dureté de l'eau, sa température et la nature du substrat.

L'effet de la dureté de l'eau sur la cinétique d'entartrage a été mis en évidence. Ainsi il a été montré que le temps de germination décroît avec l'augmentation de la dureté de l'eau. Comme attendu, la dureté de l'eau accélère la vitesse de précipitation du tartre.

Par ailleurs, cette précipitation est aussi favorisée par l'élévation de la température de l'eau. En effet, les temps de germination les plus courts ont été enregistrés avec les températures les plus élevées. Il est à noter aussi que le titre calcique final est repoussé vers des valeurs plus basses quand la solution est chauffée.

L'influence du substrat sur le phénomène d'entartrage a été étudiée sur deux types de matériaux à savoir le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyéthylène (PE). Ce choix est motivé par le fait qu'en Algérie, les réseaux d'eau d'irrigation sont en PVC et que le PE est plus en plus utilisé dans les réseaux d'AEP, ce qui permet d'éviter les problèmes de corrosion rencontrés dans les conduites métalliques. À l'issue de l'étude, les essais menés ont montré que ces deux matériaux présentent presque la même influence sur la cinétique de précipitation

du carbonate de calcium car ils déposent pratiquement les mêmes quantités de tartre. Cependant, la masse de tartre déposée en hétérogène sur le PVC (83,11%) est beaucoup plus grande que celle déposée sur le PE (51,12 %). Ceci permet de conclure que le PE présente un avantage certain par rapport au PVC.

La technique de dégazage contrôlé qui permet de la précipitation accélérée du carbonate de calcium par dégazage du CO₂ de l'eau étudiée a aussi permis d'évaluer l'effet inhibiteur de l'extrait aqueux de l'*Herniaria Hirsuta*, une plante abondante dans le sud algérien. Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Le temps de germination augmente avec le volume en inhibiteur vert, signe de l'effet inhibant de la précipitation du carbonate de calcium ;
- Le traitement antitartre adopté, basé sur l'introduction de volumes croissants en inhibiteur vert, a permis de retarder considérablement la précipitation de carbonate de calcium voire même son inhibition totale et de montrer que l'inhibiteur agit par « effet de seuil » ;
- L'effet inhibant de cet inhibiteur vert nécessite des grands volumes en inhibiteur pour les duretés et surtout pour les températures élevées.

En perspective de la continuité de ce travail, il est recommandé d'isoler et d'identifier la molécule active de l'inhibiteur brut et d'analyser l'effet synergétique des différents corps présents. Il est aussi intéressant d'étudier l'influence d'autres substrats et à des températures plus élevés sur l'efficacité de notre inhibiteur.

Annexe

Annexe

Détermination du titre calcique par dosage volumétrique :

Principe:

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

Produits chimiques :

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

Mode opératoire :

Après avoir prélevé 1ml de la solution à tube d'essai, ajouter trois gouttes d'indicateur coloré avec trois gouttes du tampon pH= 10, la solution doit avoir une couleur rose avant le dosage. Titrer par la solution d'EDTA à 0,001M jusqu'au virage d'indicateur du rose au bleu (en passant par la teinte sensible violette) et on note pour chaque dosage le volume de l'EDTA versé.

Calcul du titre calcique (TCa) :

Si on appelle C la concentration du calcium en mol/l, et V_{EDTA} le volume d'EDTA versé on a d'après la stœchiométrie de la réaction :

$$0,001 * V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) = 1(\text{ml}) * C (\text{mol/l})$$

Sachant que la masse atomique du calcium est de 40,08g/mol et que, selon la définition du degré Français une solution à 4 mg/l de Ca^{2+} est à 1°F, on obtient :

$$TCa(^{\circ}F) = \frac{0,001 * V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) * 40,08 * 1000}{1(\text{ml}) * 4} = \frac{10,02 * V_{\text{EDTA}} (\text{ml})}{1(\text{ml})}$$

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

[1] Tlili. M. M

Étude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium : Application à l'entartrage. Thèse de Doctorat, université de Sfax (2002).

[2] Chamebrek. S et Bezzi. M

Conception et réalisation d'une installation d'étude du phénomène d'entartrage par la méthode de dégazage contrôlé : Influence de certains paramètres. Mémoire d'Ingénieur, université de Bejaia (2005).

[3] Hadfi. A

Évaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand Agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés. Thèse de Doctorat, université Ibn Zohr d'Agadir (2012).

[4] Maurel

Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres (2006).

[5] Conseil interministériel fédéral de formation sur la qualité de l'eau (Canada).

Introduction aux microsystèmes d'approvisionnement en eau potable, Manuel, version 1.1 (2011).

[6] Bontoux. J

Introduction à l'étude des eaux douce. Édition le griffon d'argile.inc. Paris (1984).

[7] Rodier. J

L'analyse de l'eau. Bordas – Paris (1984).

[8] Mary. J

La pratique de l'eau. Paris (1994).

[9] Medfouni. S

Adoucissement des eaux géothermales de l'Oued R'hir : étude comparative de deux types de chaux (CaO et Ca(OH)_2). Mémoire de Magistère, université d'Ouargla (2007).

[10] Koriba.B

Prévention et lutte contre le phénomène d'entartrage dans les conduites d'eau dans la région de Ouargla-Tougourt : étude sur site. Mémoire de Magistère, université d'Ouargla (2007).

[11] Desjardins. R

Le traitement des eaux. Technique et Documentation–Paris(1997).

[12] Environnement Canada.

Qualité des eaux de surface au Canada-un Aperçu. Direction de la qualité des eaux. Direction des eaux intérieures(1977).

[13] Berne. F

Traitement des eaux. Édition TECHN (1991).

[14] Roques. H

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

[15] 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 de Bejaia (2004).

Frdse »é&²

[16] Teghidet. H

Étude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique : Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite. Thèse de Doctorat, université de Bejaia (2012).

[17] 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).

[18] Nielsen. A.E et Toft.J. M

Electrolyte crystal growth. Kinetics. J, Crystal Growth 67:278(1984).

[19] Veessler.S, Puel.F et Fevotte.G

Polymorphisme dans les procédés de cristallisation en solution. STP Pharma Pratique. Volume 13 (2):1-32. (2003).

[20] Rosenberger.F

Fundamentals of Crystal Growth I. Berlin, Springer Verlag, pp.530. (1979).

[21] Gerard.Y

Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite. Thèse de Doctorat, université de Rennes I. France (1987).

[22] Günther. C, Becker. A, Wolf. GetEpple. M

In-vitro synthesis and structural characterization of amorphous calcium carbonate. Z.Anorg. Allg. Chem. 631:2830-2835. (2005).

[23] Pascal. P

Nouveau traité de chimie minérale. Ed. Masson. Tome IV.Paris (1958).

[24] Behrens. G, Kuhn. L. T, Ubig. Ret Heuer. A.H

Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate. Spectroscopy Letters 28 (6): 983-995. (1995).

[25] Grasby. S

Naturally precipitating vaterite (μ -CaCO₃) spheres: unusual carbonates formed in an extreme environment. Geochimical et Cosmochimica Acta 67:1659-1666. (2003).

[26] Ma. H. Y et Lee. I.S

Characterization of vaterite in low quality freshwater-cultured pearls. *Materials Science and Engineering C* 26:721-723.(2006).

[27] Ogino. T, Suzuki. T et Sawada. K

The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 51:2757-2767. (1987).

[28] Faatz. M, Gröhn. F et Wegner G.

Amorphous calcium carbonate: synthesis and potential intermediate in biomineralization. *Advanced Materials* 16:996-1000.(2004).

[29] Levi-Kalisman. Y, Raz. S, Weiner. S, Addadi. L et Sagi. I

Structural differences between biogenic amorphous calcium carbonate phases using X-ray absorption spectroscopy. *Advanced Functional Materials* 12 (1):43-48 (2002).

[30] Roques.H

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

[31] Zaidi. 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 de Bejaia (2009).

[32] Walha. K

Étude des mécanismes de précipitation de carbonate de calcium. Application à l'entartrage, Thèse Doctorat, université de Sfax (1999).

[33] Hui. F, Ledion. J

Evaluation methods for the scaling power of water. *Journal Européen d'Hydrologie*, T.33 fase.1 (2002).

[34] 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).

[35] Tlili. M. M, Elfil. H et Ben Amor. M

L'inhibition chimique de l'entartrage : détermination de la concentration efficace d'inhibiteur par techniques LCGE et CEG. *Cahier de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé*. Volume 6-N°1-p.29-39 (2001).

[36] Walha. K, Ben Amor. M et Rosset. R

L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud-Tunisien, influence de la température. *Journal de société Tunisienne de chimie*. Volume 5-N°2-Décembre (1997).

[37] Rosset. R

Procèdes antitartre, mythe ou réalité. *L'Actualité Chimique*, janvier-février (1992), p.125-148.

[38] Chossat. J. C

Entretien en micro-irrigation. 2ème édition Cemagref p-46 (1995).

[39] Khalil. A, Colin. C, Gabrielli. C, Keddou. M et Rosset. R.

Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement par impédancemétrie et microscopie électronique à balayage. C.R. Acad. Sci. Paris t. 316, Série II, p 19-24 (1993).

[40] Rola. M

Contribution à l'étude des mécanismes de l'entartrage ; recherche d'une germination homogène par ensemencement. Thèse de doctorat, INSA, Toulouse, (1994).

[41] Hui. F, Carcia-Camacho. P, Rosset.R

Propriétés, chimie analytique et impact sur l'environnement des polycarboxylates utilisés dans les détergents. Analysis;23; pp. 58-65 (1995).

[42] Mavredaki. E, A. Stathouloupoulou, Neofotistou. E, Demadis. K. D

Environmentally benign chemical additives in the treatment and chemical cleaning of process water systems: Implications for green chemical technology, Desalination 210 (2007) 257-265.

[43] Zhenfa. L, Yanji. W, Yuhua. G, Lihui. Z

Synergistic scale inhibition of polyaspartic acid composite with magnetic field, Frontiers of Chemical Engineering in China 1(3) (2007) 261-265.

[44] Tong. H, Wentao. M, Wang. L, Wan. P, Hu. J, Cao. L

Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate via an l-

[45] Compton. G. R, Brown. C. A

The inhibition of calcite dissolution/precipitation: 1, 2-Dicarboxylic acids, Journal of Colloid and interface science 170 (1995) 586-590.

[46] Ukrainczyk. M, Stelling. J, Vučak. M, Neumann. T

Influence of tartaric acid and citric acid on the growth of different calcite morphologies, Journal of Crystal Growth 369 (2013) 21-31.

[47] Inches. C. E, Sorbie. K. S, Christophe. C, Papier. L

Thermal stability of selected green scale inhibitors, The 18th International Oil Field Chemical Symposium, Norway 2007.

[48] Martinod. A, Euvrard. M, Foissy. A, Neville. A

Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors, Desalination 220 (2008) 345-352.

[49] Martinod. A, Neville. A, Euvrad. M, Sorbie. K

Electrodeposition of a calcareous layer : Effects of green inhibitors, Chemical Engineering Science 64 (2009) 2413-2421.

[50] Drela. I, Falewicz. P, Kuczkowska. S

New rapid test for evaluation of scale inhibitors, Water Research 32 (10) (1998) 3188-3191.

- [51] Abdel-Gaber. A. M, Abd-El-Nabey. B. A, Khamis. E, Abd-El-Khalek. D. E**
A natural extract as scale and corrosion inhibition for steel surface in brine solution, Desalination 278 (2011) 337-342.
- [52] Abdel-Gaber. A. M, Abd-El-Nabey. B. A, Khamis. E, Abd-El-Khalek. D. E**
Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalant for CaCO₃ calcareous deposits, Desalination 230 (2008) 314-328.
- [53] Suharso, Buhani, Bahri. S, Endaryanto. T**
Gambier as an inhibitor of carbonate (CaCO₃) scale formation, Desalination 265 (2011) 102-106.
- [54] Ben Amor. M, Zgolli. D, Tlili. M. M, Manzola. A. S.**
Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation. Desalination 166 (2004) 79-84.

Résumé :

La formation de dépôts compacts et adhérents de carbonate de calcium sur les surfaces métalliques ou non, reste une préoccupation majeure, en raison de ses conséquences sur le plan de l'efficacité, de la sécurité des installations de distribution et de traitement d'eau et des pertes financières qui en découlent. Dans la plupart des cas, par l'élévation du pH qu'elle provoque souvent par chauffage, c'est la perte due au dioxyde de carbone qui entraîne la précipitation du carbonate de calcium, selon un processus homogène ou hétérogène. C'est seulement lorsque le précipité formé se fixe sur les parois, que l'on a coutume d'utiliser le terme entartrage.

Dans le présent travail la précipitation du carbonate de calcium a été induite par la technique de dégazage contrôlé (LCGE) qui consiste à dégazer l'eau à étudier en faisant barboter de l'air à faible pression en CO₂ dans la solution d'eau à étudier de façon à se rapprocher au maximum des conditions réelles de l'entartrage. L'étude a permis de spécifier clairement l'effet de différents paramètres influençant la cinétique de déposition du tartre notamment la dureté de l'eau, sa température et la nature du substrat.

La technique de dégazage contrôlé a aussi permis d'évaluer l'effet inhibiteur de l'extrait aqueux de l'*Herniaria Hirsuta*, une plante abondante dans le sud algérien.

Mots clés : entartrage, carbonate de calcium, eau CCP, inhibiteur vert, titre calcique, pH, coefficient de sursaturation.