

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre.....

Série.....

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat troisième cycle (LMD)

En Chimie Analytique et Environnement

INTITULE

**CARACTERISATION DU POUVOIR ENTARTRANT
DES EAUX DURES ET INHIBITION DU TARTRE PAR
VOIE ELECTROCHIMIQUE ET CHIMIQUE**

Par

M^{me} MENZRI RAYANE

Epouse LOUAIRA

Soutenu le 30/04/2019

Devant le jury :

Mr H. MERAZIG	Professeur	Université des Frères Mentouri	Président
Mme S. GHIZELLAOUI	Professeur	Université des Frères Mentouri	Rapporteur
Mme R. ZOUAGHI	Professeur	Université des Frères Mentouri	Examinatrice
Mr K. BELMOKRE	Professeur	Université de Skikda	Examineur
Mr K. DERBAL	M.C.A	Université Constantine 3	Examineur

DEDICACES

*C'est avec une profonde et sincère gratitude que je dédie ce travail à mes chers parents **Awatif** et **Mohamed chérif** qui ont sacrifié leur vie pour ma réussite. J'espère qu'un jour je pourrai leurs rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi, que **Dieu** leur prête bonheur, santé et longue vie.*

*A mon époux, **Messaoud**, pour son aide, sa compréhension, son soutien et sa patience qui m'ont permis d'avancer dans mon étude.*

*A mon très cher fils **Siradj**.*

*A mes très chères sœurs: **Fériel**, **Yasmina**, **Batoul** et **Ikram**.*

*A mon très cher frère **Seif eddine**.*

*A mes neveux: **Djana** et **Mouatez billah youcef**.*

*A ma grand-mère **Fatima** pour sa tendresse.*

A mes tantes et mes oncles.

*A ma belle-mère **Khadidja** et mon beau-père **Mahmoud** pour leur gentillesse et leur soutien.*

*A mes belles-sœurs, surtout **Rachida** pour son amour et ses conseils.*

A mes beaux-frères.

A tous mes ami(e)s et tous ceux qui ont contribué à mon succès, m'ont soutenu et m'ont encouragé surtout dans les moments difficiles.

REMERCIEMENTS

*Tout d'abord, je tiens à remercier **Dieu** Le Tout Puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience durant ce travail.*

*Je souhaite exprimer ma profonde et sincère gratitude à ma directrice de thèse, Madame **Samira GHIZELLAOUI**, Professeur à l'université des Frères Mentouri, pour m'avoir fait confiance, pour sa disponibilité, son orientation méthodologique, pour ses corrections, pour m'avoir conseillée tout au long de la réalisation de ce travail et m'avoir fait profiter de sa grande expérience dans la recherche.*

*J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur **H. MERAZIG**, Professeur à l'université des Frères Mentouri, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.*

*Mes remerciements vont également à Madame **R. ZOUAGHI**, Professeur à l'université des Frères Mentouri, qui a bien voulu participer à ce jury et d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **K. BELMOKRE**, Professeur à l'université de Skikda, qui me fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de le juger.*

*Je tiens à remercier Monsieur **K. DERBAL**, Maître de conférences à l'université de Constantine 3, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'ai eu la chance d'effectuer une grande partie de ce travail de recherche dans le Laboratoire de Traitement des Eaux Naturelles (LabTEN) du Centre de Recherches et Technologies des Eaux (CERTÉ), sous la direction du Professeur **Mohamed TLILI** dans le cadre d'une coopération Algéro-Tunisienne.*

Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour m'avoir permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions que soient, pour son soutien, pour l'aide et les conseils

efficaces qu'il a su m'apporter au niveau fondamental et expérimental et pour les nombreuses discussions enrichissantes que j'ai eues avec lui.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mon respect à Monsieur **Mohamed BEN AMOR**, Professeur et ancien directeur du Laboratoire de Traitement des Eaux Naturelles (LabTEN) du Centre de Recherches et Technologies des Eaux (CERTÉ) pour m'avoir fait partager ses connaissances et son expérience sur les problèmes d'entartrage. Je tiens aussi à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour son soutien moral et matériel tout au long de mes stages.*

*Les remerciements exprimés ici à Monsieur **Mohamed TLILI** et à Monsieur **Mohamed BEN AMOR** ne seront jamais à la hauteur de leurs implications dans la réalisation de ce travail de thèse.*

Enfin, Je tiens à remercier mon pays l'Algérie et je remercie le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Algérien, pour les deux bourses qui m'ont été accordée afin de finaliser ma thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	01
-------------------	----

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. L'entartrage.....	04
I.1. Le carbonate de calcium.....	06
I.1.1. Les formes anhydres	06
I.1.1.1. La calcite	07
I.1.1.2. L'aragonite	07
I.1.1.3. La vaterite	08
I.1.2. Les formes hydratées	11
I.1.2.1. Le carbonate de calcium amorphe	11
I.1.2.2. Le carbonate de calcium hexahydraté	12
I.1.2.3. Le carbonate de calcium monohydraté	13
I.2. Solubilité dans l'eau.....	14
I.3. Les équilibres chimiques dans les eaux	15
I.3.1. Solubilité du gaz carbonique dans l'eau	16
I.3.2. Dissociation de l'acide carbonique et de l'eau	17
I.3.3. Diagramme de répartition des espèces carboniques	19
I.3.4. Equilibre en phase hétérogène	21
I.4. Titre hydrotimétrique (TH) et titre alcalimétrique complet (TAC)	23
I.4.1. Titre hydrotimétrique	23
I.4.2. Titre alcalimétrique complet	24
I.5. Diagramme de LEGRAND et POIRIER	24
I.5.1. Principe de la représentation graphique.....	24
I.5.2. Courbe d'équilibre calcocarbonique.....	27
I.6. La cinétique de formation du précipité de carbonate de calcium	29
I.6.1. La germination.....	29

I.6.1.1. La germination homogène	30
I.6.1.2. La germination hétérogène.....	30
I.6.1.3. La germination secondaire.....	31
I.6.2. La croissance cristalline	31
I.7. Les paramètres influençant la précipitation du carbonate de calcium.....	32
I.7.1. Effet de la température	32
I.7.2. Effet de la sursaturation	33
I.7.3. Effet des impuretés ou des additifs	34
II. Les méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau	35
II.1. Les méthodes électrochimiques	35
II.1.1. La chronoampérométrie	35
II.1.1.1. Principe	35
II.1.1.2. Le montage expérimental utilisé.....	36
II.1.1.3. Interprétation d'une courbe chronoampérométrique	37
II.1.1.4. Indice d'entartrage et indice d'efficacité	38
II.1.2. L'impédancemétrie	39
II.1.2.1. Principe	40
II.1.2.2. Analyse théorique des spectres d'impédance	41
a - Cas d'une cinétique d'activation pure	41
b- Cas d'une cinétique mixte d'activation et de diffusion	44
b.1- Diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie	44
b.2- Diffusion dans une couche d'épaisseur finie	45
II.1.2.3. Dispositif expérimental	47
II.2. Les méthodes chimiques	47
II.2.1. Méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR)	47
II.2.1.1. Evaluation de l'efficacité d'un traitement.....	48
II.2.2. Méthode de dégazage contrôlée	49
II.2.2.1. Courbe type de précipitation.....	50
II.2.2.2. Technique de dégazage de CO ₂ par agitation.....	51
II.2.2.3. Technique de dégazage de CO ₂ par barbotage d'azote.....	51
II.3. Les méthodes physiques	52
II.3.1. Le traitement magnétique	52
II.3.2. Le traitement électrique	53

III. Les inhibiteurs d'entartrage	53
III.1. Différentes familles d'inhibiteurs	55
III.1.1. Les phosphates inorganiques	55
III.1.2. Les phosphates organiques ou phosphonates	56
III.1.3. Les polycarboxylates	56
III.1.4. Les inhibiteurs verts	57

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction	62
II. Site d'étude	62
III. Evaluation de la qualité des eaux du Hamma	63
III.1. Prélèvements et conservation des échantillons	63
III.2. Paramètres mesurés	64
IV. Essai d'entartrage accéléré	64
IV.1. Montage utilisé	64
V. Essai d'impédancemétrie	66
V.1. Montage utilisé	66
VI. La méthode de précipitation contrôlée rapide	66
VII. La méthode de dégazage contrôlé par agitation	68
VII. 1. Taux de précipitation	69
VII. 2. Pourcentage de précipitation homogène et hétérogène	69
VII. 3. Vitesse de précipitation du carbonate de calcium	70
VIII. La méthode de dégazage contrôlé par barbotage d'azote	71

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Evaluation de la qualité de l'eau du Hamma.....	74
I.1. Caractérisation physico-chimique des eaux du Hamma	74
I.2. La température	75
I.3. Le pH	75
I.4. La conductivité	75
I.5. L'oxygène dissous	76
I.6. L'oxygène consommé par les matières organiques	76
I.7. Les bicarbonates	77
I.8. La dureté	77
I.9. Le calcium	78
I.10. Le magnésium	78
I.11. Les chlorures	78
I.12. Les sulfates	78
I.13. Les nitrates	79
I.14. Les nitrites	79
I.15. Les orthophosphates	79
I.16. Le fluor	80
I.17. Le sodium	80
I.18. Le potassium	80
I.19. Le résidu sec	80
I.20. Conclusion	81
II. Essais d'entartrage accéléré	81
II.1. Essais d'entartrage accéléré sur l'eau brute du Hamma.....	81
II.2. Inhibition de l'entartrage par le $MgCl_2$	83
II.3. Inhibition de l'entartrage par le RPI2000	86
II.4. Inhibition de l'entartrage par le RS1600	91
II.5. Conclusion	93
III. Essai d'impédancemétrie.....	94
III.1. Impédancemétrie des eaux brutes du Hamma	94

III.2. Impédancemétrie des eaux du Hamma traitées par le MgCl ₂	95
III.3. Impédancemétrie des eaux du Hamma traitées par le RPI2000.....	98
III.4. Impédancemétrie des eaux du Hamma traitées par le RS1600.....	100
III. 5. Conclusion	102
IV. Essai de précipitation contrôlée rapide	103
IV. 1. Conclusion	113
V. Précipitation du CaCO ₃ par dégazage du CO ₂ par agitation.....	113
V.1. Optimisation du MgCl ₂	116
V.2. Optimisation du RPI2000	118
V.3. Optimisation du RS1600	120
V. 4. Conclusion	122
VI. Précipitation du CaCO ₃ par dégazage du CO ₂ par barbotage d'azote	122
VI.1. Superposition des courbes pour l'eau brute Hamma	123
VI.2. Superposition des courbes pour les solutions traitées	124
VI. 3. Conclusion	128
VII. Analyse spectroscopique des précipités	129
VII.1. Analyse spectroscopique des précipités par IR.....	129
VII.2. Analyse des précipités par DRX.....	131
VII.3. Analyse spectroscopique des précipités par RAMAN.....	137
VII.4. Analyse spectroscopique des précipités par MEB.....	140
VII.5. Conclusion	143
CONCLUSION GENERALE.....	144
REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUES.....	147
ANNEXES.....	167

Liste des abréviations

K_{calcite} : La constante d'équilibre de la calcite.

$K_{\text{aragonite}}$: La constante d'équilibre de l'aragonite.

$K_{\text{vatérite}}$: La constante d'équilibre de la vatérite.

K_{CCA} : La constante d'équilibre du carbonate de calcium amorphe.

K_{ikaite} : La constante d'équilibre du carbonate de calcium hexahydraté (ikaite).

K_{CCM} : La constante d'équilibre du carbonate de calcium monohydraté.

T : La température.

K : Kelvin.

\AA : Ångström.

DRX : La diffraction des rayons X.

MEB : La microscopie électronique à balayage.

IR : L'infrarouge.

CCA : Le carbonate de calcium amorphe.

CCM : Le carbonate de calcium monohydraté.

H : La constante d'Henry.

K_1 et K_2 : Les constantes de dissociation de l'acide carbonique.

K_E : La constante de dissociation de l'eau.

γ : Le coefficient d'activité.

K' : La constante apparente de la solubilité.

I : La force ionique.

Z : La charge de l'ion.

a : Le rayon de l'ion solvaté.

K_S : Le produit de solubilité du carbonate de calcium.

K_S'' : Le produit de solubilité conditionnel.

TH : Titre hydrotimétrique.

TAC : Titre alcalimétrique complet.

EDTA : Acide éthylènediamine tétracétique.

Ω : Coefficient de sursaturation.

i : L'indice d'entartrage.

t_T : Temps d'entartrage de l'eau traitée.

t_N : Temps d'entartrage de l'eau non traitée

I_E : L'indice d'efficacité.

t_E : Temps d'entartrage.

R_t : La résistance de transfert de charge.

R_e : La résistance de l'électrolyte.

R_p : La résistance de polarisation.

C_d : La capacité de double couche.

PCR : La méthode de précipitation contrôlée rapide.

E% : L'efficacité d'un traitement.

ρ₀ : Résistivité initiale.

ρ_{NT} : Résistivité de l'eau non traitée.

ρ_T : Résistivité de l'eau traitée.

HEDP : L'acide hydroxyéthane diphosphonique.

t_g : Temps de germination.

I_R : Courant résiduel.

m_T : La masse totale du carbonate de calcium présent dans la solution.

m_{hm} : La masse du carbonate de calcium précipitée suite à une germination homogène.

m_{ht} : La masse du carbonate de calcium précipitée suite à une germination hétérogène.

RS : Résidu sec.

OMS : L'organisation mondiale de la santé.

K̇ : La vitesse de croissance.

pH_g : Le pH de la solution au temps de germination.

Ω_g : Le coefficient de sursaturation au temps de germination.

τ : Le taux de précipitation.

%_{hm} : Le pourcentage de précipitation homogène.

%_{ht} : Le pourcentage de précipitation hétérogène.

C : La calcite.

V : La vatérite.

PP : La position des pics.

IP : L'intensité des pics.

AF : L'acide fulvique

INTRODUCTION GENERALE

La ville de Constantine en Algérie a fait appel pour son alimentation en eau potable à la ressource en eau souterraine Hamma. Cette eau est caractérisée par une forte dureté due à la forte concentration d'ions hydrogénocarbonates et calcium conduisant à la précipitation du carbonate de calcium à la surface des canalisations et installations industrielles et domestiques, où l'on véhicule et utilise ces eaux naturelles ou chauffées (MENZRI et GHIZELLAOUI, 2012).

L'entartrage étant un phénomène lent et insidieux commence entre 30 et 35 °C et augmente lorsque la température augmente (ROSSET et al. (1997), CAN et ÜNER (2015)). Il engendre de graves problèmes tels que :

- le colmatage des sections de passage dans le secteur de la production d'eau douce et dans l'industrie.
- l'invasion par le tartre des systèmes de production d'eau chaude (chaudière, chauffe eau....) ce qui conduit au ralentissement des échanges thermiques.
- le grippage des dispositifs d'arrêt (robinet, vannes).
- des problèmes dermatologiques (ROSSET et al. 1997).
- l'augmentation de la consommation de gaz ou d'électricité.
- la désactivation des lessives et savons par formation de complexes avec les ions calcium (BANNOUD et al. 1993).
- une évidente corrosion dans les séparateurs internes des évaporateurs dans les installations de dessalement à cause de la décomposition thermique des bicarbonates (BERTUZZI et al. 1983).

En 1999, ROSSET et son équipe ont évalué 40 à 50 tonnes la masse de tartre formée annuellement par forage dans le sud tunisien, conduisant à un bouchage des conduites par un taux qui peut atteindre 85% après quatre ans de fonctionnement et des dommages aux installations de refroidissement des eaux destinées à l'irrigation.

Plusieurs méthodes fondées sur des principes différents, permettent d'évaluer le caractère incrustant des dépôts de tartre. Les méthodes chimiques utilisées par GABRIELLI et al. (1996), VASINA et GUSEVA (1999), LEDION et al. (2002), GHIZELLAOUI et SEMINERAS (2017), les méthodes électrochimiques utilisées par KHALIL et al. (1992), LEROY et al. (1993), ROSSET et al. (1997), KETRANE et al. (2009), MENZRI et GHIZELLAOUI (2012), MENZRI et al. (2017), SEMINERAS et GHIZELLAOUI (2018) et la

nanofiltration utilisée par BANNOUD (2001), GHIZELLAOUI et al. (2005), KHALIK et PRAPTOWIDODO (2000).

L'objectif principal fixé pour cette étude est l'évaluation du pouvoir entartrant des eaux dures Hamma et l'optimisation d'un traitement antitartre afin de prévenir des risques de formation des dépôts de tartre dans les diverses installations, et les équipements en contact avec cette eau. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes électrochimiques et trois méthodes chimiques afin d'identifier la meilleure méthode d'inhibition du tartre.

Nous avons étudié le mode d'action de trois inhibiteurs : le magnésium, le polyacrylate (RPI2000) et le RS1600 (mélange de deux vitamines B1 et B6). Ce dernier est un nouveau inhibiteur chimique qui permet de retarder et d'inhiber la formation du tartre. Ce produit a été récemment utilisé pour le traitement des eaux du Hamma (MENZRI et al. 2017). D'après ses caractéristiques physico-chimiques, il n'a pas d'effet sur l'environnement. Il s'agit d'un mélange de vitamines B1 et B6 avec un pourcentage de 50 % pour chacun.

On a choisi de travailler avec un inhibiteur vert dans le but d'éviter le risque de pollution du milieu naturel. En plus, la synthèse et l'adjonction de produits chimiques conduisait à des consommations économiques insupportables. Dans cet objectif, les vitamines ont été testées afin d'avoir la permission d'application en circuit ouvert.

Notre manuscrit de thèse comporte trois parties :

- La première partie de ce travail concerne l'étude bibliographique où nous avons rapporté des généralités sur le phénomène d'entartrage et quelques rappels et définitions des équilibres carboniques et calcocarboniques. Nous avons également présenté les méthodes d'évaluation et de lutte contre l'entartrage.

- La deuxième partie se rapporte à la description des techniques expérimentales d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux.

- La troisième partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Nous avons d'abord évalué la qualité physico-chimique des eaux dures du Hamma puis nous avons appliqué les différentes techniques d'entartrage accéléré (chronoampérométrie, impédancemétrie, précipitation contrôlée rapide, technique de dégazage de CO₂ par agitation et technique de dégazage de CO₂ par barbotage d'azote) en absence et en présence de trois inhibiteurs (Mg²⁺, Polyacrylate et vitamines) permettant une étude à la fois thermodynamique et cinétique. Les résultats de toutes les techniques ont été comparés entre eux. Une étude comparative de l'efficacité de ces inhibiteurs a été aussi élaborée dans le but de choisir le meilleur inhibiteur.

Enfin, dans le but de contribuer à apporter des identifications de structure sur le changement de la morphologie cristalline, les précipités formés ont été analysés par : infrarouge, diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, et microscopie électronique à balayage.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. L'entartrage :

Les éléments naturels contenus dans les eaux peuvent atteindre leur limite de solubilité lorsque les conditions de (température, pression et concentration) sont modifiées. Ils apparaissent dans le liquide sous forme de fines particules solides qui peuvent grossir, se rassembler en solution ou se fixer aux parois pour former des incrustations (LEDION, 2002).

Selon LEDION et LEROY (1994), l'entartrage classique des circuits d'eaux est lié à l'apparition d'un corps solide : le carbonate de calcium dans le processus de formation qui commence par l'agglomération d'ions hydratés CO_3^{2-} et Ca^{2+} et qui aboutit à un cristal.

Ce phénomène touche plusieurs secteurs : les stations de pompage et distribution d'eau, le secteur de dessalement, le secteur industriel surtout les circuits de refroidissement, les chaudières et dans les industries pétrolières où la précipitation du tartre se manifeste sur toute la chaîne de production, en fonds de puits et dans les installations de surface Figure (1).

Il peut causer de nombreux problèmes techniques et économiques dues aux pertes financières qui en découlent. Selon KAZI (2012), un coût supplémentaire est imposé par l'entartrage des équipements de transfert de chaleur dans les industries. Ces coûts peuvent généralement être divisés en quatre grandes catégories, telles que : coûts énergétiques (1 mm de calcaire = 10% de surconsommation de l'électricité), coûts d'entretien, coûts de perte de production et coût supplémentaire de gestion environnementale. MACADAM et PARSONS (2004) ont résumé dans le Tableau (1) le total des coûts dû à l'entartrage pour différents pays.

ROQUES (1990) a signalé que la nature chimique du tartre formé varie en fonction de la composition de l'eau d'alimentation qui est en relation directe avec son origine, de sa température, et du type du circuit qui est alimenté par cette eau et son état de corrosion. Il peut comporter plusieurs produits tels que : CaCO_3 qui est le composant principal du tartre, CaSO_4 , FeCO_3 , MgCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2 .

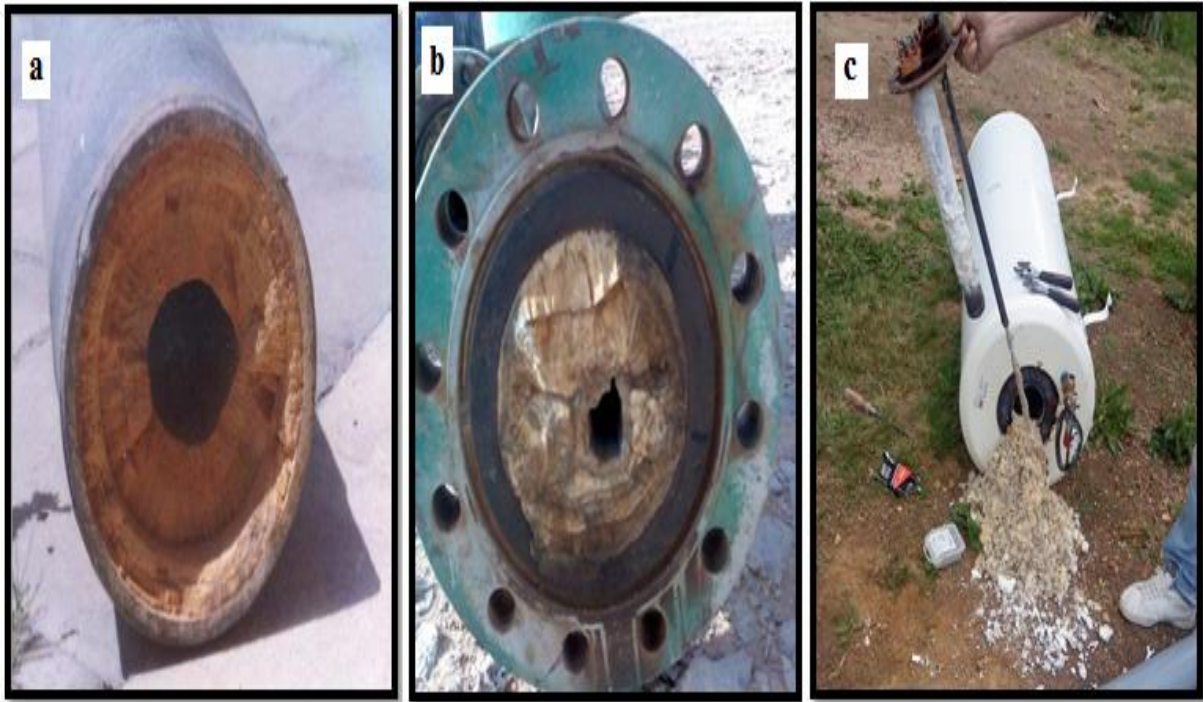


Figure 1 : Photos des dépôts de tartre précipités dans le cas d'une station de pompage (a), d'une industrie pétrolière algérienne (b) et d'une chaudière (c).

Tableau 1 : Coûts d'entartrage estimés dans certains pays.

Pays	Coûts d'entartrage en millions de dollars
Etats-Unis	3860-7000 (1982) 8000-10000 (2000)
Japon	3062
Allemagne	1533
Angleterre	700-930
Australie	260
Nouvelle-Zélande	35
Total du monde industriel	26850

I.1. Le carbonate de calcium :

Le carbonate de calcium est le composant majeur des roches calcaires. Ainsi, il est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. L'appauvrissement de l'eau en CO₂ par l'agitation ou l'augmentation de la température, favorise la formation du carbonate de calcium à partir des hydrogénocarbonates et du calcium. La solubilité de ce sel est plus faible que celle des autres corps (environ 50 mg/L à 20 °C et 5 mg/L à 100 °C), c'est pour cette raison qu'il précipite toujours le premier.

Le contrôle de sa précipitation est d'une importance technologique pour produire un matériau de remplissage pour les composites, tels que: le papier, le plastique, avec des exigences spécifiques de la forme des particules et la distribution de la taille (GOMEZ-MORALES et al. 1996).

Le carbonate de calcium est un composé ionique qui existe sous six différentes formes subdivisées en deux : anhydres et hydratées.

Parmi les formes anhydres on peut citer : la calcite, l'aragonite et la vaterite. Par ailleurs, il existe trois formes allotropiques hydratées : le carbonate de calcium amorphe, le carbonate de calcium hexahydraté CaCO₃.6H₂O, et le carbonate de calcium monohydraté CaCO₃.H₂O. Ces formes sont plus solubles et instables. Elles sont considérées comme précurseurs de formation des formes anhydres.

Les constantes d'équilibre des différentes formes cristallographiques anhydres sont données respectivement par les formules suivantes (PLUMMER et BUSENBERG, 1982) :

$$\log K_{\text{calcite}} = -171,9065 - 0,077993 T + 2839,319/T + 71,595 \log T \quad \text{Eq 1}$$

$$\log K_{\text{aragonite}} = -171,9773 - 0,077993 T + 2903,293/T + 71,595 \log T \quad \text{Eq 2}$$

$$\log K_{\text{vaterite}} = -172,1295 - 0,0779933 T + 3074,688/T + 71,595 \log T \quad \text{Eq 3}$$

Les équations sont valables pour des températures comprises entre 0 et 90 °C. Dans ces équations la température est exprimée en K.

I.1.1. Les Formes anhydres :

Le mécanisme de formation des formes anhydres (calcite, aragonite et vaterite) occupe un grand intérêt pour le développement de théories de la nucléation et de la croissance cristalline et en raison de l'omniprésence du carbonate de calcium dans la nature, pour accroître notre compréhension du cycle du carbone (TANG et al. 2009).

I.1.1.1. La calcite :

La calcite constitue 4% en masse de la croûte terrestre d'où sa grande importance en masse sur terre. On la retrouve essentiellement dans les roches calcaires (KRAUSS, 2009). Elle est la forme cristalline la moins soluble et la plus stable de toutes les formes de carbonate de calcium du point de vue thermodynamique. La maille élémentaire contient deux motifs de CaCO_3 . Cette dernière est rhomboédrique à faces centrées et se présente habituellement sous forme de cristaux cubiques dont les paramètres sont ($a = 6,36 \text{ \AA}$ et $\alpha = 46^\circ 06'$) (BANNOUD, 1991). Elle est constituée d'un empilement alternatif d'un plan d'ions calcium et d'un plan d'ions carbonate, avec inversion de l'orientation de l'ion plan carbonate d'un plan à l'autre (ROQUES, 1990). Sa structure cristallographique est représentée par la Figure (2).

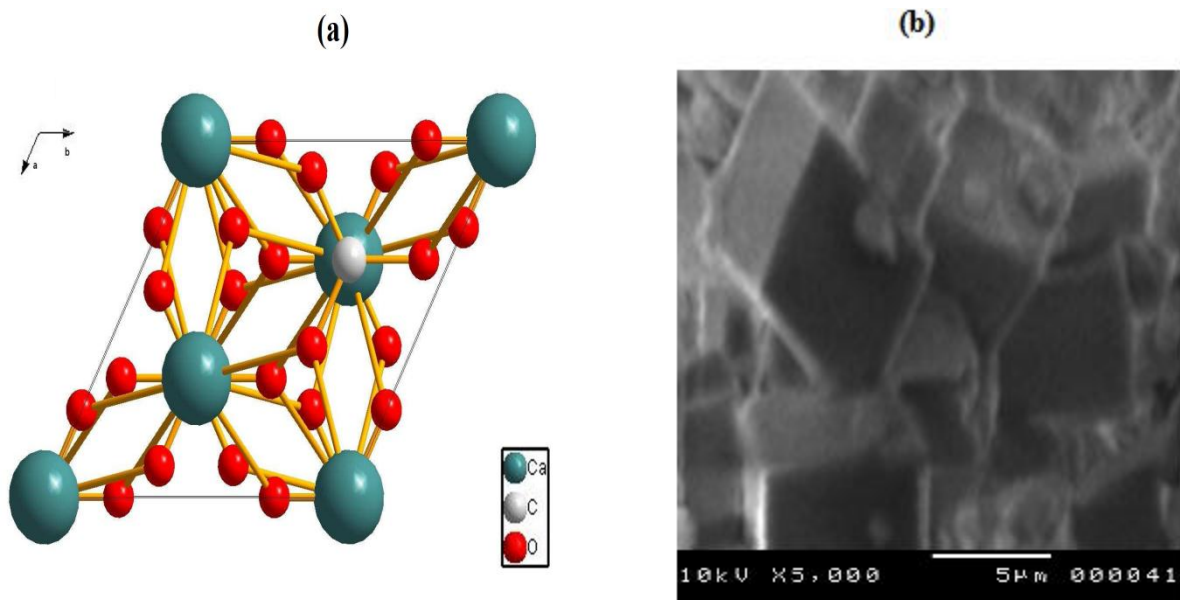


Figure 2 : (a) Vue de la direction [001] de la maille de calcite (KRAUSS, 2009).

(b) Photo MEB de la calcite.

I.1.1.2. L'aragonite :

Selon KRAUSS (2009), l'aragonite a été découverte dans la région de Milona d'Aragón en Espagne d'où son nom. La maille élémentaire contient quatre motifs de CaCO_3 . Son système cristallin est orthorhombique pseudo-hexagonal avec les caractéristiques suivantes : ($a = 4,94 \text{ \AA}$, $b = 7,94 \text{ \AA}$, $c = 5,72 \text{ \AA}$) (BANNOUD, 1991).

Les faciès les plus fréquemment rencontrés sont constitués par des aiguilles, plus ou moins allongées, rassemblées en bouquet d'aiguilles ou en amas. Ces amas présentent des allures variées qui ont été baptisées "croix", "fagots" et "oursins" (ROLA, 1994). Elle se forme en présence d'ions magnésium et souvent à haute température (supérieure à 60 °C). Elle est moins stable que la calcite. GOPI et ses collaborateurs (GOPI et al. 2013) ont observé que l'aragonite se forme à des températures comprises entre à 60 et 80 °C et se transforme en calcite à partir de 100 °C jusqu'à 230 °C. Sa structure cristalllographique est représentée par la Figure (3).

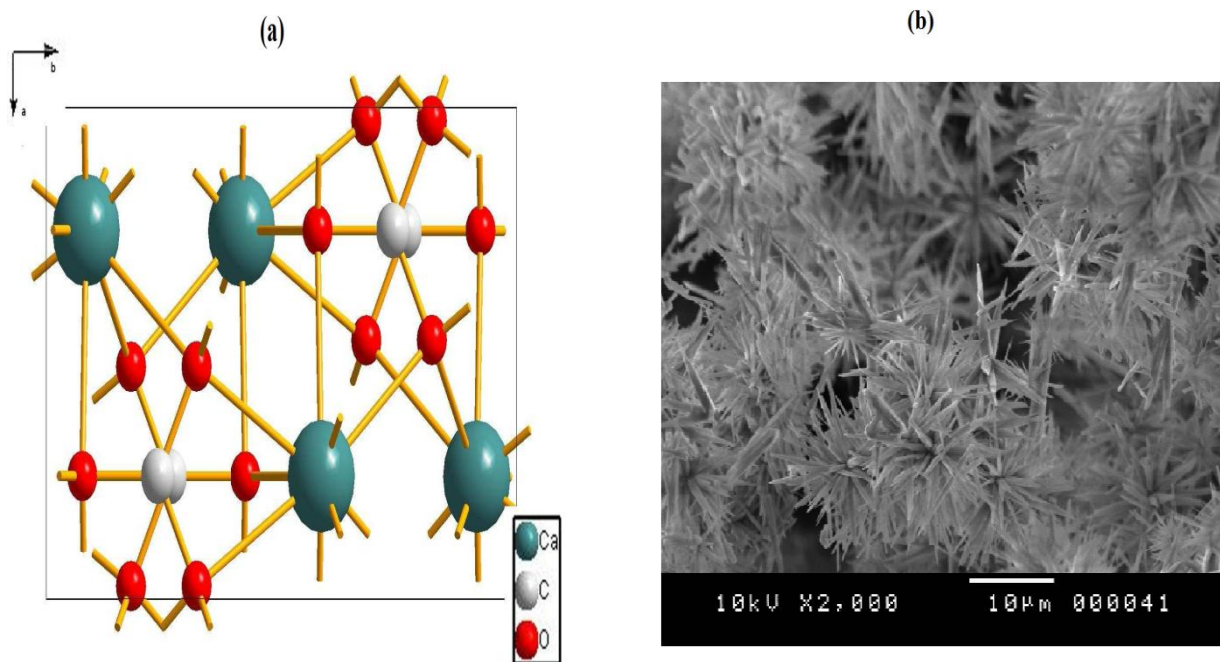


Figure 3 : (a) Vue de la direction [001] de la maille de l'aragonite (KRAUSS, 2009).

(b) Photo MEB de l'aragonite.

I.1.1.3. La vatérite :

La vatérite est la forme la moins stable des trois formes anhydres. Ses caractéristiques (les valeurs des distances interatomiques, l'angle Ca-C-Ca et sa solubilité) sont mal connues à cause de sa très faible instabilité en contact de l'eau. Cet instabilité fait qu'il est peu probable de la trouver sous forme minérale dans les roches. La vatérite cristallise dans le système hexagonal. Ses paramètres de maille sont : ($a = 7,13 \text{ \AA}$ et $c = 16,98 \text{ \AA}$) (BANNOUD, 1991).

Elle présente souvent des faciès, dits en "lentilles", en "fleurs" et en "rose des sables" qui est un groupement de lentilles. Sa structure cristallographique est représentée par la Figure (4).

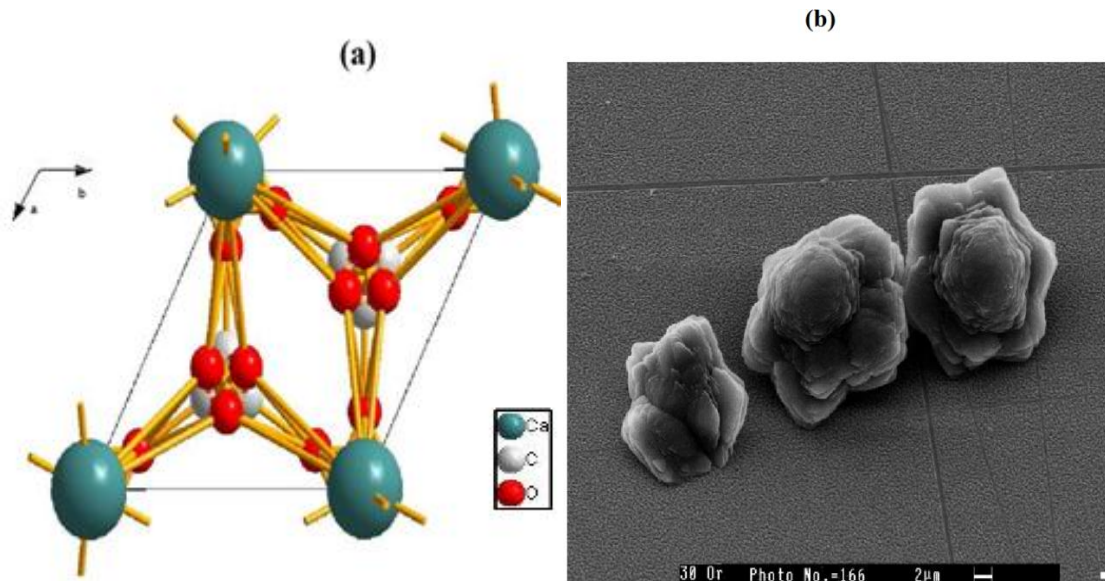


Figure 4 : (a) Vue de la direction [001] de la maille de la vaterite (KRAUSS, 2009).

(b) Photo MEB de la vaterite (TLILI, 2002).

Le Tableau (2) donne les principales caractéristiques cristallographiques des trois variétés de carbonate de calcium anhydre (BANNOUD, 1991).

Tableau 2 : Principales caractéristiques cristallographiques des trois variétés de carbonate de calcium anhydre.

	Calcite	Aragonite	Vatérite
Densité à 25°C	2.705	2.929	2.540
Dureté	3	3.5 à 4	3
Volume d'une mole en Å ³	60.75	56.10	61.20
Système cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique	Hexagonal
Nombre minimal de molécules pour former un germe	2	4	12
Paramètre de la maille : arêtes a, b, c en angströms ; angles α , β , γ en degrés et minutes	a= 6.36 $\alpha= 46^{\circ}06'$ $\beta= \gamma = 90^{\circ}$	a= 4.94 b= 7.94 c= 5.72 $\alpha= \beta= \gamma= 90^{\circ}$	a= 7.135 c= 16.98 $\alpha= \beta= 90^{\circ}$ $\gamma= 120^{\circ}$
Principaux faciès	-Sphérolithes + -Rhomboèdres -Rhomboèdres très allongés	-Aiguilles allongées à extinction parallèle à l'allongement -Macle pseudo-hexagonale	- Sphérolithes + ou - -lentilles -Groupement en corbeilles ou en fleurs -Etoiles à 6 branches
Valeurs des distances interatomiques en Å	C—O 1.28 Å Ca— C 3.206 Å	C—O 1.28 Å Ca— C 3.004 Å 3.717 Å	
Angle Ca— C— Ca	78°05'	63°50' 69°46'	
Produit de solubilité à 25 °C	10 ^{-8,34}	10 ^{-8,22}	

I.1.2. Les formes hydratées :

Avant 1990, les formes hydratées étaient beaucoup moins étudiées à cause de leur faible stabilité dans les conditions ordinaires. La plupart des travaux scientifiques tiennent compte que des formes anhydres (ROQUES (1990), BANNOUD (1991), TLILI (2002), KRAUSS (2009), GOPI et al. (2013)). En revanche, dans ces dernières années, ces formes ont attiré l'intérêt de beaucoup de chercheurs (NEUMANN et EPPLE (2007), DIECKMANN et al. (2010), RODRIGUEZ-BLANCO et al. (2012), ZHANG et al. (2012), NISHIYAMA et al. (2013), RODRIGUEZ-NAVARRO et al. (2015)).

I.1.2.1. Le carbonate de calcium amorphe :

Le carbonate de calcium amorphe (CCA) est la forme la moins stable de toutes les formes hydratées. On peut l'obtenir facilement par précipitation très rapide d'une solution de carbonate de calcium et il évolue rapidement vers la calcite (ROQUES, 1990). Sa recristallisation exothermique est observée par MACIEJEWSKI et RELLER (1989) dans une gamme de température de 560 à 590 K où il se transforme aussi en calcite bien cristallisé.

En 1989, BRECEVIC et NIELSEN ont pu le synthétiser et le caractériser par MEB, IR, DRX et analyse thermogravimétrique dès qu'il se forme par la méthode de double décomposition à de fortes sursaturations. Le MEB montre que la substance est composée de particules sphériques de diamètres compris entre 50 et 400 nm et est apparue amorphe par RX et IR. L'analyse thermogravimétrique montre que le carbonate de calcium amorphe contient moins d'une molécule d'eau par molécule de CaCO_3 dont environ 1/3 est libérée au voisinage de 200 °C.

Le produit de solubilité dans les solutions aqueuses a été déterminé dans un interval compris entre 10 et 55 °C.

$$\log K_{\text{CCA}} = -6,1987 - 0,005336T - 0,0001096T^2 \quad \text{Eq 4}$$

En 2008, RODRIGUEZ-BLANCO et ses collaborateurs ont proposé un protocole simple qui donne des résultats reproductibles pour obtenir un CCA pur et stable (<3 jours) à partir d'une solution aqueuse à basse température. Le substrat synthétisé est constitué de particules sphériques relativement lisses, qui ont un DRX et Raman sans pics intenses ou bandes tranchantes.

Les expériences de RODRIGUEZ-BLANCO et al. (2012) ont affirmé que le pH et le Mg^{2+} ont un effet significatif sur les voies et les mécanismes de la transformation de l'amorphe en CaCO_3 cristallin. Un pH de départ neutre ou une présence des Mg^{2+} en solution conduisent le système vers

une cristallisation directe vers la calcite. A l'inverse, un départ à pH élevé favorise la formation de l'intermédiaire métastable, la vatérite, conduisant le système vers la calcite par une étape de dissolution-recristallisation secondaire. La présence des Mg^{2+} augmente la stabilité du CCA et inhibe la cristallisation de la vatérite, favorisant la transformation directe du CCA en calcite.

L'étude la plus récente de RODRIGUEZ-NAVARRO et al. (2015) a montré que la formation et l'agrégation des nanoparticules de l'amorphe à la surface des coquilles d'œuf soutiennent la minéralisation rapide de la coquille et peuvent la développer. Ces nanoparticules se transforment directement en des cristaux de calcite sans l'apparition d'une phase intermédiaire et se cristallisent progressivement tout en conservant une nanostructure granulaire. Par contre, l'étude de RODRIGUEZ-BLANCO et al. (2011) a montré que le processus de cristallisation se déroule en deux étapes : pour la première étape, les particules du CCA se déshydratent rapidement et se cristallisent pour former des particules individuelles de la vatérite. Après cela, la vatérite se transforme en calcite par un mécanisme de dissolution et reprécipitation. La seconde étape de la réaction est d'environ 10 fois plus lente que la première.

ZHANG et al. (2012) ont étudié la transformation de l'amorphe en présence des ions magnésium. Ils ont signalé que ces particules se dissolvent en premier lieu et après se transforment en nanocristaux monohydrocalcites. Ces nanocristaux se rassemblent et forment des broches qui fusionnent en continu et se développent pour finalement former un aragonite. Cette constatation peut avoir une grande importance dans la compréhension de la formation d'aragonite dans les océans. Donc, il est devenu clair que le CCA se transforme en calcite, vatérite, ou aragonite, selon les conditions.

I.1.2.2. Le carbonate de calcium hexahydraté :

Le carbonate de calcium hexahydraté ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$) est une phase métastable qui se forme normalement dans un environnement froid et/ou sous haute pression (MARLAND, 1975). Il cristallise dans le système monoclinique (ELFIL, 1999).

La présence de ce minéral dans la nature et sa désignation comme un nouveau minéral a été établie en 1963 par PAULY qu'il l'a découverte dans les eaux froides de Fjord Ika d'où vient son nom ikaite (PAULY, 1963). Et plus tard dans les sédiments du détroit de Bransfield à 1950 mètres de profondeur et sous zéro degré de température (SUESS et al. 1982). Récemment, DIECKMANN et al. (2010) l'ont découverte dans l'océan arctique, qui en même temps, était la première preuve directe de sa précipitation dans l'océan arctique naturel.

Le carbonate de calcium hexahydraté précipite aisément par rapport à la calcite en raison du fait que la vitesse de cristallisation des formes anhydres est en partie limitée à la vitesse de déshydratation des ions réactifs (BISCHOFF et al. 1993).

SHAIKH (1990) a constaté que la déshydratation de l'ikaite à température ambiante conduit à la formation de vatérite et de calcite. Les RX ont montré que la vatérite est la forme prédominante par rapport à la calcite qui se forme avec une très faible proportion. Cette différence de proportion est due à la présence de l'hexamétaphosphate de sodium ajouté aux solutions originales pour bloquer la cristallisation de la calcite comme une condition indispensable pour la formation de l'ikaite.

Bien que, la présence des orthophosphates inhibe ou bloque la formation des formes anhydres qui sont les formes les plus stables, ils ne réagissent pas avec l'ikaite (BISCHOFF et al. 1993). BROOKS et al. (1950) ont remarqué l'apparition du carbonate de calcium hexahydraté par addition de 25 mg.L⁻¹ d'hexamétaphosphate de sodium lors du mélange de solutions de carbonate de sodium et de chlorure de calcium à 21°C. En plus, contrairement à la calcite, l'aragonite et la vatérite, qui deviennent moins solubles lorsque la température augmente, la solubilité de l'ikaite augmente avec la température (BISCHOFF et al. 1993).

BISCHOFF et al. (1993) ont déterminé le produit de solubilité de l'ikaite entre 0 °C et 25 °C :

$$\log K_{\text{ikaite}} = 0,15981 - 2011,1/T \quad \text{Eq 5}$$

I.1.2.3. Le carbonate de calcium monohydraté :

Le carbonate de calcium monohydraté (CCM) a été observé pour la première fois en 1930 au cours de la déshydratation de l'ikaite par KRAUSS et SCHRIEVER (1930), ensuite il a été synthétisé et caractérisé par certains chercheurs: BROOKS et al. (1950), NEUMANN et EPPLE (2007), NISHIYAMA et al. (2013), RODRIGUEZ-BLANCO et al. (2014). Sa synthèse a été faite avec succès, soit à partir d'une eau de mer artificielle (DUEDELL et BUCKLEY, 1971), soit à partir d'une solution mixte de chlorure de calcium et chlorure de magnésium (MUNEMOTO et FUKUSHI, 2008) où l'ion Mg²⁺ joue un rôle prépondérant pour la précipitation sélective du CCM dans la solution mère.

Géologiquement, il apparaît surtout comme un constituant principal des sédiments dans les lacs salés (SWAINSON, 2008). Il a été récupéré à partir des sédiments profonds du deuxième plus grand lac d'eau douce, Hovsgol, en Mongolie (SOLOTCHINA et al. 2009). Il a également été trouvé dans les roches en Australie (TAYLOR, 1975) et dans les grottes calcaires (FISCHBECK et MULLER, 1971).

La présence d'inhibiteurs, tels que Mg²⁺ et polyphosphates, favorisent la production de CCM par rapport à celle du carbonate de calcium anhydre (HULL et TURNBULL, 1973). Il a été observé que la présence des polyphosphates, joue un rôle important dans la stabilisation du monohydrate (BROOKS et al. 1950).

D'après KRALJ et BRECEVIC (1995), le monohydrate a une structure hexagonale. Il cristallise sous forme de cristaux sphériques bien définis ayant un diamètre compris entre 15 et 30 μm . Son produit de solubilité a été déterminé dans le domaine allant de 15 à 50 $^{\circ}\text{C}$.

$$\log K_{\text{CCM}} = -7,05 - 0,000159T^2 \quad \text{Eq 6}$$

I.2. Solubilité dans l'eau :

Le carbonate de calcium est très insoluble dans l'eau exempte de dioxyde de carbone. D'après GHIZELLAOUI (2006), sa solubilité augmente en présence de CO_2 selon la réaction (R1):



L'élévation de la température entraîne le dégagement du dioxyde de carbone dissous qui provoque une diminution de la solubilité de CaCO_3 , il en résulte la précipitation du tartre (KAZMIERCZAK et al. (1982), ROSSET et al. (1997)).

Le Tableau (3) donne les valeurs de la solubilité des deux variétés cristallines : calcite et aragonite à deux différentes valeurs de température (ROQUES, 1990). Selon ces données, nous remarquons que la calcite est moins soluble que l'aragonite.

Tableau 3 : Solubilité dans l'eau pure des deux variétés cristallines (calcite et aragonite).

	Solubilité (mg/L) à 25 $^{\circ}\text{C}$	Solubilité (mg/L) à 50 $^{\circ}\text{C}$
Calcite	14.33	15.04
Aragonite	15.28	16.17

L'ensemble des valeurs de pK_s à 25 $^{\circ}\text{C}$ est regroupé par GAL et al. (1999) dans le Tableau (4). Il apparaît que les formes cristallines hydratées du carbonate de calcium sont plus solubles que les variétés anhydres. La précipitation des formes hydratées n'est donc possible que pour des degrés de sursaturation élevés.

Tableau 4 : Solubilité des formes solides de carbonate de calcium à 25 °C.

	Calcite	Aragonite	Vatérite	CaCO ₃ .H ₂ O	CaCO ₃ .6H ₂ O	CaCO ₃ amorphe
pK _s	8.48	8.35	7.91	7.33	6.62	6.40

I.3. Les équilibres chimiques dans les eaux :

Les eaux naturelles contiennent en solution de nombreuses espèces chimiques à des concentrations très différentes, du fait de leur cheminement dans le sol et en contact de l'atmosphère. On peut les classer en deux groupes selon LEGRAND et al. (1981) :

- Les éléments fondamentaux :

H₂CO₃ (CO₂ libre), HCO₃⁻, CO₃²⁻, H⁺, OH⁻, Ca²⁺, qui participent aux équilibres carboniques et calcocarbonique.

- Les éléments caractéristiques :

Mg²⁺, Na⁺, K⁺ pour les cations et SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ pour les anions. Aucun de ces ions n'intervient dans les équilibres précédents si ce n'est par leur action sur la force ionique de la solution. Ils peuvent se trouver ou non dans l'eau à laquelle ils confèrent son caractère particulier. Le système CO₂/H₂O/CaCO₃ est un système polyphasique, d'où vient sa complexité. Il fait intervenir trois phases (ELFIL (2005), GIROU (1970) in BANNOUD (1991)) :

- Une phase gazeuse où se déroule le transfert du dioxyde de carbone entre l'air et l'eau.
- Une phase liquide où se déroulent tous les équilibres chimiques homogènes et hétérogènes entre les espèces carbonatées.
- Une phase solide où il va y avoir la germination puis la croissance du précipité de carbonate de calcium.

En 1994, DEDIEU et ses collaborateurs ont proposé un schéma qui récapitule tous les échanges de matière pour les trois phases Figure (5).

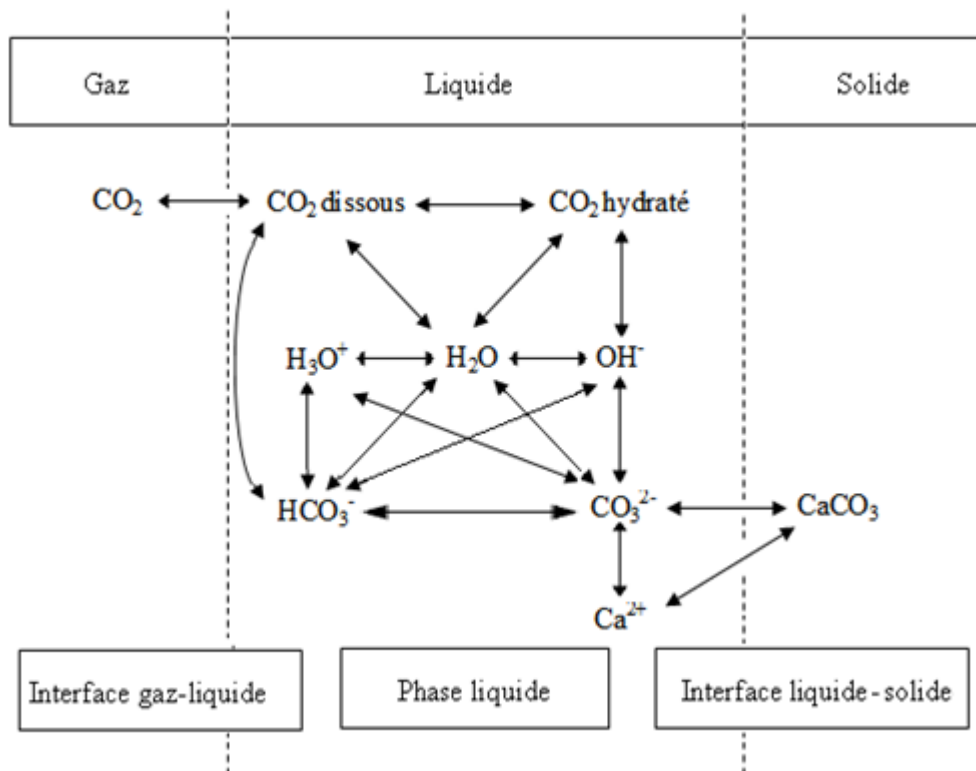
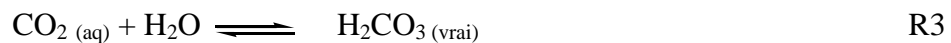


Figure 5 : Représentation schématique des échanges de matière avec interfaces et des réactions en phase liquide (d'après DEDIEU et al. (1994)).

I.3.1. Solubilité du gaz carbonique dans l'eau :

Selon BANNOUD (1991), le transfert de gaz carbonique entre l'air et l'eau se fait au niveau de l'interface gaz-liquide. Les réactions dans le système CO₂-H₂O sont basées sur les deux équilibres :



la pression partielle du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère et la concentration du dioxyde de carbone présent en solution aqueuse sont reliées par la loi de Henry :

$$[\text{CO}_2] = \text{H} \cdot \text{P}_{\text{CO}_2} \quad \text{Eq 7}$$

avec $H = 0,0345 \text{ mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

I.3.2. Dissociation de l'acide carbonique et de l'eau :

L'acide carbonique H_2CO_3 est un diacide faible qui s'ionise partiellement dans l'eau en ions HCO_3^- et CO_3^{2-} selon les réactions d'équilibres suivantes :



et



Ces équilibres obéissent aux lois de la thermodynamique, et sont définis par les constantes d'équilibre thermodynamiques K_1 et K_2 :

$$K_1 = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} \quad \text{Eq8}$$

$$K_2 = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} \quad \text{Eq9}$$

On exprime souvent la constante de dissociation de H_2CO_3 directement par rapport à CO_2 . Dans ces expressions les parenthèses représentent l'activité des différentes espèces en solution réelle.

Selon PLUMMER et BUSENBERG (1982), leurs expressions en fonction de la température sont :

$$\log K_1 = -356.3094 - 0.06091964T + 21834.37/T + 126.8339 \log T - 1684915/T^2 \quad \text{Eq 10}$$

$$\log K_2 = -107.8871 - 0.03252849 T + 5151.79/T + 38.92561 \log T - 563713.9/T^2 \quad \text{Eq 11}$$

Ces formules peuvent être utilisées jusqu'à $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Citons également l'équilibre de dissociation de l'eau qui est distingué par son K_E . Il traduit directement la mesure du pH :



$$K_E = (\text{H}_3\text{O}^+) (\text{OH}^-) \quad \text{Eq 12}$$

L'activité est le produit de la concentration et du coefficient d'activité γ . On a pour l'ion H_3O^+ :

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{Eq 13}$$

avec $[\text{H}_3\text{O}^+]$ la concentration molaire de H_3O^+ .

On définit les constantes apparentes K' comme étant le rapport des concentrations à l'équilibre. Ces dernières sont reliées aux constantes thermodynamiques par :

$$K_1 = \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}]}{\gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]} = K_1' \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad \text{Eq 14}$$

Les constantes apparentes K' dépendent de la pression, de la température et de la force ionique. Pratiquement, on les utilise car elles sont plus accessibles à l'expérience. La détermination des constantes thermodynamiques d'équilibre nécessite en effet une extrapolation à force ionique nulle. Mais les constantes apparentes ne sont valables qu'à une force ionique donnée. Les coefficients d'activité rendent compte des interactions ioniques dans les solutions. Le coefficient d'activité ionique moyen d'un électrolyte est une fonction de la force ionique qui s'exprime, dans le cas de solutions suffisamment diluées, par la relation de DEBYE-HUCKEL :

$$\log \gamma = \frac{-AZ^2 \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} \quad \text{Eq 15}$$

Avec :

A et B sont des constantes fonction de la température et de la constante diélectrique de l'eau.

Z : La charge de l'ion.

a : Le rayon de l'ion solvaté.

I : La force ionique de la solution; celle-ci est donnée par la relation :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} c_i Z_i^2 \quad \text{Eq 16}$$

Pour une température donnée, LEDION et al. (1980) ont postulé que pour chercher les conditions d'équilibre d'une eau, il faut connaître sa composition chimique, pour calculer, en fonction de la force ionique, les coefficients d'activité des divers ions. La résolution de ce système exige un long calcul.

I.3.3. Diagramme de répartition des espèces carboniques :

Les espèces carboniques ont des propriétés acido-basiques et le diagramme de répartition de ces différentes espèces en fonction du pH est donné par la Figure (6).

Partant du bilan en espèces carboniques qui s'écrit (Eq 17), compte tenu des équilibres précédents (R4) et (R5) :

$$[\text{CO}_2]_{\text{T}} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad \text{Eq 17}$$

et des constantes apparentes relatives à ces équilibres valables à force ionique et à température données. La répartition des espèces sous les trois formes est donnée par :

$$\% [\text{CO}_2] = \frac{100}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_1} + 10^{2\text{pH}-\text{p}K_1-\text{p}K_2}} \quad \text{Eq 18}$$

$$\% [\text{HCO}_3^-] = \frac{100 \cdot 10^{\text{pH}-\text{p}K_1}}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_1} + 10^{2\text{pH}-\text{p}K_1-\text{p}K_2}} \quad \text{Eq 19}$$

$$\% [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{100 \cdot 10^{2\text{pH}-\text{p}K_1-\text{p}K_2}}{1 + 10^{\text{pH}-\text{p}K_1} + 10^{2\text{pH}-\text{p}K_1-\text{p}K_2}} \quad \text{Eq 20}$$

D'après le diagramme de répartition des espèces du carbone minéral, Figure (6), on observe que lorsque le pH augmente, il y a transition des formes protonées (acide carbonique) vers les formes déprotonées (hydrogénocarbonate, carbonate) et par conséquent, consommation du CO_2 dissous présent dans le milieu.

La diminution de CO_2 entraîne une augmentation de pH et donc un déplacement de l'équilibre en faveur des carbonates. Par contre, son addition dans les eaux de mer par transfert atmosphérique, respiration ou par oxydation de la matière organique, transforme les carbonates en bicarbonates et provoque une diminution de pH (BÉGOVIC, 2001).

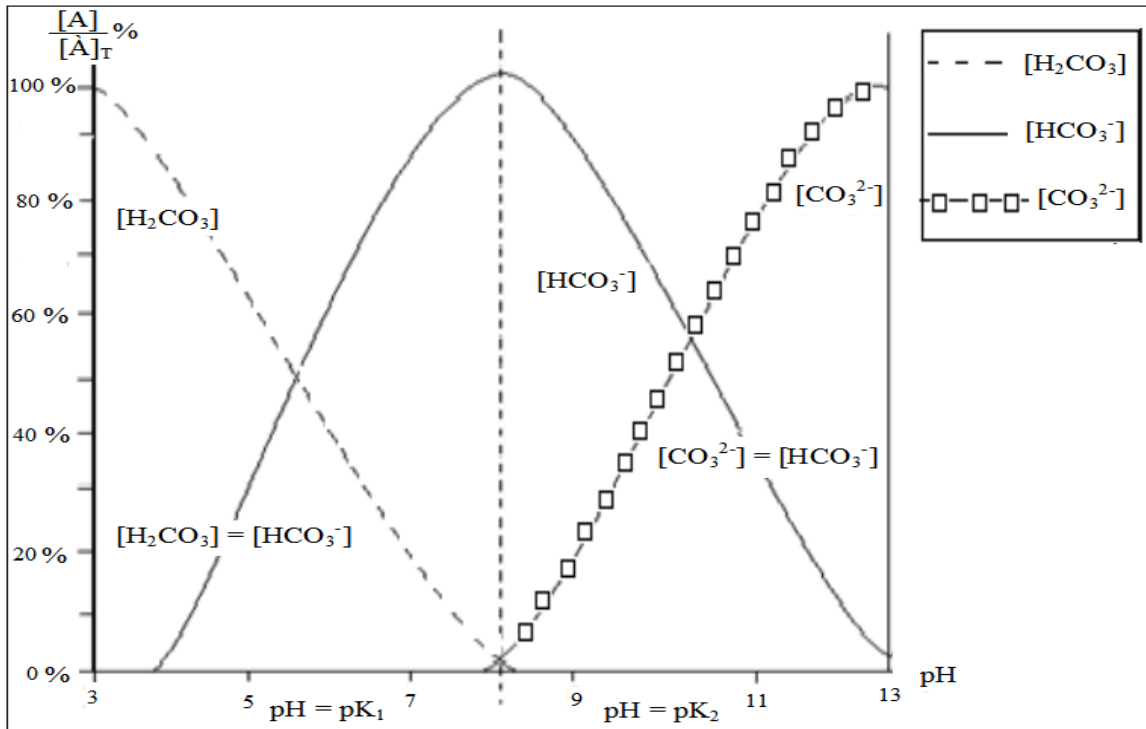


Figure 6 : Diagramme de répartition des espèces du carbone minéral en fonction du pH. Courbe $[A]/[A]_T \% = f(pH)$ à 18°C, force ionique 0,0011 (BANNOUD, 1991).

Tableau 5 : Eléments prépondérants et négligeables du système calcocarbonique dans une eau naturelle en fonction du pH (GHIZELLAOUI, 2006).

Zone	pH à 20 °C et dilution infinie	Eléments prépondérants	Eléments négligeables
Zone I pH < pK ₁ pH = pK ₁	6.4	H ₂ CO ₃ [H ₂ CO ₃] = [HCO ₃ ⁻]	CO ₃ ²⁻
Zone II pK ₁ < pH < $\frac{pK_1 + pK_2}{2}$ pH = $\frac{pK_1 + pK_2}{2}$	8.3	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻ [H ₂ CO ₃] = [CO ₃ ²⁻]
Zone III $\frac{pK_1 + pK_2}{2} < pH < pK_2$ pH = pK ₂	10.2	HCO ₃ ⁻ [HCO ₃ ⁻] = [CO ₃ ²⁻]	H ₂ CO ₃
Zone IV pH = pK ₂		CO ₃ ²⁻	H ₂ CO ₃

I.3.4. Equilibre en phase hétérogène :

Selon BANNOUD (1991), les ions Ca²⁺ forment avec les ions carbonate deux complexes, l'un soluble (CaHCO₃⁺) et l'autre insoluble, de carbonate de calcium:



$$\text{avec } K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Eq 21}$$

Etant donnée, les propriétés basiques des ions carbonate, l'équilibre de précipitation à température, force ionique et pression en gaz carbonique données, dépend du pH ; on peut définir un produit de solubilité conditionnel K_s'' tel que :

$$K_s'' = [Ca]_T [CO_2]_T \quad \text{Eq 22}$$

Dans lequel $[CO_2]_T$ correspond à la somme des espèces carboniques non liées au calcium et $[Ca]_T$ à la somme des espèces solubles du calcium.

Nous présentons par la Figure (7) les variations du logarithme du produit de solubilité conditionnel du carbonate de calcium K_s'' en fonction du pH et par la Figure (8), celles de la concentration en calcium libre et soluble.

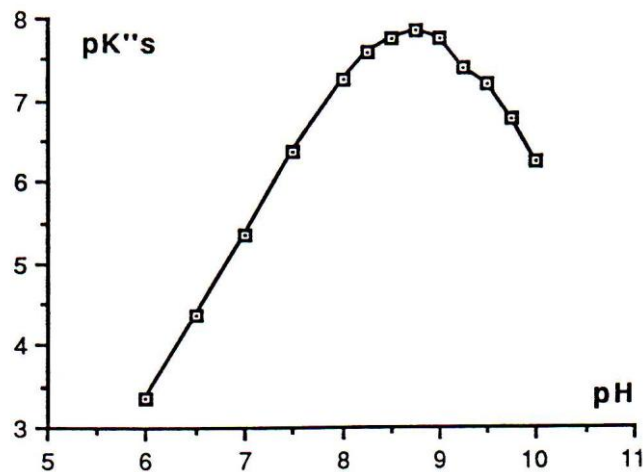


Figure 7 : Variation du cologarithme du produit de solubilité conditionnel du carbonate de calcium en fonction du pH. Courbe $pK_s'' = f(\text{pH})$.

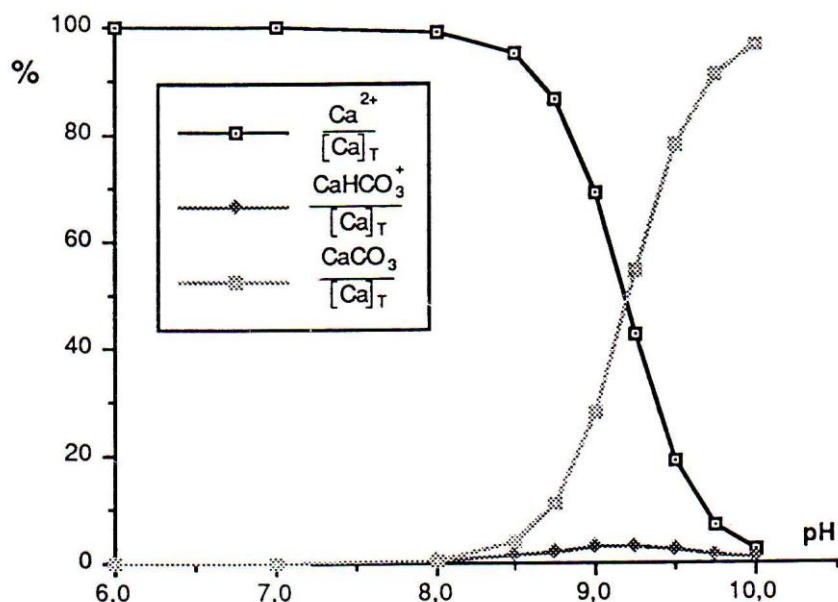


Figure 8 : Diagramme de répartition des différentes espèces solubles du calcium en fonction du pH. Courbe $[\text{Ca}]/[\text{Ca}]_T = f(\text{pH})$ ($[\text{Ca}]_T$ somme des concentrations des espèces solubles du calcium).

I.4. Titre hydrotimétrique (TH) et titre alcalimétrique complet (TAC) :

I.4.1. Titre hydrotimétrique :

La dureté est un indicateur de la minéralisation de l'eau. Elle totalise les ions calcium et magnésium et s'exprime par son titre hydrotimétrique ou (TH). Un degré français correspond à 10 mg.L^{-1} de carbonate de calcium dissous ou 4 mg.L^{-1} d'ions Ca^{2+} . La détermination du TH se fait par titrage complexométrique par l'EDTA (acide éthylènediamine tétracétique).

La dureté totale se décompose en deux parties:

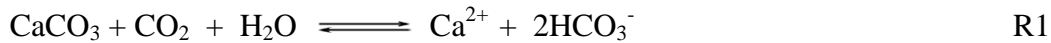
- Dureté permanente: elle est liée à la présence simultanée d'ions calcium, magnésium, chlorures et sulfates.

- Dureté temporaire: elle correspond à la présence simultanée d'ions calcium et magnésium susceptibles de précipiter sous forme de carbonate après décomposition à chaud des bicarbonates de calcium et de magnésium.

D'après GHIZELLAOUI (2006), pour le TH : $1^\circ\text{F} = 0.1 \text{ mmol/L} = 10 \text{ mg/L CaCO}_3$.

I.4.2. Titre alcalimétrique complet :

L'alcalinité est une propriété importante des eaux naturelles, elle dépend des sols et des sous-sols où l'eau a circulé. Ainsi, les eaux des régions calcaires sont alcalines (R1) contrairement à celles des régions granitiques:



Le titre alcalimétrique simple (TA) représente les carbonates et les bases fortes présentes dans l'eau. Il est défini par :

$$\text{TA} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \text{Eq 23}$$

Le titre alcalimétrique complet (TAC) représente la dureté carbonatée de l'eau (bases et sels d'acides faibles). Il est défini par :

$$\text{TAC} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \text{Eq 24}$$

D'après GHIZELLAOUI (2006), pour le TAC : $1 \text{ }^\circ\text{F} = 2.10^{-4} \text{ mol/L} = 12.2 \text{ mg/L de HCO}_3^-$.

I.5. Diagramme de LEGRAND et POIRIER :

Dés le début du 20^{ème} siècle, plusieurs résolutions graphiques basées sur des études thermodynamiques ont été proposées, HOOVER et LANGELIER (1938), LANGELIER (1946), LEGRAND et al. (1981).

La représentation de LEGRAND et POIRIER est une méthode graphique reposant sur l'équilibre calcocarbonique d'une eau et intégrant dans ses calculs tous les paramètres physico-chimiques, fondamentaux et caractéristiques. Ce modèle est le seul modèle qui ne sacrifie pas l'exactitude à la simplicité parce qu'il tient compte de la force ionique et la nature des ions présents dans l'eau (LEDION et al. 1980). Les autres modèles apportent des simplifications dans leur mode de calcul. En fait, ils négligent de nombreux paramètres d'où vient leur imprécision.

I.5.1. Principe de la représentation graphique :

Les concentrations des éléments caractéristiques et fondamentaux apparaissent dans les trois relations qui régissent les équilibres de dissociation du CO₂ libre, de l'ion hydrogénocarbonate et de l'eau (R4), (R5), (R6) et la relation de neutralité électrique (STARK, 1997). A une température donnée, des eaux ayant les mêmes éléments caractéristiques à la même concentration ne diffèrent que par la concentration des six éléments fondamentaux (WALHA, 1999). D'après GHIZELLAOUI (2006), afin de représenter la variation d'une eau par la variation des

concentrations des éléments fondamentaux, LEGRAND et POIRIER (1976), LEGRAND et LEROY (1995) ont adopté un système à deux axes :

➤ l'axe des ordonnées : Carbone minéral total (CMT) = $CO_{2\text{ Total}}$

$$[CO_{2\text{ Total}}] = [CO_2\text{ libre}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad \text{Eq 17}$$

➤ l'axe des abscisses: $[Ca^{2+}]$

Si on définit par :

$$P = 2[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] + \dots \quad \text{Eq 25}$$

$$N = 2[SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [NO_3^-] + \dots \quad \text{Eq 26}$$

La relation de neutralité électrique appliquée à toute eau s'écrit ainsi :

$$2 [Ca^{2+}] + [H_3O^+] + P = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + N \quad \text{Eq 27}$$

Les deux relations ci-après sont applicables à l'eau considérée :

$$CMT = 0$$

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

$$\text{La relation de neutralité électrique devient alors : } 2[Ca^{2+}] + P = N \quad \text{Eq 28}$$

$$\text{Soit: } [Ca^{2+}] = (N-P)/2, \text{ et on pose : } \lambda = (N-P)/2$$

L'équation 27 devient :

$$2 ([Ca^{2+}] - \lambda) + [H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad \text{Eq 29}$$

Pour obtenir la deuxième forme condensée, il convient de faire apparaître le $CO_{2\text{ Total}}$.

$$CO_{2\text{ Total}} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad \text{Eq 17}$$

En ajoutant $[H_2CO_3] - [CO_3^{2-}]$ aux deux membres de l'équation 27 le $CO_{2\text{ Total}}$ s'exprime ainsi :

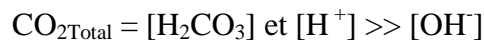
$$CO_{2\text{ Total}} = 2 ([Ca^{2+}] - \lambda) + [H_3O^+] + [H_2CO_3] - [CO_3^{2-}] - [OH^-] \quad \text{Eq 30}$$

LEGRAND et POIRIER ont divisé le $(CO_{2\text{ Total}}, Ca^{2+})$ en quatre régions délimitées par les trois droites caractéristiques suivantes :

- La droite SY d'équation $[\text{CO}_{2\text{Total}}] = \lambda$.
- La droite SX d'équation $[\text{CO}_{2\text{Total}}] = 2([\text{Ca}^{2+}] - \lambda)$ et de pente 2.
- La droite SZ d'équation $[\text{CO}_{2\text{Total}}] = [\text{Ca}^{2+}] - \lambda$ et de pente 1.

Région I :

Elle est située à gauche de la demi droite SY parallèle à l'axe des ordonnées. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :



Ces eaux ont un TA et un TAC nuls.

Région II :

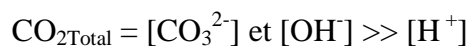
Elle est située entre la demi droite SX de pente 2 et la demi droite SY. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :



Ces eaux ont un TA nul et un TAC non nul.

Région III :

Elle est située à droite de la demi droite SX de pente 2. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :



Ces eaux ont un TA et un TAC non nuls.

Toutes les régions du diagramme de Legrand et Poirier sont reportées par la Figure (9).

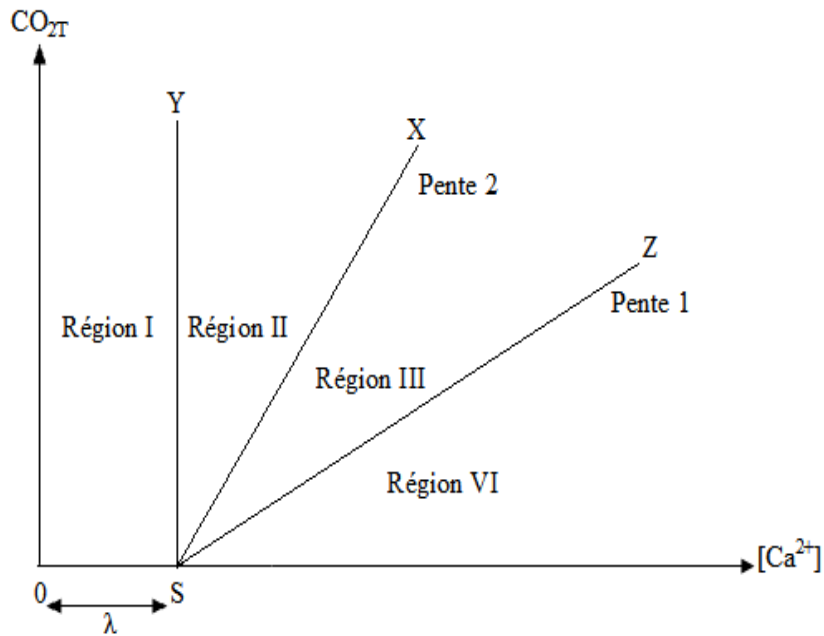


Figure 9 : Les régions du diagramme de LEGRAND-POIRIER.

I.5.2. Courbe d'équilibre calcocarbonique :

Selon GHIZELLAOUI (2006), la courbe d'équilibre calcocarbonique dont le système adopté $CO_{2Total} = f([Ca^{2+}])$ est tracée pour une eau vérifiant la relation suivante:

$$K_S = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \quad \text{Eq 21}$$

Cette courbe d'équilibre comprend une branche ascendante et une branche descendante. La première représente une fonction croissante de CO_{2Total} avec $[Ca^{2+}]$ qui se développe principalement au dessus de la droite SX. Tandis que la deuxième représente une fonction CO_{2Total} décroissante qui se confond rapidement avec l'axe des abscisses. La courbe d'équilibre délimite le plan en deux domaines comme le montre la Figure (10) :

- Le domaine A: c'est le domaine des eaux "agressives".
- Le domaine B: c'est le domaine des eaux "incrustantes".

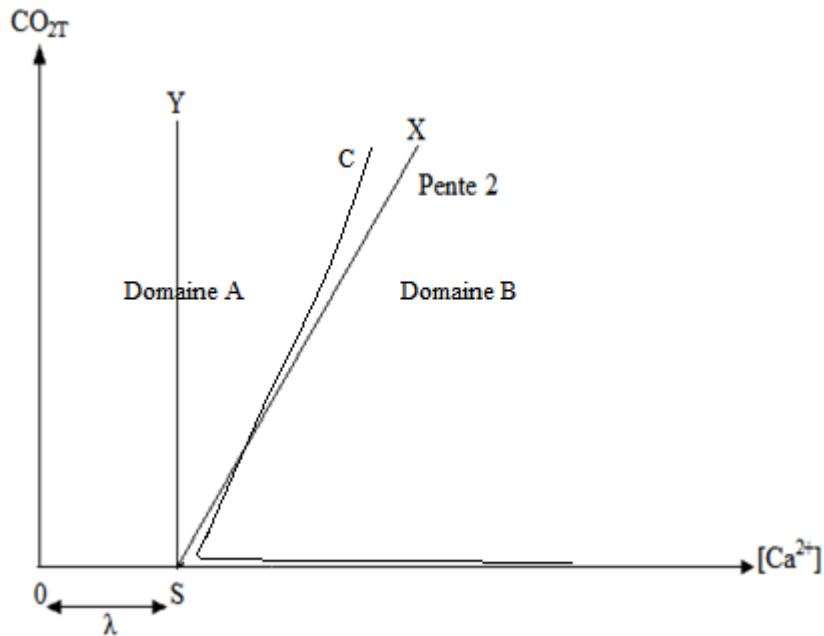


Figure 10 : Courbe d'équilibre calcocarbonique.

Pour chaque eau, la courbe d'équilibre est calculée et on place le point figuratif M de l'eau. D'après STARK (1997), trois cas peuvent se présenter:

- L'eau est à l'équilibre calcocarbonique si le point M est sur la courbe C. Cet eau se caractérise par : $[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = K_S$.
- L'eau est agressive si le point M est au-dessus de la courbe C. Cette eau se caractérise par : $[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] < K_S$.
- L'eau est calcifiante si le point M est en-dessous de la courbe C. Cette eau se caractérise par: $[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] > K_S$.

DUGNIOLLE (1994) voit que le modèle de LEGRAND et POIRIER tient compte d'avantage le domaine des eaux naturelles. Il offre la possibilité d'une représentation simple et claire des processus mis en œuvre parce qu'il repose sur une connaissance précise du bilan ionique de l'eau à une température donnée. Par contre, LEROY et al. (1995) voient qu'il ne permet pas de prévoir avec certitude l'évolution d'une eau dans un système donné parce qu'il ne permet pas d'expliquer notamment pourquoi il existe des eaux sursaturées stables ou pourquoi la précipitation apparaît dans certaines conditions uniquement sur les parois solides ou, dans d'autres cas, dans tout le volume d'eau, STARK (1997) est en accord avec LEROY et al. (1995). En effet, la caractérisation d'une eau par rapport à l'équilibre calcocarbonique implique la nécessité de connaître la variété cristalline formée. Or, cette connaissance n'est pas possible. Il convient alors de considérer l'aspect cinétique de la précipitation.

I.6. La cinétique de formation du précipité de carbonate de calcium :

A partir de considérations uniquement thermodynamiques, il est difficile de prévoir si une eau va être entartrante (KHALIL et al. 1992). Cependant, la seule connaissance des conditions d'équilibre ne permet pas d'expliquer le comportement réel de certaines eaux, en particulier les cinétiques d'incrustation. Donc, pour comprendre les mécanismes de l'entartrage, il faut faire une étude simultanée des divers facteurs conditionnant les dépôts de tartre (LEDION et al. 1980).

L'opération de cristallisation du carbonate de calcium peut être considérée en deux étapes essentielles:

- La germination (formation de nucleus).
- La croissance cristalline.

I.6.1. La germination:

La germination correspond à la formation d'une phase solide au sein d'une eau initialement exempte de cette phase. Ce processus commence par l'agglomération d'ions hydratés Ca^{2+} et CO_3^{2-} , puis ces paires d'ions vont se regrouper pour donner un germe colloïdal qui pourra grossir tout en ayant tendance à se déshydrater, de plus en plus, pour donner un cristal qui aura sa propre croissance (LEDION et al. 1999).

Dans cette étape, on ne peut pas appliquer la relation d'équilibre calcocarbonique donnée par la thermodynamique :

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Eq 21}$$

Cette relation n'a de sens que si la solution est mise en présence d'une phase solide de carbonate de calcium alors que cette étape suppose le contraire (HADFI, 2012).

D'après MULLIN (2001), la formation d'un cristal est un processus encore plus difficile à envisager car les germes formés doivent résister à la tendance à se redissoudre, et aussi ils doivent être orienté en un réseau fixe.

On parle de nucléation primaire quand l'apparition d'une phase solide stable se déroule au sein d'une solution qui en est initialement dépourvue (LEROY, 1994). 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, voir Figure (11).

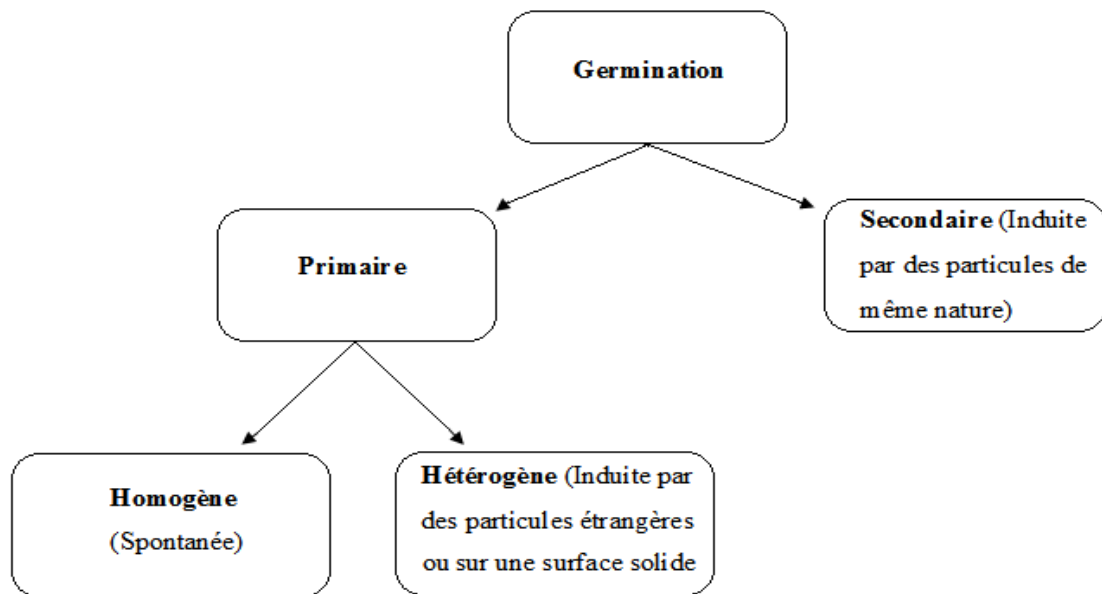


Figure 11 : Les différents types de germination.

I.6.1.1. La germination homogène :

Au cours de la nucléation primaire homogène, les cristaux apparaissent au sein de la solution sans contacts particuliers avec les parois ou toute autre particule solide. LEROY (1994) a révélé que cette précipitation peut se produire spontanément lorsque le taux de sursaturation atteint une valeur de l'ordre de 40 où la formation de germes devient très grande. Pour des valeurs inférieures à 10, elle reste très faible et même négligeable.

D'après MULLIN (2001), la germination homogène d'un noyau stable dans une solution n'est pas bien connue. Il est à noter que du point de vue expérimental, il est difficile d'atteindre la précipitation purement homogène, parce qu'il est impossible d'éviter complètement les impuretés présentes au sein de la solution ou des surfaces étrangères (parois du récipient) (ALIMI (2010), CHAO (2013)).

I.6.1.2. La germination hétérogène :

La nucléation primaire hétérogène consiste à former de nouveaux cristaux sur un support ou un substrat, qui peut être une paroi métallique ou non métallique, une impureté ou une particule étrangère. D'après CHAO (2013), Elle peut avoir lieu dans une eau métastable qui nécessite pas d'atteindre un seuil de sursaturation élevé. De ce fait, le niveau de sursaturation nécessaire pour qu'un germe se forme et se stabilise par germination hétérogène est plus faible que celui nécessaire à la germination homogène. Pour le même cas, la demande en énergie est moindre pour la formation

d'un germe par germination hétérogène que par germination homogène pour une même eau. D'une façon générale, une germination hétérogène est plus facile à réaliser donc, plus rapide qu'une germination homogène (TEGHIDET, 2012). Cette étape est primordiale pour le processus d'entartrage.

LEROY (1994) a étudié l'influence de divers composés minéraux en suspension dans l'eau sur la précipitation du carbonate de calcium. Il a pu montrer que la précipitation du tartre est accélérée par la présence de particules d'hydroxydes d'aluminium ou d'hydroxydes de fer dont la charge électrique dans les eaux naturelles est positive alors qu'elle est fortement ralentie par la présence de particules argileuses ou siliceuses dont la charge est négative.

I.6.1.3. La germination secondaire :

Selon ALIMI (2010), la germination secondaire peut se produire à de très faibles sursaturations, puisque, ce sont les cristaux déjà formés qui génèrent de nouveaux cristaux. Dans les suspensions à forte densité de cristaux, la germination secondaire est le mécanisme prédominant. Cette dernière peut se produire :

- lorsqu'il y a ensemencement: les cristaux introduits peuvent avoir des microcristaux collés à leur surface. Dans ce type de germination, l'affinité entre les cristaux du soluté formé et les cristaux de semence (surface solide) est totale. Ce qui correspond à une énergie libre de nucléation nulle (ELFIL, 2005).

- lorsqu'il y a rupture des cristaux au cours de l'agitation.

I.6.2. La croissance cristalline :

Les germes stables formés dans l'étape de la germination, subissent une croissance pour tendre vers des cristaux détectables (BEN AHMED, 2011). D'après LEROY (1994), la croissance cristalline apparaît dès que l'eau est thermodynamiquement calcifiante, c'est-à-dire dès que le taux de saturation dépasse l'unité. L'énergie de croissance apparaît donc très inférieure à l'énergie de germination.

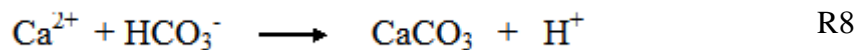
Plusieurs théories ont été avancées pour expliquer le phénomène de la croissance cristalline (MULLIN, 2001) :

- la théorie de l'énergie de surface de Gibbs qui postule que la forme prise par un cristal en croissance est celle pour laquelle l'énergie de surface est minimale. De nos jours, cette théorie ne suscite plus d'intérêt.

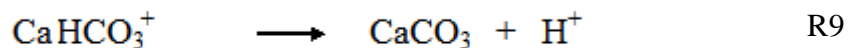
- la théorie de la diffusion : le soluté se dépose continuellement sur la surface du cristal en croissance à une vitesse proportionnelle à la différence de concentration existante entre le point de dépôt et le sein de la solution.

- la théorie de l'adsorption par couche proposée par VOLMER et WEBER (1939) cité par BEN AHMED (2011), postule que la croissance est un processus discontinu qui se déroule par adsorption de soluté jusqu'au recouvrement complet de la surface par une couche avant que ne s'amorce une couche suivante.

D'après LEROY (1994), l'étape de la croissance s'effectue par dépôt sur la surface d'ions calcium et d'ions bicarbonate ou de paires d'ions CaHCO_3^+ ensuite le proton est libéré lors de la déshydratation. Les deux réactions sont alors :



ou encore :



Ce qui explique notamment la charge positive prise par le carbonate de calcium lorsque l'eau est calcifiante, charge résultant de la présence d'un excès de protons à la surface du solide.

GOMEZ-MORALES et al. (1996) partagent cette constatation avec LEROY (1994). Ils notent que la cristallisation produit une accumulation locale progressive de protons à proximité de la surface du cristal, entraîne également une diminution du pH au sein de la solution.

I.7. Les paramètres influençant la précipitation du carbonate de calcium :

I.7.1. Effet de la température :

La température est un paramètre essentiel lors de la germination de CaCO_3 , elle permet de modifier, quasi-instantanément, les équilibres calcocarboniques (LEDION et al. 1999). Le changement de température modifie la valeur numérique des constantes d'équilibre (HADFI, 2012). Ce phénomène s'observe surtout dans les circuits de production et de distribution d'eau chaude (CRETAL, 1988).

Les résultats de KUMAR et al. (2010), indiquent que l'augmentation de la température exige une concentration plus élevée en inhibiteur pour éviter la formation du carbonate de calcium. Plus, on chauffe de l'eau plus la probabilité de la précipitation de CaCO_3 augmente. Par conséquent, l'eau, qui est non entartrante à une température donnée, peut entraîner la formation de tartre si la température devient suffisamment élevée. D'après ces résultats, on peut déduire qu'à haute température, l'inhibition efficace devient difficile et coûteuse.

ZAOUI et SEKKAL (2014) ont étudié les changements de structure, ainsi que le comportement thermodynamique de l'ikaite dans un domaine de températures compris entre 2 et 400 K. Leurs diagrammes de diffraction des RX montrent que la structure de l'ikaite se décompose progressivement au cours de la dilatation thermique de 2 à 200 K ou elle se transforme en vatérite. A 338 K, elle subit son dernier changement vers la calcite.

I.7.2. Effet de la sursaturation :

La sursaturation représente l'écart par rapport à l'équilibre. Selon BEN AHMED (2011), elle peut être atteinte soit par concentration de la solution à température constante, soit par augmentation de la température à concentration constante, soit par combinaison des deux.

L'apparition des cristaux ne pourrait être observée que lorsqu'un certain degré de sursaturation est atteint dans le système. En effet, l'obtention de l'état de sursaturation est essentielle dans l'opération de cristallisation (ELFIL (2005), TEGHIDET (2012)).

Pour calculer la sursaturation d'une solution, la formule la plus utilisée est définie comme étant le rapport entre le produit d'activité des ions formateurs du futur cristal et le produit de solubilité de la phase la plus stable thermodynamiquement :

$$\Omega = \frac{(Ca^{2+}) \cdot (CO_3^{2-})}{K_s} \quad \text{Eq 31}$$

K_s est le produit de solubilité de la calcite.

Afin d'étudier ce paramètre, TLILI (2002) a fait appel à la méthode de précipitation par double décomposition. Les cristaux de tartre formés sont analysés par Raman et MEB. Ces résultats montrent qu'à forte sursaturation, la calcite est la variété majoritaire tandis qu'à faible sursaturation, la calcite devient vatérite.

I.7.3. Effet des impuretés ou des additifs :

Les impuretés sont des substances étrangères au milieu réactionnel. Selon STARK (1997), une impureté peut avoir un effet inhibiteur ou un effet accélérateur sur la cristallisation ou être sans effet. D'après MULLIN (2001) la présence d'impuretés dans un système peut affecter très fortement le comportement de la nucléation.

Au niveau de la nucléation, ils peuvent modifier la solubilité ou la structure de la solution, former des complexes avec le soluté, ou bien s'adsorber sur les hétéronucléis. Leur présence offre des sites disponibles pour la croissance des cristaux (WILMS, 1992).

Au niveau de la croissance, en s'adsorbant sur les sites actifs, ils modifient le déroulement de la croissance, il va y avoir un simple changement de faciès cristallin s'ils ralentissent la croissance de certaines faces, ou bien ils bloquent totalement la croissance si toutes les faces sont concernées (adsorption irréversible d'une quantité importante d'impuretés).

En 1984, MEYER (1984) a étudié l'effet de 34 additifs (Hexametaphosphate, Adénosine diphosphate, Carbamylphosphate, Orthophosphate, β -glycérophosphate, Phenylphosphate, Adénosine monophosphate, Arsenate, Sulfate, Zn^{2+} , Ce^{3+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Be^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , tris-hydroxymethyl-aminomethane, Citrate, EDTA, Tricarballylate, Taurine) sur la vitesse de croissance de la calcite. Comme constatation principale, ces impuretés s'adsorbent sur les sites de croissance afin d'inhiber la formation de tartre.

De leur part, WADA et ses collaborateurs ont clarifié les effets de sept cations bivalents : Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} . Ils ont remarqué que la présence de ces impuretés cationiques dans le milieu réactionnel favorise la formation de l'aragonite, tandis que les ions Cd^{2+} n'ont aucun effet significatif. Par la suite, cette formation de l'aragonite sera bloquée car ces impuretés réduisent le taux de croissance du noyau d'aragonite par leur adsorption (WADA et al. 1995).

Dans le but de contribuer à améliorer la prévention de l'entartrage, des études concernant l'ensemencement sont faites. En 2001, ELFIL et ROQUES, ont provoqué une précipitation du carbonate de calcium dans les eaux géothermales par un ensemencement des particules aragonitiques de tartre récupéré sur le site. Ils ont remarqué que le déclenchement d'une précipitation immédiate sur les aiguilles de semence est obtenue avec des quantités minimales et de faibles granulométries, ce qui affirme une protection des parois de l'entartrage (ELFIL et ROQUES, 2001).

II. Les méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau :

Pour lutter contre l'entartrage, on fait appel à des procédés électrochimiques, chimiques ou physiques. Ces méthodes permettent d'évaluer la tendance d'une eau à former des dépôts de tartre incrustants et de déterminer l'efficacité d'un traitement antitartre.

II.1. Les méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques consistent à provoquer la précipitation du CaCO_3 sur une cathode par la réduction de l'oxygène dissous de l'eau. La cathode peut être une électrode fixe en acier (LEDION et al. 1985), une électrode tournante en platine (ROSSET et al.1993), ou une microbalance à quartz (ROSSET et al.1999).

II.1.1. La chronoampérométrie :

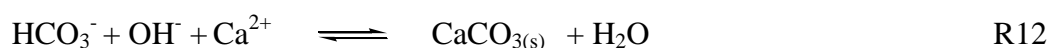
La chronoampérométrie est la première méthode utilisée dans l'analyse du processus de l'entartrage accéléré par voie électrochimique (LEDION et al. (1985), LEDION et LEROY (1994)). C'est une façon simple et rapide pour effectuer le suivi du blocage progressif des sites actifs de la surface de l'électrode par les cristaux isolants de carbonate de calcium.

II.1.1.1. Principe :

Elle consiste à mesurer l'intensité du courant en fonction du temps (LEDION et al. 1985). Il faut faire donc imposer à une électrode inattaquable un potentiel où l'oxygène dissous et l'eau sont réduits selon :

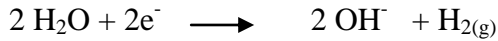


L'augmentation du pH à la surface de l'électrode entraîne la précipitation forcée du carbonate de calcium selon :



Le dépôt formé, isolant électriquement, crée une surtension pour la réduction de l'oxygène dissous et entraîne une diminution du courant d'électrolyse en fonction du temps (KHALIL et al. 1992). Plus l'eau est incrustante plus les cristaux de carbonate de calcium adhèrent à l'électrode en formant un dépôt compact.

ROSSET et al. (1997) déconseillent de porter l'électrode à un potentiel trop négatif où l'eau elle-même serait réduite selon cette réaction :



R11

Ce dégagement d'hydrogène perturberait le dépôt de carbonate de calcium, des particules de CaCO_3 peuvent même être décollées par les bulles d'hydrogène.

II.1.1.2. Le montage expérimental utilisé :

Le montage utilisé au niveau de la Figure (12) a été mis au point par LEDION et al. (1985) et utilisé à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers. Il est à mentionner que les conditions d'essai ont été améliorées par LEDION et LEROY (1994) en suivant les différentes étapes, dans le but d'avoir une bonne sensibilité et une bonne reproductibilité avec une électrode fixe et ce, pour s'affranchir des problèmes liés à l'utilisation d'une électrode tournante.

Selon LEROY et al. (1993), ALBERTY et al. (1995), ce test d'électrodéposition par ampérométrie est utilisable aussi pour comparer le pouvoir entartrant de plusieurs eaux.

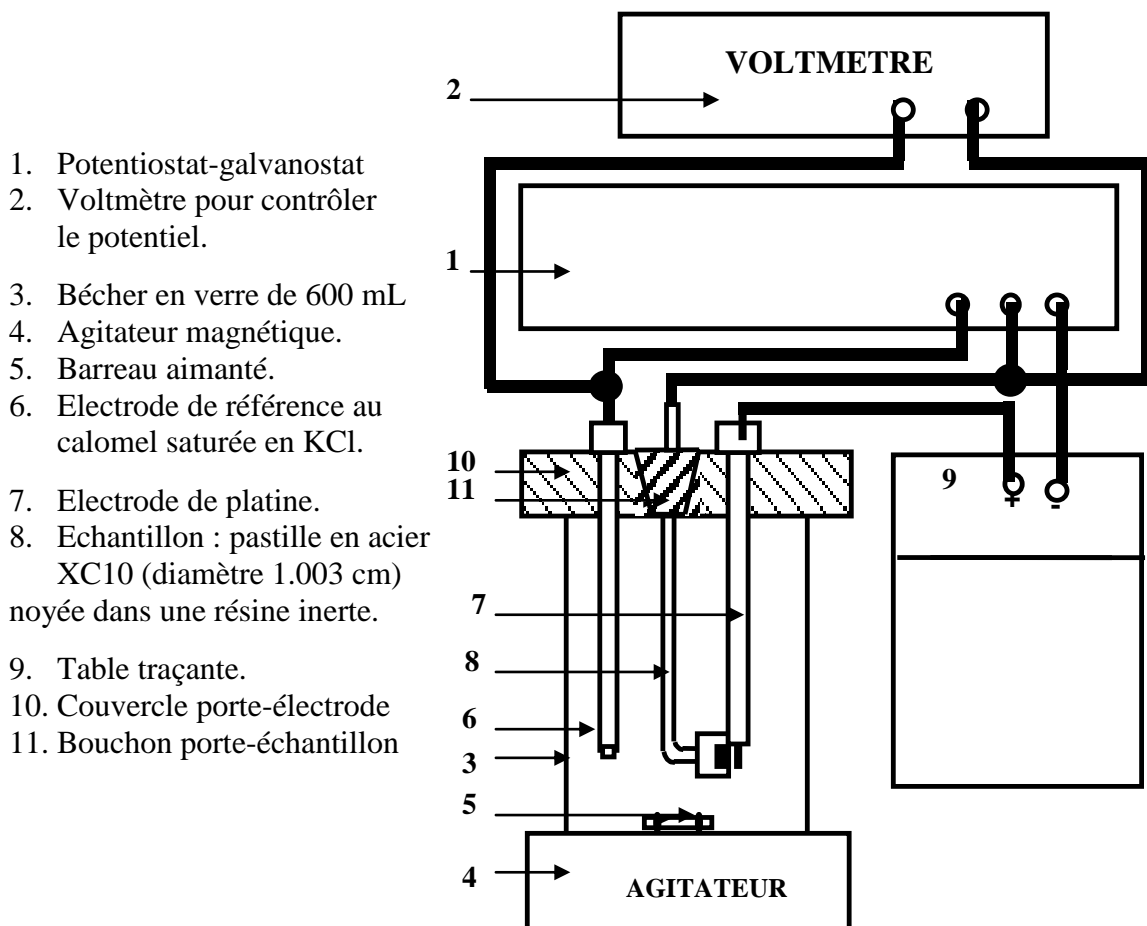


Figure 12 : Dispositif expérimental

II.1.1.3. Interprétation d'une courbe chronoampérométrique :

L'enregistrement de la variation du courant en fonction du temps donne une courbe décroissante dont la pente traduit la vitesse de recouvrement du métal et donc la vitesse de formation du tartre. La Figure (13) montre une telle courbe. LEDION et al. (1985) ont défini un temps d'entartrage t_E correspondant au temps donné par l'intersection de la tangente d'inflexion de la courbe d'entartrage accéléré et l'axe du temps. Ce temps représente le délai nécessaire au recouvrement total de l'électrode par le carbonate de calcium qui est un isolant électrique. Il permet d'apprécier le pouvoir entartrant et l'efficacité d'un traitement antitartre de l'eau. Plus le temps d'entartrage est court, plus l'eau est entartrante. Ce temps d'entartrage n'a pas une signification numérique absolue. Il dépend du montage expérimental, de la température, de la nature de l'électrode et de son prétraitement (polissage). Le dépôt de CaCO_3 formé est isolant et crée une surtension à la réduction de l'oxygène dissous. En effet, l'intensité du courant décroît en fonction du temps (ROSSET et al. 1997). Le courant résiduel I_{res} (au delà du temps d'entartrage) est en relation avec la texture du dépôt. Plus le tartre est compact, plus il est isolant et plus le courant résiduel est faible. Un traitement antitartre sera d'autant plus efficace que le temps d'entartrage de l'eau traitée sera supérieur à celui de l'eau non traitée.

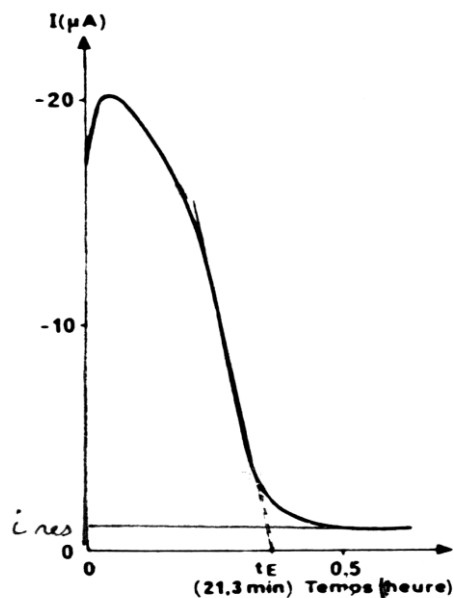


Figure 13 : Courbe chronoampérométrique obtenue avec une eau carboniquement pure.

II.1.1.4. Indice d'entartrage et indice d'efficacité :

L'indice d'entartrage est défini à partir de la courbe chronoampérométrique.

$$i = \frac{1000}{t_E \text{ (min)}} \quad (i \text{ est en } \text{min}^{-1}) \quad \text{Eq 32}$$

Il permet d'estimer le pouvoir d'entartrage d'une eau, plus la valeur de i est grande plus l'eau étudiée est entartrante.

Un critère de classification des eaux à partir de i a été proposé par LEDION et al. (1985).

Eau extrêmement entartrante :	$100 < i < 1000$
Eau très entartrante :	$15 < i < 100$
Eau moyennement entartrante :	$5 < i < 15$
Eau peu entartrante :	$0,5 < i < 5$

Mais la valeur de i étant dépendante des conditions opératoires (nature de l'électrode, vitesse de rotation, mode de polissage, température, etc.) ainsi que de l'opérateur (l'électrode est polie manuellement), la valeur numérique de cet indice n'a pas de signification absolue. En revanche, leurs valeurs relatives, pour différentes eaux, étudiées avec le même dispositif expérimental permettent de classer ces eaux du point de vue de leur caractère incrustant (ROSSET, 1992). Par exemple, la valeur de i permet de juger si un appareil antitartre a un effet ou non. CHOLET et LEDION (1988) donnent également une définition à l'indice d'efficacité I_E d'un traitement antitartre par la relation :

$$I_E = \frac{t_T - t_N}{(t_T + t_N) / 2} \times 100 \% \quad \text{Eq 33}$$

t_T = temps d'entartrage de l'eau traitée

t_N = temps d'entartrage de l'eau non traitée

si $I_E > 0$ le traitement antitartre est efficace.

si $I_E = 0$ il est nul.

si $I_E < 0$ l'eau est plus entartrante après le traitement qu'avant.

Toutefois, compte tenu de la reproductibilité des mesures, nous considérons qu'un indice d'efficacité, inférieur à 10% n'est pas significatif. Nous proposons donc :

$I_E > 10\%$ effet antitartre positif.

$-10\% < I_E < 10\%$ effet nul.

$I_E < -10\%$ effet antitartre négatif.

II.1.2. L'impédancemétrie :

D'après ROSSET (1993), DESLOUIS et al. (1997), DESLOUIS et al. (2000), l'impédancemétrie est une méthode d'étude des réactions électrochimiques, consiste à appliquer à la cellule un signal alternatif de faible amplitude et à étudier la façon dont le système y répond à l'état stationnaire. L'intensité qui en résulte, également alternative, est déphasée par rapport à la tension appliquée. En faisant varier la fréquence, on obtient, dans le plan complexe, une courbe dite diagramme d'impédance. Sa mesure permet d'apprécier globalement, l'importance, l'adhérence et la compacité des dépôts de carbonate de calcium.

L'impédancemétrie est une méthode plus complexe concernant l'interprétation des diagrammes d'impédance mais elle apporte des informations très complètes sur la texture des dépôts de tartre (ROSSET et al. 1997).

Le transfert de charge, c'est-à-dire la réaction qui se déroule à l'interface est un processus rapide qui sera sollicité par les hautes fréquences. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses (TEGHIDET (2012), KAROUI (2010)).

II.1.2.1. Principe :

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et suivre la réponse en courant pour différentes fréquences de signal perturbateur (TEGHIDET (2012), WALHA (1999), KETRANE (2010)).

Le potentiel imposé $E(t)$ au système s'exprime sous la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{Eq 34}$$

Avec, ΔE : est l'amplitude de la modulation surimposée.

ω : est la pulsation de la perturbation reliée à la fréquence (f) par la relation $\omega = 2\pi f$.

La réponse en courant sera sinusoïdale avec un déphasage (Φ) sous la forme :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \Phi) \quad \text{Eq 35}$$

L'impédance électrochimique (Z) est définie par :

$$Z = \frac{\Delta E(t)}{\Delta I(t)} = \frac{|\Delta E| \sin(\omega t)}{|\Delta I| \sin(\omega t + \Phi)} \quad \text{Eq 36}$$

Qui s'écrit encore :

$$Z = |Z| \times \exp(j\Phi) = |Z| \times (\cos \Phi + j \sin \Phi) \quad \text{Eq 37}$$

Où Φ est la différence de phase entre $\Delta E(t)$ et la réponse en courant $\Delta I(t)$.

Pour une fréquence donnée, l'impédance (Z) peut être représentée dans un plan complexe par un vecteur :

$$Z = Z_{re} + j Z_{im} \quad \text{Eq 38}$$

Les coordonnées cartésiennes, Z_{re} et Z_{im} sont respectivement la partie réelle et imaginaire de (Z).

Selon KAROUI (2010), les relations entre ces expressions sont les suivantes :

$$Z_{re} = |Z| \cos \Phi \quad \text{Eq 39}$$

$$Z_{im} = |Z| \sin \Phi \quad \text{Eq 40}$$

$$|Z| = [(Z_{re})^2 + (Z_{im})^2]^{1/2} \quad \text{Eq 41}$$

$$\Phi = \arctg(Z_{im}/Z_{re}) \quad \text{Eq 42}$$

II.1.2.2. Analyse théorique des spectres d'impédance :

Pour représenter les variations de l'impédance (Z) en fonction de la fréquence, il existe deux façons :

- Soit par la représentation de Bode qui permet d'évaluer le module d'impédance $|Z|$ et son déphasage (Φ) en fonction de la fréquence (f) en échelle logarithmique.
- Soit par la représentation de Nyquist où l'opposé de la composante imaginaire ($-Z_{im}$) de l'impédance est représentée en fonction de la composante réelle (Z_{re}) pour chaque fréquence d'excitation (f). Ce modèle est le plus utilisé.

L'impédance d'un système électrochimique est commodément représentée dans un plan au moyen de la notation complexe adoptée pour les vecteurs tournants. L'axe des abscisses est l'axe des réels, l'axe des ordonnées est l'axe imaginaire. On qualifie les deux composantes de l'impédance de «réelle» Z_{re} et d'«imaginaire» Z_{im} (mais toutes les deux ont une existence physique). L'impédance complexe est mesurée en fonction de la fréquence.

a - Cas d'une cinétique d'activation pure :

Si on est dans le cas d'une cinétique d'activation pure sans phénomène de transport de masse, l'impédance faradique (Z_f) correspond à la résistance de transfert de charge (R_t) uniquement. On peut écrire donc :

$$Z_f = R_t$$

La fréquence à laquelle correspond le sommet du demi-cercle a pour valeur $f = 1/2\pi R_t C_d$. Le diagramme d'impédance et son circuit équivalent à cette interface en représentation de Nyquist sont représentés respectivement par la Figure (14).

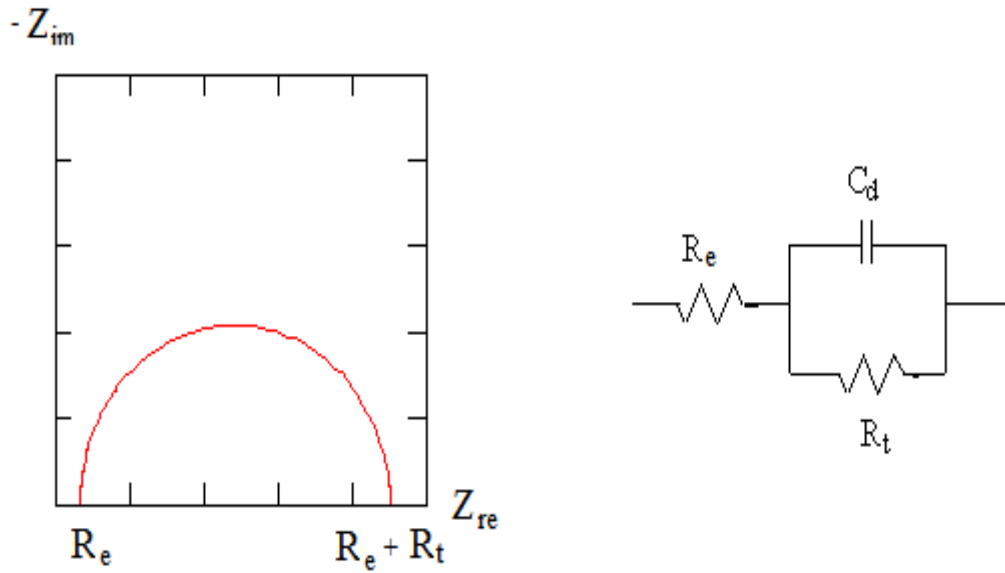


Figure 14 : Diagramme de Nyquist et son circuit électrique dans le cas d'une activation pure (Circuit équivalent de RANDLES).

Le Tableau (6) donne les formules qui décrivent l'impédance des éléments d'un circuit dans les combinaisons parallèles et en série.

Tableau 6 : Les formules d'éléments électriques communs.

Composant	Impédance
Résistance	$Z = R$
Inducteur	$Z = j \omega L$
Condensateur	$Z = 1 / j \omega C$

Pour les éléments d'impédance linéaire en série, l'impédance équivalente est calculée selon :

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad \text{Eq 43}$$

Pour les éléments d'impédance linéaire en parallèle, l'impédance équivalente est calculée selon :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} \quad \text{Eq 44}$$

Pour ce cas nous avons :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_t} + j \omega C_d$$

$$Z = \frac{R_t}{1 + j \omega C_d R_t}$$

En ajoutant en série la résistance de l'électrolyte (R_e) qui se trouve entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, l'impédance totale s'écrit alors :

$$Z = R_e + \frac{R_t}{1 + j \omega C_d R_t} \quad \text{Eq 45}$$

Ce modèle est le plus simple et le plus courant. Il comprend une résistance à la solution, un condensateur double couche et une résistance de transfert de charge. En plus, il est souvent le point de départ d'autres modèles plus complexes.

La Figure (15) est le graphique de Bode pour le même circuit électrique.

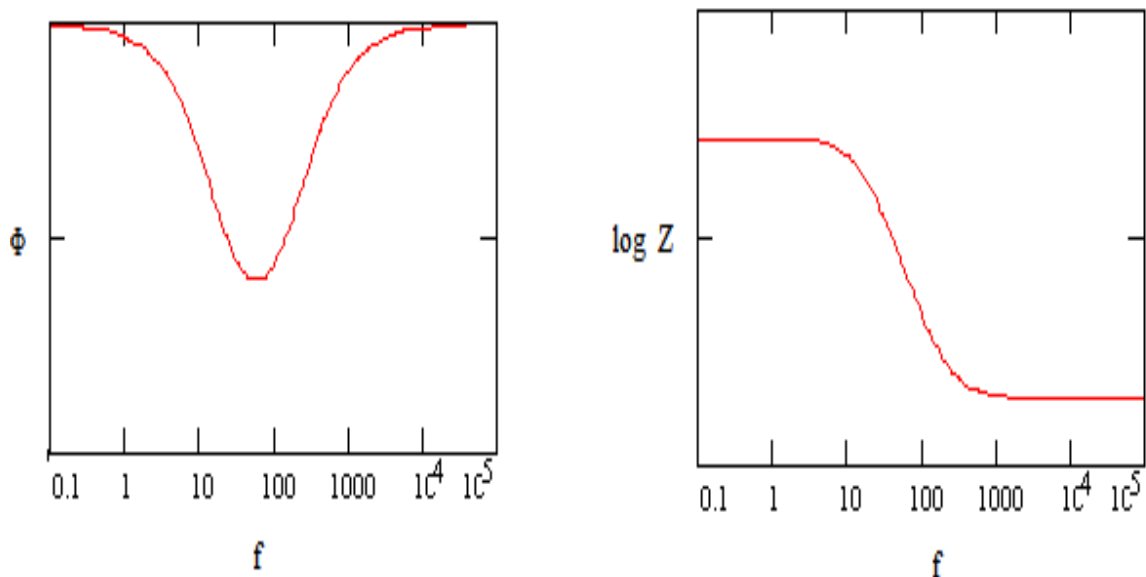


Figure 15 : Graphique de Bode dans le cas d'une activation pure.

b- Cas d'une cinétique mixte d'activation et de diffusion :

L'impédance faradique (Z_f) est séparée en deux composantes : une résistance de transfert de charge et une impédance de diffusion (Z_D) qui traduit les phénomènes de transport de masse. Cette impédance est liée aux variations de concentration rencontrées dans la couche de diffusion.

Dans le cas d'une cinétique mixte, on distingue deux modèles de diffusion :

b.1- Diffusion dans une couche à épaisseur semi-infinie :

Nous avons dans ce cas un palier de diffusion à basses fréquences. La résistance de polarisation (R_p) est infinie. Le processus de transfert de charge à l'interface est suivi d'une droite de pente 1, connu sous le nom impédance de Warburg (Z_w). Le diagramme d'impédance et son circuit équivalent à cette interface en représentation de Nyquist sont représentés respectivement par la Figure (16).

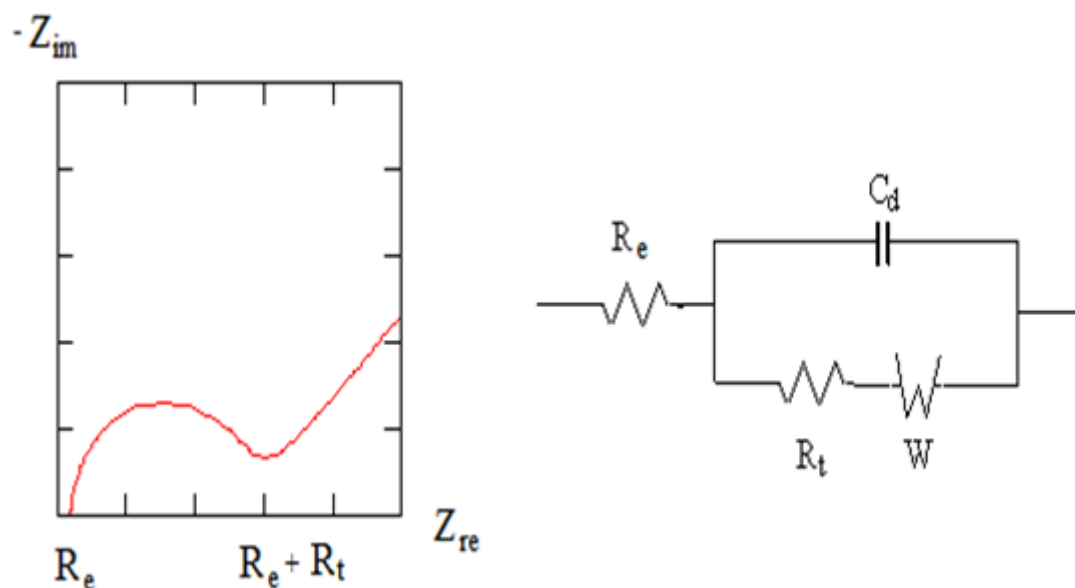


Figure 16 : Diagramme de Nyquist et son circuit électrique dans le cas d'une couche à épaisseur semi-infinie.

Le graphique de Bode dans le cas d'une couche à épaisseur semi-infinie est donné par la Figure (17).

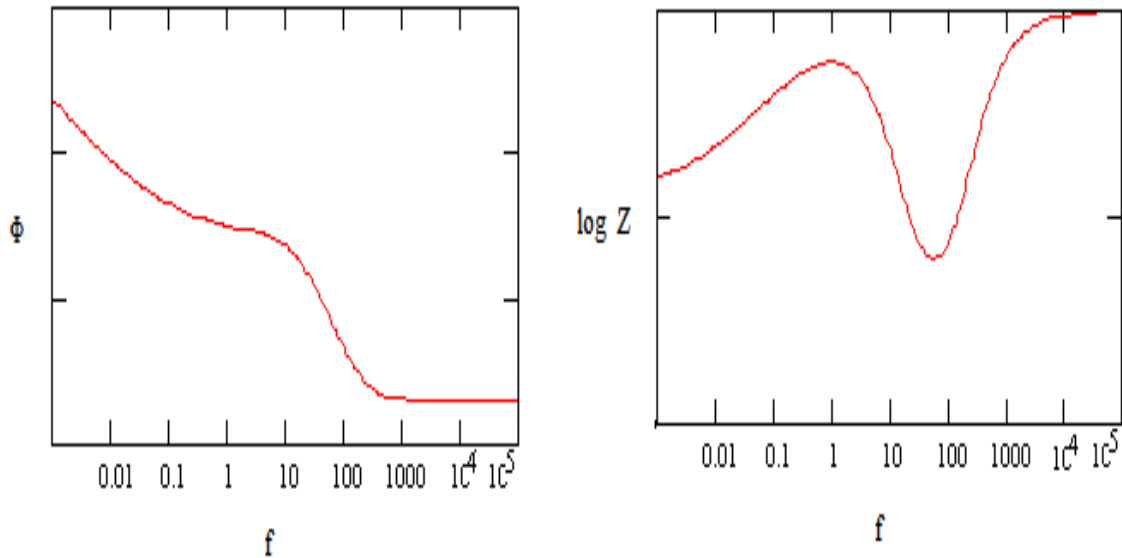


Figure 17 : Graphique de Bode dans le cas d'une couche à épaisseur semi-infinie.

b.2- Diffusion dans une couche d'épaisseur finie :

Le diagramme dans le plan complexe fait apparaître deux boucles de variation d'impédance. La première boucle est une boucle à haute fréquence désignée par le terme «boucle capacitive», correspondant au couplage capacité interfaciale-résistance de transfert de charge suite aux deux réactions de réduction de l'eau et d'oxygène. La deuxième boucle est une boucle à basse fréquence désignée par le terme «boucle de diffusion», correspondant au transfert de charge à l'interface de l'électrode et le processus diffusionnel (traduit un phénomène de diffusion d'oxygène à travers un film en surface). Le diagramme s'incurve et s'approche de l'axe des réelles. Cette intersection donne accès à la résistance de polarisation (R_p). Le diagramme d'impédance et son circuit équivalent à cette interface en représentation de Nyquist sont représentés respectivement par la Figure (18).

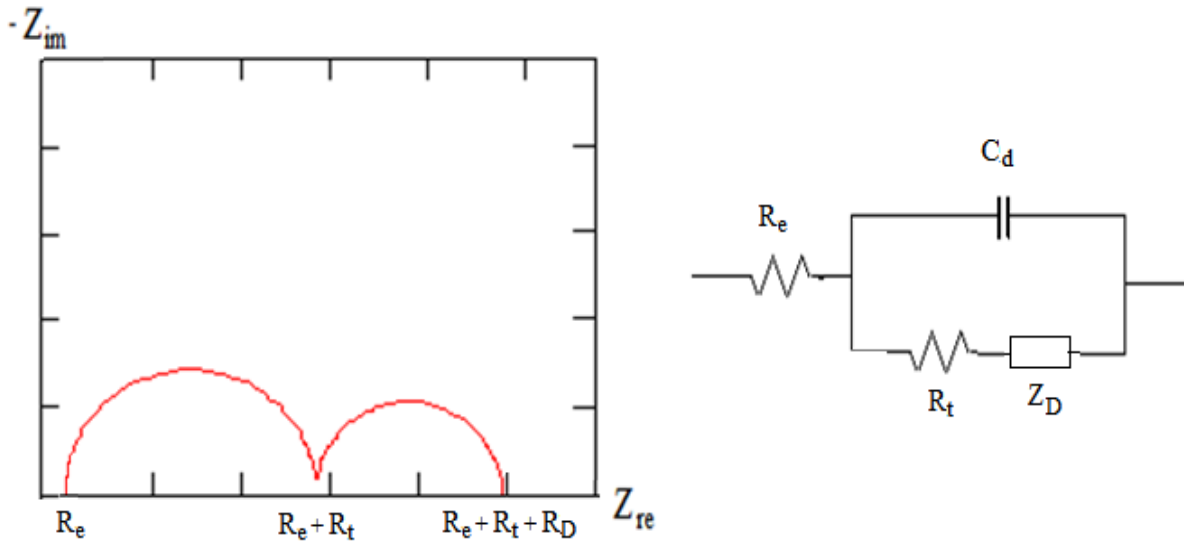


Figure 18 : Diagramme de Nyquist et son circuit électrique dans le cas d'une couche à épaisseur finie.

Le graphique de Bode pour ces mêmes données est également montré ci-dessous Figure (19).

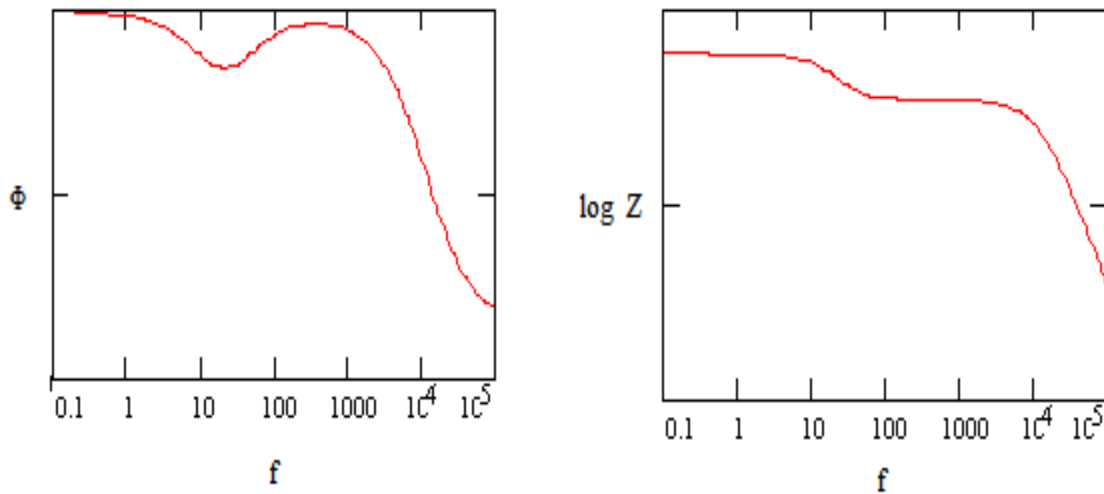


Figure 19 : Graphique de Bode dans le cas d'une couche à épaisseur finie.

II.1.2.3. Dispositif expérimental :

Les mesures d'impédance sont effectuées au potentiel correspondant à la réduction de l'oxygène dissous sur un substrat d'acier doux (-1V/ECS) avec une amplitude de perturbation de 20 mV sur un interval de fréquences compris entre 100 KHz à 100 mHz, à raison de 10 points par décade. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés sur un appareil Gamry 3000 munie d'un ordinateur équipé d'un logiciel de calcul qui permet d'ajuster les diagrammes théoriques aux diagrammes expérimentaux et de calculer les valeurs des différents paramètres électrochimiques. Le montage utilisé comprend une cellule électrochimique à trois électrodes, avec une électrode de référence au calomel saturé en KCl (ECS), une électrode en platine et une électrode de travail en acier doux.

II.2. Les méthodes chimiques :

Les méthodes chimiques consistent à provoquer la précipitation du carbonate de calcium par le dégazage du CO₂ dissous dans la solution. Parmi les méthodes chimiques, nous pouvons citer la méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) et la méthode de dégazage contrôlée. Ces deux techniques nous permettent de travailler dans des conditions thermodynamiques tout à fait réalistes car elles permettent d'entartre avec un facteur de sursaturation nettement inférieur à 40. On se place bien ainsi dans le domaine de l'entartrage et non pas dans le domaine de la précipitation spontanée homogène. L'étude des divers traitements antitartre proposés devient tout à fait possible et de manière très pertinente (HUI et LEDION (2002)).

II.2.1. Méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) :

La méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR) a été mise au point par LEDION et al. (1997). Elle repose sur l'élévation progressive du coefficient de sursaturation de l'eau à dégazer par agitation mécanique de façon à initier une précipitation. Des mesures de pH et de résistivité en fonction du temps permettent de caractériser le pouvoir entartrant de l'eau. Elle permet d'étudier très finement le processus de (germination-croissance) du carbonate de calcium dans une eau et de comparer le pouvoir entartrant d'une eau d'origine déterminée et celui de la même eau traitée par un inhibiteur.

Dans cette technique, la précipitation du tartre est générée d'une manière semblable au phénomène d'entartrage naturel. De plus, l'agitation permet d'homogénéiser la solution ce qui évite les zones locales de sursaturation élevée (CHAO, 2013).

C'est pour toutes ces raisons que la méthode PCR a été utilisée par beaucoup de chercheurs.

ABOUALI et al. (1996), GHIZELLAOUI (2006), LIU et al. (2011) ont pu montrer que la présence de cations métalliques (Cu, Zn) à de faibles concentrations retarde la précipitation du carbonate de calcium. GAUTHIER et al. (2012) ont montré qu'elle pourrait être utilisée pour évaluer l'efficacité d'un traitement à l'acide humique. Ils ont constaté que la présence de ces composés naturels contenus dans les eaux des rivières pourrait avoir, à faible concentration, un grand impact sur l'entartrage.

De sa part, BOULAHLIB (2015) l'a appliqué pour suivre la cinétique de précipitation du tartre des eaux brutes et traitées du Hamma et de Négrine en présence de KH_2PO_4 , polyphosphates et HEDP. Ses résultats ont montré que l'utilisation de cette méthode permet de caractériser et de comparer le pouvoir entartrant de ces eaux en présence et en absence d'inhibiteurs.

II.2.1.1. Evaluation de l'efficacité d'un traitement :

L'efficacité d'un traitement antitartre quelconque se traduit par un retard à la précipitation. La mesure la plus sensible est celle du pH en ce qui concerne l'apparition d'une précipitation. Le pH diminue lorsque la précipitation s'amorce. Cependant la baisse ultérieure du pH ne permet pas de suivre de manière précise la phase de croissance. C'est pour cela que la mesure de la résistivité prend le relais. L'efficacité mesure l'aire comprise entre la courbe d'eau traitée et la courbe d'eau brute Figure (20). Elle est d'autant plus grande que le retard à la précipitation est important (LEDION et al. (1997), ABOUALI et al. (1996)).

Elle est alors définie comme suit :

$$E (\%) = \frac{\int_0^t (\rho_{NT} - \rho_0) dt - \int_0^t (\rho_T - \rho_0) dt}{\int_0^t (\rho_{NT} - \rho_0) dt} \times 100 \quad \text{Eq 46}$$

ρ_0 : résistivité initiale

ρ_{NT} : résistivité de l'eau non traitée

ρ_T : résistivité de l'eau traitée

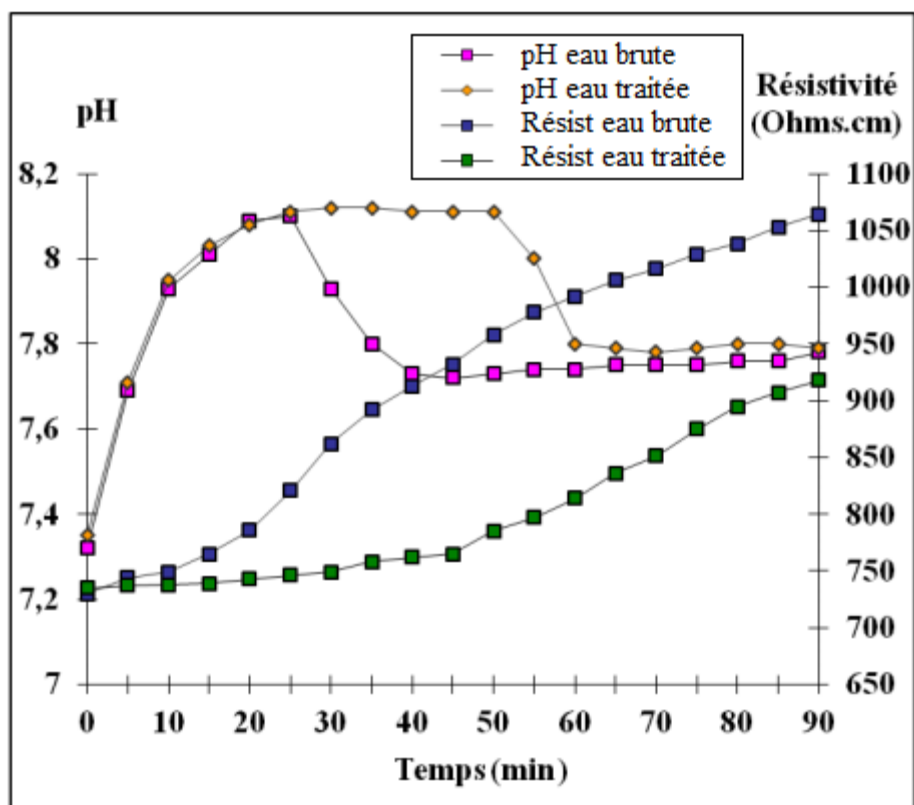


Figure 20 : Exemple de courbes PCR (GHIZELLAOUI et SEMINERAS, 2017).

II.2.2. Méthode de dégazage contrôlée :

L'étude de la précipitation du tartre par la technique de dégazage permet de suivre l'étape de germination du carbonate de calcium et d'étudier l'influence des sels étrangers sur la cinétique de formation de germes (TLILI, 2002).

De plus, la précipitation au moyen de ces techniques est très proche du phénomène d'entartrage naturel où la cristallisation est obtenue suite au dégazage de CO₂. GOMEZ-MORALES et al. (1996) ont signalé que la mesure du pH est essentielle pour comprendre et suivre la cinétique de précipitation du carbonate de calcium.

II.2.2.1. Courbe type de précipitation :

La Figure (21) illustre l'évolution temporelle de la concentration des bicarbonates.

Selon BEN AHMED (2011), cette courbe permet de mettre en évidence les deux étapes de la cristallisation du carbonate de calcium : la germination et la croissance cristalline.

La première étape correspond à un état de métastabilité de la solution. En effet, bien que la solution soit sursaturée, on ne détecte aucune précipitation. La concentration des bicarbonates titrés reste constante : c'est l'étape de la germination qui se termine à ($t = t_g$) correspondant au temps de formation du premier germe stable pouvant croître.

A partir de ce temps, la courbe change de pente. Les germes ainsi formés durant l'étape de la germination grossissent pendant que d'autres peuvent se former. La concentration des bicarbonates diminue progressivement : c'est l'étape de la croissance cristalline.

L'exploitation de cette courbe nous permet donc de déterminer le temps de germination et la vitesse de la précipitation. Un traitement antitartre efficace se traduit par un accroissement du temps de germination et une diminution de la vitesse de précipitation.

La méthode de dégazage contrôlée peut se faire selon deux modes :

- Le CO_2 dissous sera dégazé suite à une agitation.
- Le CO_2 dissous sera dégazé suite à un barbotage d'un gaz (air atmosphérique ou azote).

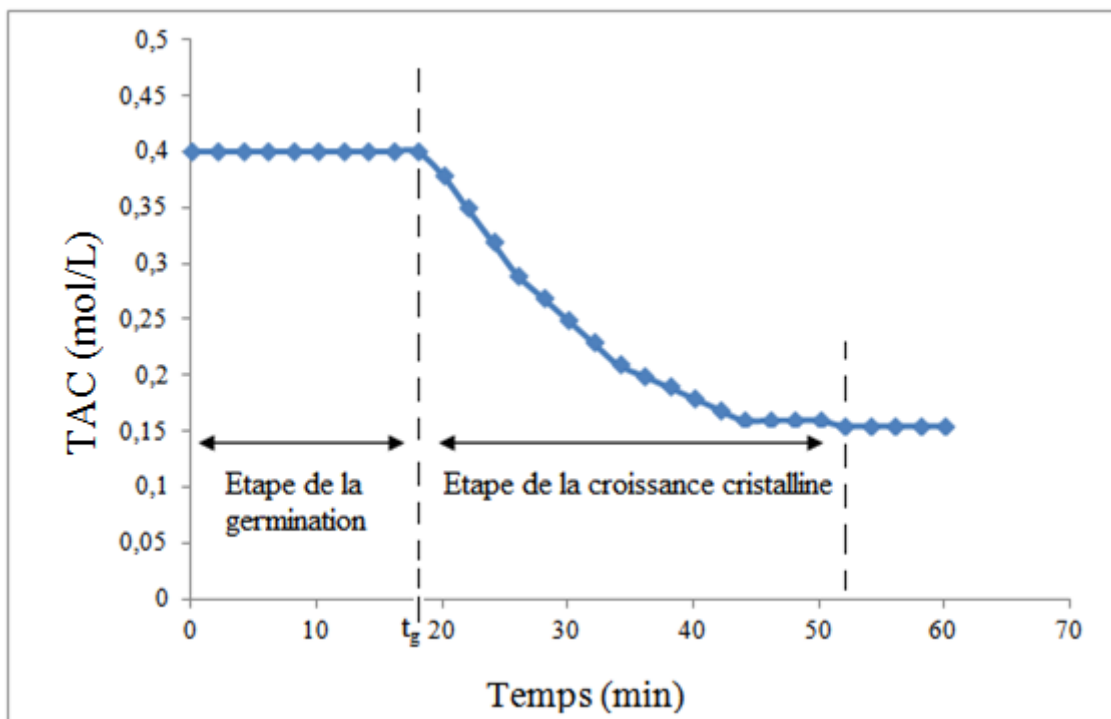


Figure 21 : Variation de la concentration des bicarbonates en fonction du temps.

II.2.2.2. Technique de dégazage de CO₂ par agitation :

La technique de dégazage contrôlée par agitation repose sur le déplacement de l'équilibre calcocarbonique dans le sens de la formation du carbonate de calcium par diminution de la pression de CO₂ dissous suite à une agitation régulière. Elle a l'avantage de mettre en jeu un dispositif expérimental simple comprenant un pH-mètre pour le suivi du pH et une électrode pour le suivi des bicarbonates. Elle permet de dissocier les diverses étapes cinétiques du phénomène de l'entartrage, HADFI (2012).

II.2.2.3. Technique de dégazage de CO₂ par barbotage d'azote :

Cette technique a été développée la première fois par ROQUES et al. (1994), puis elle a été utilisée dans de nombreux travaux (ELFIL (1999), TLILI et al. (2001), DRIOUICHE et al. (2001)). Son principe consiste à dégazer l'eau à étudier, contenue dans une cellule, par un gaz de travail de composition connue, de façon à contrôler parfaitement les variations de concentrations en CO₂ dissous qui constituent la cause principale de l'entartrage selon la réaction fondamentale :



La cellule plongée dans un bain thermostaté est munie à sa partie basse d'une arrivée de gaz au niveau d'un fond perforé qui assure sa dispersion uniforme. Son couvercle destiné à permettre le passage des différents capteurs. Il permet ainsi d'effectuer des prélèvements de solution en vue du dosage de l'ion calcium ou l'ion bicarbonate.

Selon (GIROU, 1984), les principaux paramètres susceptibles d'intervenir sont :

- La température.
- Le degré de sursaturation.
- L'agitation du milieu.
- L'état et la nature des surfaces de précipitation.
- Les corps étrangers.

Ces paramètres influencent directement :

- La nucléation (temps de germination).
- La vitesse de croissance qui correspond à la vitesse de précipitation maximale.
- La valeur de la concentration du Ca²⁺ ou des HCO₃⁻ à l'équilibre.
- La variété allotropique et le faciès du CaCO₃ obtenu.

II.3. Les méthodes physiques :

Les méthodes de traitements physiques sont des méthodes qui ne modifient pas la composition chimique de l'eau parce qu'ils ne nécessitent pas un ajout de réactif chimique. En effet, ils mettent en jeu une grandeur physique. Pour cette raison, ces procédés sont applicables aux eaux de distribution.

Leur principe consiste à former au voisinage d'une cathode des germes de CaCO_3 par un passage d'un courant électrique entre deux électrodes ou par induction d'un courant électrique obtenu par passage de l'eau dans un champ magnétique (CRETAL, 1988).

Il existe actuellement sur le marché, des appareils mettant en œuvre différents procédés physiques (champ ou courant électrique, champ magnétique, ultra-sons...) prétendant éviter la formation de tartre. Ils engendrent une germination accélérée préalable de carbonate de calcium au sein de l'eau suivie par une croissance des germes préexistants, donc le risque d'entartrage des parois est fortement réduit (HUI et LEDION (2002), LEDION et LEROY (1994)). Selon GIROU (1984), ces types de traitement ont un autre avantage qui est le faible coût de fonctionnement. Et des inconvénients tels que : une fiabilité douteuse, une difficulté d'installation pour les grands débits et le coût d'investissement peut être important.

Ces méthodes sont souvent controversés et l'interprétation des phénomènes mis en jeu est plus complexe (KHALIL et al. 1992), ce qui entraîne à la recherche de méthodes sûres d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux.

II.3.1. Le traitement magnétique :

D'après ROSSET et al. (1997), l'eau à traiter passe avec un mouvement hélicoïdal à travers une série d'aimants permanents disposés d'une manière adéquate. L'induction magnétique varie, selon les appareils, entre 2,5 et 2500 gauss. Les molécules d'eau passent à travers un champ magnétique à une certaine vitesse en absorbant une énergie qui permettrait d'atteindre le rayon critique des germes de CaCO_3 et qui précipitent en volume et ne s'incrustent pas sur les surfaces solides. Selon MURE (1997), cette désincrustation est due à une modification de la structure cristalline initiale des molécules par action sur le potentiel électrique initial des sels qui se trouvent alors inversés. Les molécules vont être déstabilisées et éclatées. Cet auteur a testé 3 appareils de puissances magnétiques différentes, il a trouvé une masse de tartre qui a été déposée bien que l'eau a subi un traitement. Les appareils correspondants sont d'une construction simple, ils sont peu coûteux et n'exigent aucun entretien.

II.3.2. Le traitement électrique :

Le procédé électrique consiste à faire circuler l'eau à traiter dans une cellule de traitement où règne un champ électrique produit au moyen d'électrodes. D'une façon générale, ces procédés électriques font apparaître des réactions d'électrode conduisant soit à la modification du pH, soit au passage d'ions en solution (GIROU, 1984). En effet, de fins cristaux de calcaire se forment à proximité de l'électrode négative et vont briser en microcristaux, au moment du changement de polarité. Ces microcristaux vont attirer le calcaire et ils vont grossir de sorte qu'ils ne puissent plus se déposer (MURE, 1992).

Puisque les eaux naturelles sont riches en colloïdes argileux négatifs, LEDION et al. (1980) pensent que les germes positifs de CaCO_3 formés au sein de la solution sous l'effet d'un traitement électrique, qui favorise la production d'un grand nombre de germes de précipitation, neutralisent ces colloïdes, ce qui conduit à leur décantation suivie par une baisse de turbidité en dessous de la valeur initiale. Cette hypothèse est confirmée par la diminution de la valeur du pH qui traduit bien une tendance au retour à l'équilibre. En revanche, la cinétique de germination sur les parois devenant alors faible, voire négligeable, vis-à-vis de la cinétique de germination au sein du liquide qui est très rapide. La vitesse d'entartrage est alors considérablement ralentie car la cinétique de croissance des cristaux sur les parois est également plus faible.

III. Les inhibiteurs d'entartrage :

Les tentatives visant à contrôler la formation de tartre dans les chaudières sont retracées à 1821 quand il a été constaté que l'amidon de pomme de terre est efficace pour réduire sensiblement la formation de tartre (KOUTSOUKOS et KONTOYANNIS, 1984). Suite à cette découverte le contrôle de la formation du tartre a été largement étudié par de nombreux chercheurs qui ont développé un grand nombre d'inhibiteurs visant à éliminer ou à réduire la possibilité de la formation de dépôts minéraux. Ces composés agissent par effet de seuil (de l'ordre du ppm).

Les inhibiteurs d'entartrage ou tartrifuges sont des additifs chimiques utilisés pour contrôler la formation et/ou la déposition du tartre. Ils peuvent avoir un impact sur la formation des dépôts de tartre de différentes natures (CaCO_3 , CaSO_4 , Mg(OH)_2 ...).

Leur efficacité dépendra des paramètres du système à laquelle ils sont appliqués (le pH, la température et la pression), sur leurs propriétés chimiques (la masse moléculaire et la structure) et sur la manière dont ils sont utilisés (la concentration, la méthode d'application) (AL-HAMZAH et FELLOWS, 2015).

Selon GIROU (1984), ces produits peuvent agir sur :

-La période de germination : ils ont pour effet d'augmenter le temps de germination, dans ce cas on distingue deux possibilités :

- Soit ils diminuent la nucléation homogène par la modification du rayon critique des germes du CaCO_3 .

- Soit ils diminuent la nucléation hétérogène par leur adsorption sur les matériaux.

Dans cette catégorie entrent des composés organiques qui sont généralement présents dans les eaux naturelles et en particulier dans les eaux superficielles. Ces composés constituent une partie de ce que l'on nomme les matières organiques de l'eau. Ils sont parfois confondus avec les acides humiques qu'ils accompagnent (LEROY et al. 1995). Dans un essai d'électrodéposition (LEDION et al. 1985), les inhibiteurs de la germination conduisent à un accroissement du temps d'entartrage sans modification de la qualité de la couche de carbonate de calcium formé sur la surface de l'électrode de travail et sans en modifier l'adhérence.

-La période de croissance : ils peuvent avoir plusieurs effets, par exemple : ils diminuent la vitesse de croissance car le nombre de germes formés diminue. Ceci entraîne une diminution du nombre de cristaux. En plus, ces inhibiteurs peuvent s'adsorber sur les cristaux en cours de formation et ils s'insèrent dans leur réseau cristallin. Les zones adsorbées ne vont plus croître mais les autres zones vont continuer à se développer et donner ainsi à ce cristal une direction d'allongement. Donc, il va y avoir une modification des faciès des cristaux obtenus à cause de leur déformation. D'après LEROY et al. (1995), la germination du carbonate de calcium dans ce cas est toujours possible mais dès leur apparition, les germes sont inhibés et ne peuvent plus croître.

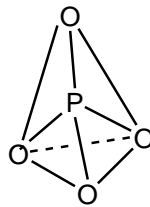
Les inhibiteurs de la croissance peuvent aussi diminuer l'adhérence des cristaux formés sur les installations à l'intérieur desquelles ils apparaissent.

III.1. Différentes familles d'inhibiteurs :

Les tartrifuges commercialement disponibles peuvent être classés en trois grandes catégories : phosphates inorganiques, phosphates organiques (phosphonates) et polycarboxylates.

III.1.1. Les phosphates inorganiques :

Les composés inorganiques phosphorés sont des composés qui ont la structure d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène. Le centre est occupé par un atome de phosphore. Sa représentation dans l'espace est donnée par ce schéma:



Par mise en commun d'un ou plusieurs atomes d'oxygène (HADFI, 2012), 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 orthophosphates ou hydrogénophosphates 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 métaphosphates ou cyclophosphates formés de motifs cycliques de tétraèdres PO_4^{3-} tels que : $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$.
- Les ultraphosphates formés de groupements ramifiés de tétraèdres PO_4^{3-} .

Beaucoup d'études ont eu pour but d'utiliser les phosphates inorganiques comme une solution pour lutter contre le phénomène de l'entartrage. WALHA et al. (1998) ont effectué avec le tripolyphosphate de sodium un essai sur pilote sur le site EL MANSOURA (Tunisie) où ils ont confirmé son efficacité.

Dans le but de traiter l'eau du Hamma et l'eau de Négrine, situées en Algérie, BOULAHLIB (2015) a appliqué l'ajout de KH_2PO_4 et les polyphosphates à différentes concentrations. Elle a montré que la présence de ces deux inhibiteurs diminue le pouvoir entartrant pour les deux eaux.

Selon BANNOUD (1991), les polyphosphates se décomposent progressivement par hydrolyse. La vitesse d'hydrolyse augmente avec la température et l'acidité du milieu. A température élevée, en présence de calcium, il y a risque de formation de phosphate tricalcique très peu soluble.

III.1.2. Les phosphates organiques ou phosphonates :

Les composés organiques phosphorés sont caractérisés par un ou plusieurs groupements acides phosphoniques (H_2PO_3) associés à un radical organique le plus souvent NCH_2 . Ils sont utilisés sous forme acide ou sous forme totalement ou partiellement salifiés en général par Na^+ , K^+ ou NH_4^+ (HADFI, 2012).

Les produits suivants sont des acides qui ont trouvé des applications industrielles :

- L'acide aminotris-(méthylènegosphonique) : $PO_3H_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$
- L'acide éthylènediamine-tétra-(méthylènegosphonique) :
 $(H_2PO_3CH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$.
- L'acide diéthylènetriamine-penta-(méthylènegosphonique) :
 $(H_2PO_3CH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)CH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$.

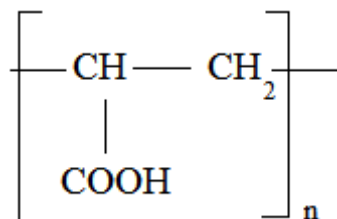
Ces produit sont biodégradables et moins efficaces au-dessus de 80 °C (STARK, 1997).

ROSSET et al. (1999) ont utilisé des phosphates inorganiques, des phosphonates organiques et un polycarboxylate. C'est deux derniers produits sont utilisés pour le traitement des eaux industrielles, les eaux de chauffage en circuit fermé et dans les poudres détergentes des machines à laver (le linge, la vaisselle) (ROSSET et al. 1997).

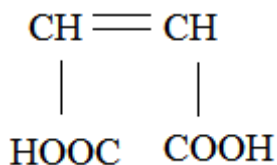
III.1.3. Les polycarboxylates :

Ce sont des polymères organiques linéaires caractérisés par la présence de très nombreux groupements carboxyliques (KETRANE, 2010). Selon HADFI (2012), ils sont obtenus principalement par :

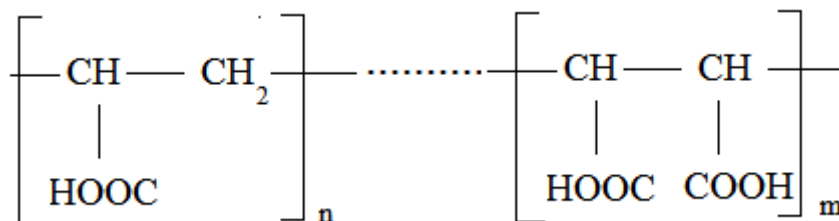
- La polymérisation de l'acide acrylique ($CH_2=CHCOOH$) conduisant aux homopolymères dont le monomère de base est :



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



conduisant aux polymères :



Selon WALHA (1999), les polycarboxylates utilisés pour leurs propriétés antitartre sont généralement ceux de faible masse moléculaire. Ils sont utilisés dans les détergents à des teneurs de l'ordre de 1 à 5% pour leurs propriétés de dispersion et d'anti-déposition des salissures. Ils ne complexent pas les ions calcium ou magnésium et sont utilisés conjointement avec les zéolithes A (aluminosilicates de sodium) ou l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) qui diminue la dureté de l'eau par complexation de ces ions (HUI et al. 1995).

III.1.4. Les inhibiteurs verts :

Le choix du traitement par des inhibiteurs chimiques sera fonction du coût global, de l'efficacité, de la biodégradabilité, et des problèmes de toxicité au niveau de l'utilisation et des rejets. D'après OLAJIRE (2015), l'industrie pétrolière est confrontée à des restrictions sévères concernant le rejet de produits chimiques dans l'environnement. Des contraintes environnementales de plus en plus sévères ont amené les usagers à assumer une gestion rationnelle des eaux industrielles et des effluents industriels et de prendre des mesures plus restrictives en ce qui concerne leur élimination. En effet, ces dernières années, les chercheurs ont fait appel à la chimie verte. Cette dernière conçue pour minimiser ou éliminer l'utilisation ou la génération de matières dangereuses associées à la fabrication et à l'application de produits chimiques (TAJ et al. (2006), FRENIER et WILSON (2000)).

Le nombre de produits chimiques autorisés à être utilisés en tant qu'inhibiteurs a donc été limité principalement à trois niveaux de biodégradabilité, de bioaccumulation et de toxicité (OLAJIRE, 2015). Selon la Commission de Paris (PARCOM), un inhibiteur vert idéal devrait

être non toxique, facilement biodégradable et ne présente aucune bioaccumulation (TAJ et al. 2006). Bien que, l'utilisation des inhibiteurs verts pour réduire la formation du tartre dans les puits de pétrole et de gaz soit relativement inexplorée (KUMAR et al. 2010), plusieurs travaux ont été menés sur cette alternative prometteuse (KOHLENER et al. 2004). Les risques environnementaux inhérents et consécutifs à l'utilisation des inhibiteurs de tartre toxiques et non biodégradables ont empêché l'utilisation des phosphonates en raison de leur faible écotoxicité et en raison de leur non-respect des exigences minimales de biodégradation (HOLT et al. 2009).

Nous avons remarqué que la plupart des études relatives à l'inhibition de la précipitation du tartre ont porté sur l'effet des polymères. Ces derniers semblent dépendre du poids moléculaire (LOY et al. 2004). Ces produits sont efficaces mais ne sont pas envisageables pour les eaux de distribution. Il est donc primordial de trouver des solutions alternatives.

Les organismes de réglementation de l'environnement dans le monde entier encouragent l'utilisation de produits chimiques plus écologiques. Parmi les inhibiteurs de tartre «les plus verts» on trouve les dérivés d'aspartate et d'inuline biodégradables (GUPTA (2004), MIKSIC et al. (2005)).

Les données de biodégradation des inhibiteurs de tartre les plus utilisés sont rassemblées dans le Tableau (7) (OLAJIRE, 2015).

Tableau 7 : Les inhibiteurs de tartre les plus utilisés et leurs données de biodégradation.

Type d'inhibiteur	Résultat de biodégradabilité
Phosphonates :	
PBTC	17% en 28 jours
ATMP	23% en 28 jours
HEDP	33% en 28 jours
Acide polyacrylique	10% en 35 jours
Phosphino polyacrylates	0% en 35 jours
Acide Polymaléique	18% en 35 jours
Terpolymère d'acide maléique	35% en 35 jours
Co-polymère d'acide sulfonique	7% en 28 jours
Polyaspartate	83-87% en 28 jours
Carboxy méthyl inulin	> 20%
Acide polycarboxylique	68,6% en 28 jours
Polymère d'acide maléique	54,9% en 35 jours

CHAUSSEMIER et al. (2015) ont signalé l'importance de certains inhibiteurs verts obtenus en utilisant des molécules organiques naturelles ou l'extrait des plantes.

Les propriétés de biodégradation de l'acide polyaspartique ont été examinées par THOMBRE et SARWADE, (2005). De leur part, MARTINOD et al. (2009) ont utilisé la chronoampérométrie à température ambiante pour étudier son effet dans une eau où la concentration de calcium était de 14225 mg/L. Les auteurs ont montré que, dans ces conditions, 4 mg/L de cet inhibiteur ont généré une réduction significative du poids du dépôt de carbonate de calcium. De plus, les observations microscopiques ont montré que l'acide polyaspartique a modifié la morphologie cristalline et conduit à la formation de vatérite.

Dans l'étude de LIU et al. (2012), la performance antitartre de l'acide polyepoxysuccinique et l'acide polyaspartique a été comparée par l'utilisation de la méthode de précipitation contrôlée rapide dans le but de fournir une meilleure orientation sur les applications de ces

deux inhibiteurs dans un système d'eau de refroidissement. Les résultats ont montré que dans le cas du CaCO_3 et du SrSO_4 , la performance de l'acide polyepoxysuccinique dépassait celle de l'acide polyaspartique. En revanche, l'acide polyaspartique a été mieux performant que l'acide polyepoxysuccinique en termes d'inhibition dans le cas de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et BaSO_4 .

Dans le cas de l'utilisation des molécules organiques naturelles comme inhibiteurs d'entartrage, GAUTHIER et al. (2012) ont étudié la capacité antitartre de l'acide humique dans de l'eau synthétique à 35 °C. Les résultats ont montré une inhibition efficace du carbonate de calcium à une concentration de 1 mg/L. L'acide humique a eu un effet significatif sur la formation du tartre même à une concentration aussi faible que 1 mg/L (0,2 mg/L). Dans ce cas, l'efficacité déterminée par la méthode de précipitation rapide atteint 78%. Cela pourrait avoir un impact sur certaines installations industrielles alimentées par de l'eau de rivière brute.

WADA et al. (2001) ont étudié l'influence de l'acide citrique. Ils ont remarqué qu'une concentration de 13 mg/L semble être efficace dans la présence d'une concentration totale en calcium de l'ordre de 800 mg/L. La croissance du carbonate de calcium semblait être inhibée par l'adsorption de cet acide carboxylique sur sa surface. Les auteurs ont conclu que la capacité inhibitrice des acides carboxyliques dépendait du nombre de groupes carboxyle dans la molécule.

KUMAR et al. (2010) ont mené des expériences pour tester les performances d'inhibition du tartre en présence de l'acide ptéroyl-L-glutamique, connu sous le nom de vitamine M. Ce dernier est connu comme un inhibiteur d'incrustation efficace pour les hautes températures. Une inhibition de 100% est possible avec 120 à 160 mg/L d'ajout à 70 °C, cette concentration s'élève jusqu'à 160 à 200 ppm quand la température atteint 90 à 110 °C. Les auteurs ont suggéré, en utilisant l'IR, la DRX et le MEB, que l'inhibition du tartre a eu lieu par la formation de complexes solubles avec les ions calcium et de la déformation de la morphologie des cristaux de CaCO_3 . Ils ont conclu que cette vitamine pourrait être un excellent inhibiteur vert.

ABDEL-GABER et al. (2008) ont étudié l'efficacité inhibitrice d'une solution obtenue à partir de feuilles séchées et broyées de figuier par extraction dans de l'eau distillée bouillante. Ils ont utilisé la chronoampérométrie à 40 °C sur une électrode en acier. Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont également été utilisées. Selon les données d'impédance, la concentration de la solution mère nécessaire pour obtenir une efficacité d'inhibition de 85% était de 75 mg/L. En outre, l'examen microscopique optique a indiqué

que, même à faible concentration (5 mg/L), l'extrait de feuilles de figes pourrait empêcher une couverture totale de la surface de l'électrode par le tartre. Les auteurs ont suggéré que l'extrait de feuilles de figes peut complexer les cations présents dans la solution. ABDEL-GABER et al. 2011 ont effectué la même étude avec l'extrait de feuilles d'olivier qui contient de nombreuses molécules phénoliques. La solution d'inhibiteur a été obtenue à partir de feuilles séchées d'olivier par extraction dans l'eau distillée bouillante. Selon leur examen microscopique, les auteurs ont conclu que l'extrait de feuilles d'olives agit comme antitartre en inhibant l'étape de nucléation. Ces molécules phénoliques peuvent complexer le calcium par leurs groupements carboxyle et hydroxyle. Une concentration de 50 mg/L de l'extrait de feuilles d'olivier s'est révélée être la plus efficace pour l'inhibition du carbonate de calcium. Elle peut empêcher la couverture totale de la surface de l'électrode en acier par le carbonate de calcium.

Toutes ces études donnent des inhibiteurs verts qui peuvent réduire le tartre sans apporter de nuisances à l'environnement.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction :

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales (électrochimiques, chimiques et d'analyse cristallographique) utilisées dans cette étude. Les techniques électrochimiques et chimiques de précipitation accélérée permettent d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de formation du tartre et d'optimiser les concentrations d'inhibiteurs. Les méthodes d'analyse de surface (IR, DRX, Raman et MEB) utilisées permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des deux techniques précédentes et aux changements de la morphologie cristalline des précipités.

II. Site d'étude :

Il est à noter que Constantine est alimentée à partir de ressources situées à la périphérie de l'agglomération à une distance variant entre 30 et 50 Km excepté le captage de Hamma Bouziane qui se trouve à 10 Km de Constantine (GHIZELLAOUI, 2006) Figure (22). Son débit est de 185 L/s, soit 15984 m³/j.

Ce forage est l'un des sources importantes qui se trouve au nord-est de la wilaya de Constantine. Il alimente 100000 habitants en eau potable.

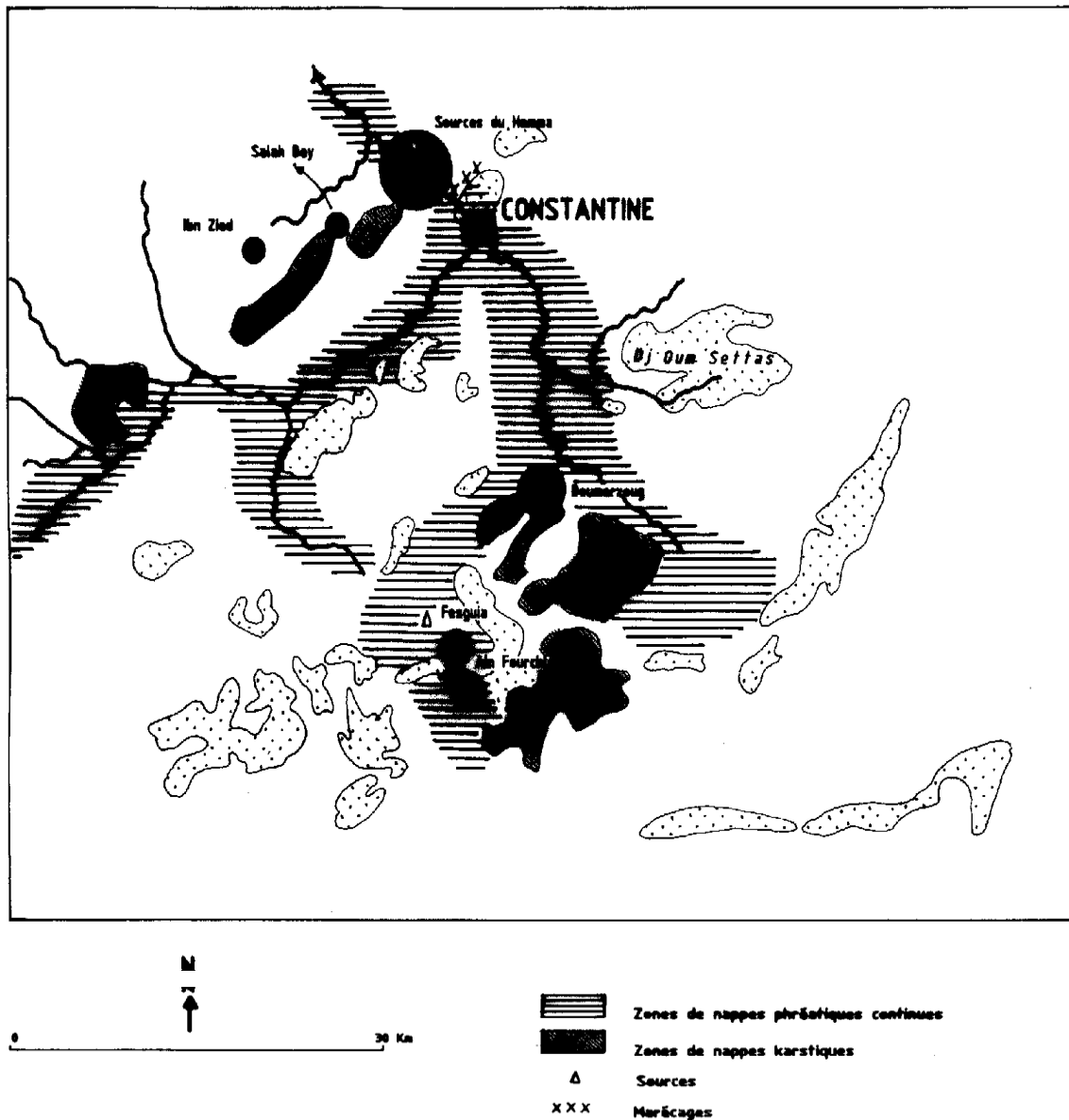


Figure 22 : Ressources en eau de la ville de Constantine (GHIZELLAOUI, 2006).

III. Evaluation de la qualité des eaux du Hamma :

III.1. Prélèvements et conservation des échantillons :

Les échantillons ont été prélevés à partir d'un robinet qui se trouve à l'intérieur de la station de pompage du Hamma. Avant de remplir les bouteilles d'échantillonnage, on laisse couler l'eau afin d'éliminer celle qui aurait pu stagner, puis, on les rince plusieurs fois avec l'eau à prélever.

Les bouteilles d'eau sont conservés à froid afin d'éviter l'évolution de l'eau dans le temps et la modification de ses caractéristiques physico- chimiques.

III.2. Paramètres mesurés :

Les analyses effectuées concernent les paramètres qui contribuent à l'entartrage de l'eau (HCO_3^- , dureté, Ca^{2+} et Mg^{2+}). Voir les méthodes d'analyse Annexes (1-3).

La répartition des analyses est la suivante :

- Température, pH, conductivité : mesures in situ.
- L'oxygène dissous et l'oxygène consommé par la matière organique : analyse au laboratoire. Voir les méthodes d'analyse Annexes (4, 5).
- HCO_3^- , dureté, Ca^{2+} et Mg^{2+} : analyse au laboratoire.
- Les chlorures (Cl^-), les sulfates (SO_4^{2-}), les nitrates (NO_3^-), les nitrites (NO_2^-), les phosphates (PO_4^{3-}), les fluorures (F^-), le sodium (Na^+), le potassium (K^+) et le résidu sec : analyse au laboratoire. Voir les méthodes d'analyse Annexes (6-14).

IV. Essai d'entartrage accéléré :

IV.1. Montage utilisé :

La chronoampérométrie consiste à réaliser un entartrage électrochimique accéléré à l'électrode d'acier doux et insérée dans le circuit d'un montage potentiostatique à trois électrodes (LEDION et al.1985). On peut utiliser cette méthode pour contrôler l'efficacité des procédés physiques, chimiques anti-incrustations (ROSSET, 1992). Pour réaliser les essais d'entartrage accéléré, nous avons utilisé le montage donné par la Figure (23).

L'électrode de travail est en acier XC10 avec un diamètre de 1.003 cm. Elle est portée à (-1 V) par rapport à une électrode de référence au calomel, saturée au chlorure de potassium. Le passage du courant est assuré par une contre-électrode en platine. Les expériences électrochimiques ont été réalisées en utilisant le potentiostat AUTO LAB. L'ordinateur est équipé d'une application logicielle (voltmaster 4), qui a été utilisée lors des essais.

KETRANE (2010) a vérifié que pour étudier la cinétique d'entartrage, il est intéressant de travailler à des vitesses d'agitation suffisantes entre (400 et 900 tr/min) pour assurer le transport des espèces chimiques sans nuire à l'adhésion et/ou à la qualité du dépôt. Pour cette raison, nous avons choisi de travailler avec une agitation de 600 tr/min.

Les principales opérations sont :

- 1- Le polissage de l'électrode de travail au papier abrasif 1200.
- 2- Le brossage manuel de l'électrode avec une brosse en acier doux.

- 3- Le positionnement des trois électrodes dans le couvercle (l'électrode de travail doit être la plus proche possible de l'électrode de platine et à distance constante).
- 4- Le remplissage de la cellule mère de capacité 500 mL avec de l'eau brute ou traitée voir Tableau (8) pour les domaines de concentrations utilisées et à une température de 30 °C sous agitation.
- 5- L'enregistrement de la courbe $I = f(t)$ et détermination du temps d'entartrage conventionnel t_E .
- 6- Le nettoyage par brossage entre chaque essai.

1. Pilote informatisé.
2. Potentiostat-galvanostat.
3. Couvercle porte-électrode.
4. Bouchon porte-échantillon.
5. Electrode de platine.
6. Electrode de travail fixe: pastille en acier XC10 (diamètre 1.003 cm) noyée dans une résine inerte.
7. Electrode de référence au calomel saturée en KCl
8. Cellule thermostatée en verre de contenance 600 mL
9. Barreau aimanté
10. Agitateur magnétique

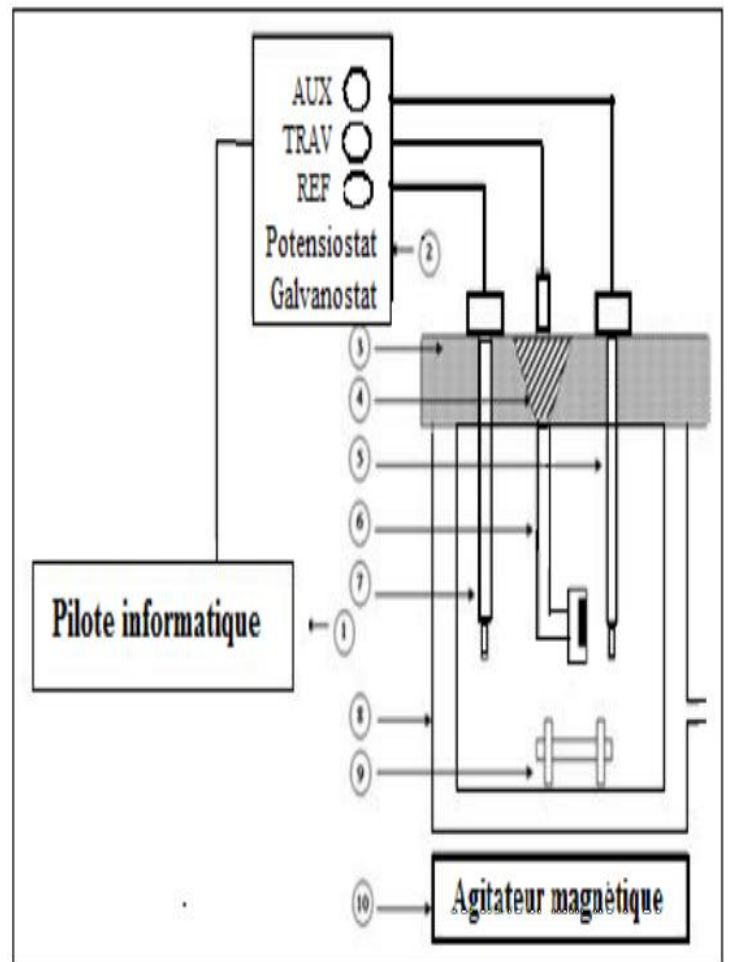


Figure 23 : Dispositif expérimental

Tableau 8 : Domaine des concentrations (Mg^{2+} , RPI2000, RS1600) optimisées et utilisées pour l'inhibition du tartre par voie électrochimique des eaux du Hamma.

Inhibiteur	Concentration (mg/L)
Mg^{2+}	4, 10, 200, 5000, 15000, 20000
RPI2000	0.05, 2, 5, 7, 10
RS1600	2, 8, 20, 40, 600, 1000, 1500

V. Essai d'impédancemétrie :

V.1. Montage utilisé :

Les mesures de l'impédance électrochimique de l'interface (métal-dépôt de carbonate de calcium-électrolyte) permettent d'évaluer le caractère incrustant des dépôts de tartre sur une surface métallique. Ces mesures de spectroscopie ont été effectuées à l'aide de l'instrument Gamry 3000. Les données sont regroupées dans la mémoire d'un ordinateur équipé d'un logiciel (voltmaster 4) de calcul des différents paramètres représentatifs de l'interface. Un potentiel constant de -1 V a été appliqué à l'électrode de travail.

Le tracé des diagrammes d'impédance permet d'accéder à la résistance de polarisation (R_p), la résistance de transfert de charge (R_t) et à la capacité de double couche (C_d).

Pour plus de précision, on doit travailler à température constante (30 °C), avec une surface d'acier bien brossée, une agitation fixe (600 tr/min) et un positionnement précis des différentes électrodes.

On a utilisé le même montage de la Figure précédente (Figure, 23) qu'on a considéré en chronoampérométrie, avec le même domaine de concentrations du Tableau précédent (Tableau, 8) utilisées dans la mesure des impédances des eaux brutes et traitées du Hamma par les trois inhibiteurs (Mg^{2+} , RPI2000, RS1600).

VI. La méthode de précipitation contrôlée rapide :

La méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) repose sur la précipitation du carbonate de calcium suite à une agitation régulière (800 tr/min) où la germination et la précipitation du tartre apparaissent dans des conditions proches de celles rencontrées dans la nature.

Cette technique a l'avantage de mettre en jeu un matériel simple :

- Deux ballons de capacité un litre sont utilisés (un ballon pour l'eau brute, et un ballon pour l'eau traitée). Ces deux ballons sont nettoyés avant usage par l'acide chlorhydrique dilué à 10 % puis rincés à l'eau distillée plusieurs fois puis à l'eau du Hamma. Avant la prise d'échantillon, chacun des deux récipients est rincé à l'eau qu'il contiendra lors du test.
- Deux agitateurs magnétiques sont réglés à des vitesses de rotation rigoureusement identiques (800 tr/min).
- Les ballons sont placés dans un bain thermostaté (30 °C).
- Un pH-mètre et un conductimètre qui sont étalonnés avant chaque manipulation. Le pH et la résistivité des échantillons d'eau sont mesurés manuellement au cours du temps et leurs électrodes sont rincées à l'eau distillée avant chaque mesure.
- Un chronomètre pour le suivi du temps (la prise des mesures du pH et résistivité est effectuée toutes les 5 minutes jusqu'à la fin de chaque essai).

Le dispositif expérimental est représenté par la Figure (24) et les concentrations en inhibiteurs utilisées sont indiquées par le Tableau (9).

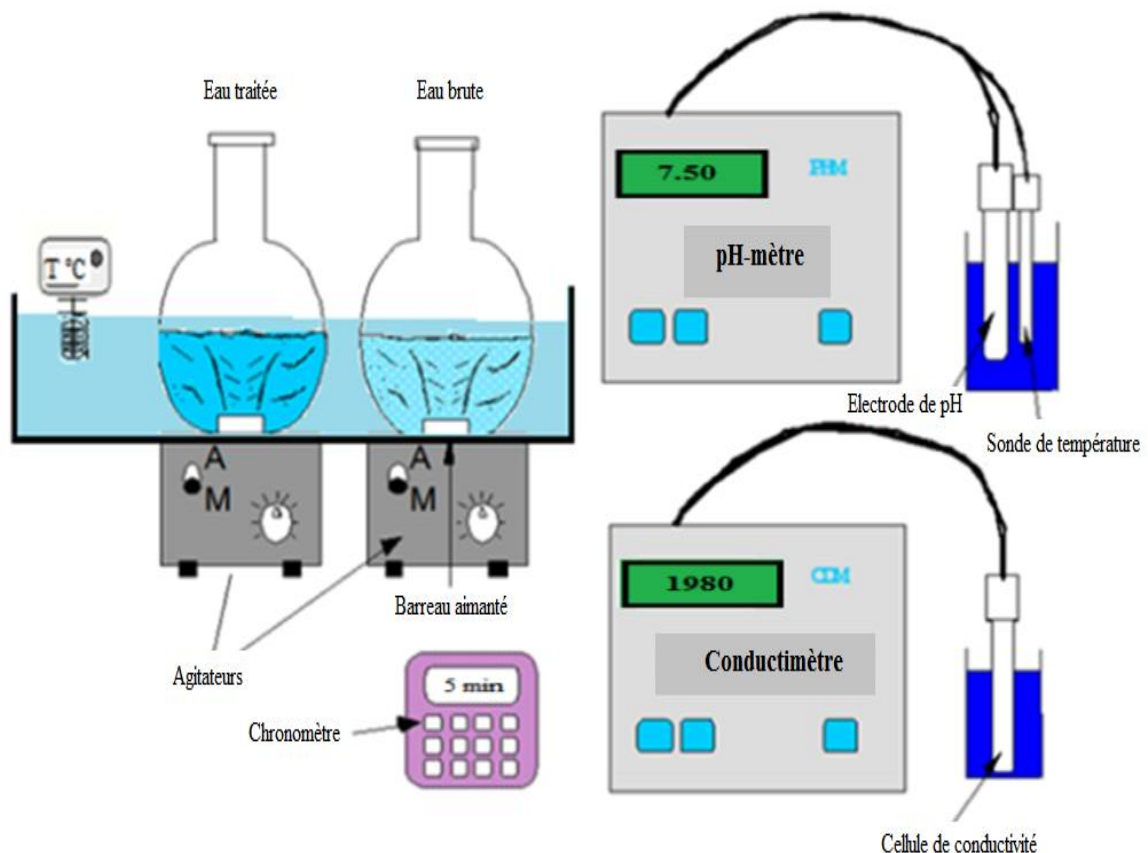


Figure 24 : Dispositif expérimental utilisé pour la précipitation contrôlée rapide.

Tableau 9 : Domaine des concentrations (Mg^{2+} , RPI2000, RS1600) optimisées et utilisées pour la méthode PCR.

Inhibiteur	Concentration (mg/L)
Mg^{2+}	0.4, 10, 20, 40, 80, 100
RPI2000	0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.6
RS1600	1.5, 15, 100, 200, 400

VII. La méthode de dégazage contrôlé par agitation :

Cette technique consiste à provoquer la précipitation du carbonate de calcium par un dégazage de l'eau brute ou traitée du Hamma suite à une agitation régulière de (800 tr/min) par un agitateur magnétique.

Avant d'effectuer les tests de précipitation sur notre eau, on fixe le pH initial de la solution à 7 par un simple barbotage de CO_2 dans la solution. L'évolution du système calcocarbonique au cours du temps est suivie par la mesure en continue du pH et de la concentration en hydrogénocarbonates (TAC).

Le montage expérimental est constitué d'une électrode qui délivre le réactif titrant (l'acide sulfurique à une concentration de 10^{-2} mol/L) à vitesse constante et réglable pour effectuer le suivi des bicarbonates en présence du vert de bromocrésol. Le pH est mesuré par une électrode de pH étalonnée à la température de travail grâce à des solutions tampons de pH (7 et 10). Le bécher en inox est immergé dans un bain thermostaté. La température est maintenue constante à 30 °C. Sa stabilité dans le bécher est contrôlée grâce à une sonde de température. Le pH des solutions traitées et non traitées et la concentration des bicarbonates mesurée sur de petits prélèvements de (1 mL) sont enregistrés en fonction du temps de dégazage du CO_2 .

La mesure du TAC est suivie de manière régulière à raison d'une mesure :

- Toutes les 5 minutes lors du palier de germination.
- Toutes les 2 minutes lors de la phase rapide de la croissance cristalline.
- Toutes les 5 minutes lors de la diminution de la vitesse de croissance cristalline.
- Toutes les 10 minutes vers la fin de l'essai lorsque la vitesse de variation devient faible.

La cellule est rincée avec une solution d'HCl (10 %) puis avec de l'eau distillée plusieurs fois afin d'éliminer le tartre qui a précipité par voie hétérogène.

VII. 1. Taux de précipitation :

Le taux de précipitation est défini par :

$$\tau = \frac{TAC_0 - TAC_f}{TAC_0} * 100 \quad \text{Eq 47}$$

- TAC_0 : La concentration des bicarbonates au temps initial.

- TAC_f : La concentration des bicarbonates à la fin de chaque manipulation (temps final).

VII. 2. Pourcentage de précipitation homogène et hétérogène :

Les précipités formés dans la solution après chaque test de précipitation sont récupérés par filtration sous vide à travers une membrane de porosité (0.45 μm), séchés puis pesés à l'aide d'une balance de précision. Ces valeurs présentent les quantités précipitées suite à une germination homogène (m_{hm}). La quantité précipitée sur la paroi (m_{ht}) est déterminée par la différence de masse :

$$m_{ht} = m_T - m_{hm} \quad \text{Eq 48}$$

m_T : est la masse totale du carbonate de calcium présent dans la solution.

- Le pourcentage de précipitation homogène (% hm) est défini par :

$$\% \text{ hm} = \frac{m_{hm}}{m_T} * 100 \quad \text{Eq 49}$$

- Le pourcentage de précipitation hétérogène (% ht) est défini par :

$$\% \text{ ht} = \frac{m_{ht}}{m_T} * 100 \quad \text{Eq 50}$$

VII. 3. Vitesse de précipitation du carbonate de calcium :

La vitesse de précipitation du carbonate de calcium est déterminée à partir de la pente de la partie linéaire de la variation des bicarbonates en fonction de temps.

Les valeurs du pH et de la concentration en bicarbonates mesurées au cours du temps, nous donnent une description complète de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium. Cette description est possible grâce à un programme informatique destiné à effectuer divers calculs, en tenant compte de la variation de la force ionique du milieu au cours de la précipitation.

Le dispositif expérimental est donné par la Figure (25) et les concentrations en inhibiteurs utilisées sont indiquées par le Tableau (10).

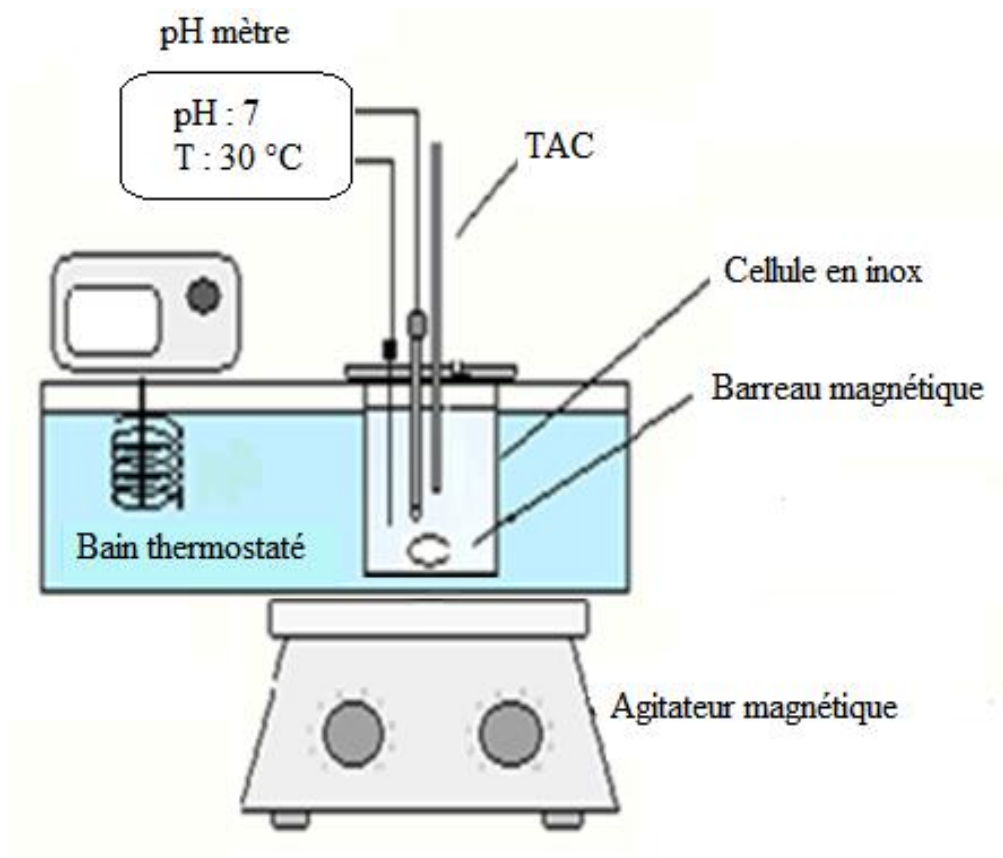


Figure 25 : Montage expérimental de dégazage contrôlé par agitation.

Tableau 10 : Domaine des concentrations (Mg^{2+} , RPI2000, RS1600) optimisées et utilisées par la méthode de dégazage contrôlé par agitation.

Inhibiteur	Concentration (mg/L)
Mg^{2+}	0.05, 0.2, 7, 20, 100
RPI2000	0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.6
RS1600	1.5, 4, 15, 160, 400

VIII. La méthode de dégazage contrôlé par barbotage d'azote :

Cette technique repose sur le déplacement de l'équilibre calcocarbonique par diminution de la pression de CO_2 dissous par barbotage d'un gaz inerte (l'azote).

La géométrie de la cellule est définie pour assurer la meilleure homogénéisation possible du volume de travail de 500 mL et une bonne dispersion du gaz au sein de la solution qui est assurée par le biais d'un diffuseur (Figure 26).

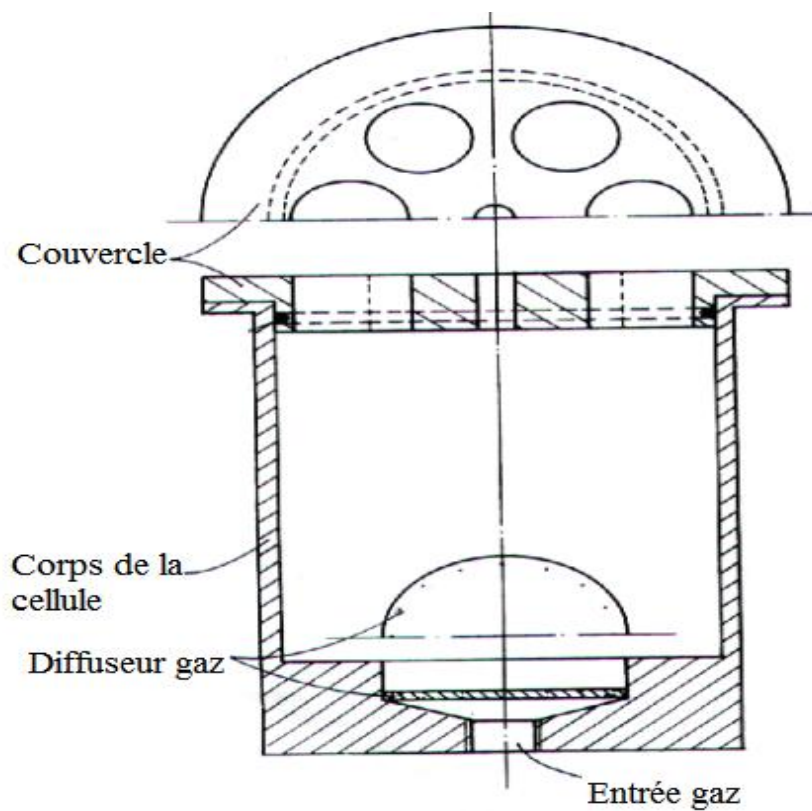


Figure 26 : La cellule de travail

Nous avons choisi de travailler avec une cellule en inox car c'est le même matériau qui a été utilisé pour la technique précédente.

La cellule est munie d'un couvercle percé pour permettre le passage de différents capteurs : l'électrode de pH, la sonde de température et le prélèvement de 1 mL de la solution pour contrôler la variation des bicarbonates par un dosage volumétrique.

Le débit du gaz (8 L/min) est contrôlé au moyen d'un débitmètre.

Une représentation schématique du système est donnée par la Figure (27) et les concentrations en inhibiteurs utilisées sont indiquées par le Tableau (11).

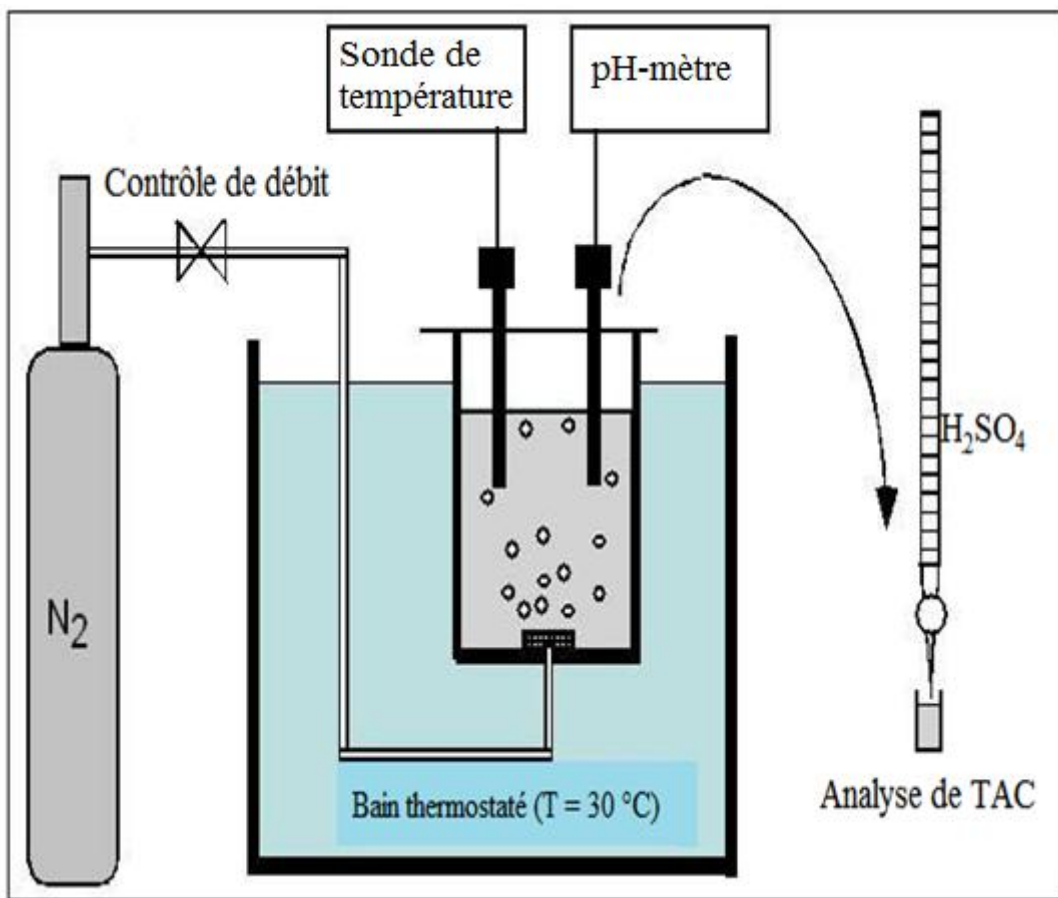


Figure 27 : Schéma du montage expérimental de dégazage de CO_2 par barbotage d'azote.

Tableau 11 : Les concentrations (Mg^{2+} , RPI2000, RS1600) optimisées et utilisées par la méthode de dégazage contrôlé par barbotage d'azote.

Inhibiteur	Concentration (mg/L)
Mg^{2+}	10
RPI2000	0.6
RS1600	15

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Evaluation de la qualité de l'eau du Hamma :

I.1. Caractérisation physico-chimique des eaux du Hamma :

L'étape de caractérisation physico-chimique des différents paramètres est une étape indispensable qui sert à évaluer la concentration des éléments qui sont responsables de la minéralisation et du phénomène de l'entartrage et d'apprécier le caractère calcifiant éventuel. Nous présentons les résultats de l'analyse chimique obtenus sur l'eau souterraine Hamma (Tableau, 12) avec la discussion des résultats.

Tableau 12: Analyse physico-chimique de l'eau du Hamma

Paramètre	L'eau du Hamma	Normes OMS
T °C	30	25
pH	7.16	6.5-8.5
CE mS/cm	1.02	1.25
O ₂ dissous mg/L	8.1	-
Oxygène consommé par la matière organique (mg/L)	1.9	2
HCO ₃ ⁻ mg/L	412	200
TH mg/L CaCO ₃	560	350
Ca ²⁺ mg/L	146	100
Mg ²⁺ mg/L	45	50
Cl ⁻ mg/L	144	250
SO ₄ ²⁻ mg/L	160	400
NO ₃ ⁻ mg/L	8.8	50
NO ₂ ⁻ mg/L	0.01	0
PO ₄ ³⁻ mg/L	1.02	-
F ⁻ mg/L	0.21	1.5
Na ⁺ mg/L	83	200
K ⁺ mg/L	3	-
RS mg/L	680	-

I.2. La température :

C'est le facteur le plus apprécié pour une eau de boisson, étant donné que toutes les caractéristiques physiques de l'eau dépendent de sa température. Elle permet de corriger les paramètres d'analyse dont les valeurs sont liées à la température (conductivité notamment). Elle doit être donc mesurée in situ.

La réaction chimique qui provoque la précipitation du carbonate de calcium est largement favorisée par l'élévation de la température qui, en libérant du gaz carbonique, accélère la précipitation du tartre. Il n'y a pas ou très peu d'entartrage sur les canalisations d'eau froide. En revanche, les circuits d'eau chaude sanitaire représentent un terrain favorable à l'entartrage. A un degré plus important, les circuits internes de chauffe eau sont très facilement entartrables.

La valeur guide concernant la température est donnée par l'OMS (25 °C) mais elle n'a pas d'incidence directe sur la santé de l'homme. Les eaux souterraines du Hamma présentent une température de l'ordre de 30 °C.

I.3. Le pH :

Le pH mesure l'activité des protons solvatés. Il correspond au logarithme de la concentration des ions H^+ . Une eau à pH inférieur à 7 peut favoriser la corrosion des canalisations métalliques. Un pH élevé peut conduire à des dépôts incrustants dans les circuits de distribution, donc sa valeur donne une idée sur son alcalinité et sa teneur en CO_2 . Dans ces conditions, l'OMS indique que l'eau potable doit avoir un pH compris entre 6,5 et 8,5. Cela est vérifié par la ressource en eau Hamma ayant un $pH = 7.16$.

I.4. La conductivité :

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes, donc elle est directement liée à la concentration des ions présents dans l'eau. Sa mesure permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau. Elle est également fonction de la température de l'eau : elle est plus importante lorsque la température augmente. Ce paramètre doit impérativement être mesuré sur le terrain. Le Tableau (13) donne une relation entre le degré de la minéralisation et la conductivité selon la réglementation française. La conductivité de l'eau du Hamma est de 1.02 mS/cm, ce qui entraîne une minéralisation élevée.

Tableau 13: Rapport entre la conductivité et la minéralisation

Conductivité ($\mu\text{s/cm}$)	Minéralisation
0-100	Minéralisation très faible
100-200	Minéralisation faible
200-333	Minéralisation moyenne accentuée
333-666	Minéralisation accentuée
666-1000	Minéralisation importante
>1000	Minéralisation élevée

I.5. L'oxygène dissous :

La concentration en oxygène dissous est un paramètre essentiel dans le maintien de la vie, et donc dans les phénomènes de dégradation de la matière organique et de la photosynthèse. Les eaux superficielles peuvent en contenir des quantités relativement importantes proches de la saturation (8-10) mg/L à 20 °C. Par contre, les eaux souterraines n'en contiennent le plus souvent que quelques mg/L (GHIZELLAOUI, 2006). La solubilité de l'oxygène dans l'eau est fonction de la pression atmosphérique, de la température et de la minéralisation de l'eau : la saturation en O₂ diminue lorsque la température et l'altitude augmentent. On note une teneur en oxygène pour Hamma de 8.1 mg/L.

I.6. L'oxygène consommé par la matière organique :

La matière organique présente dans l'eau peut avoir une origine naturelle (activité biologique des milieux hydriques : décomposition des végétaux ou des microorganismes), être liée à la pollution domestique, industriel ou agricole, ou encore avoir été synthétisée par l'homme (pesticide).

L'oxydabilité correspond à l'oxydation des matières organiques par du permanganate de potassium de concentration connue en milieu acide selon un protocole normalisé (10 minutes d'ébullition). Le résultat est exprimé par mg/L d'O₂ (JESTIN, 2006). Pour l'eau du Hamma la concentration correspondante est de 1.9 mg/L.

I.7. Les bicarbonates :

Le bicarbonate ou hydrogénocarbonate de calcium, présent dans les eaux calcaires est l'une des causes de la dureté de l'eau. Il est instable en solution dans l'eau et tend à se transformer en carbonate de calcium (calcite) pour former du tartre incrustant. La stabilité du bicarbonate est liée à la température de l'eau et à la présence de gaz carbonique dissous. Sa concentration doit se tenir entre 100 et 300 mg/L et idéalement à 200 mg/L environ pour maintenir un pH stable et pour éviter d'avoir des eaux agressives ou entartrantes. Pour les eaux du Hamma les bicarbonates sont à 412 mg/L. nous remarquons que c'est supérieure à la norme OMS (200 mg/L).

I.8. La dureté :

Le titre hydrotimétrique (TH) ou dureté de l'eau, est une mesure de la concentration en ions alcalino-terreux, calcium et magnésium essentiellement. Elle traduit le pouvoir entartrant de l'eau. Ainsi 1°F de TH correspond à une concentration de 10 mg/L de carbonate de calcium. La dureté a un caractère naturel lié au lessivage des terrains traversés et correspond à la teneur totale en calcium et en magnésium. Les eaux provenant de terrains calcaires et surtout de terrains gypseux peuvent avoir des duretés élevées (GHIZELLAOUI, 2006). L'eau souterraine est généralement plus dure que l'eau de surface. C'est le cas du Hamma qui présente une dureté de 560 mg/L en CaCO_3 ou 56 °F. En effet, les eaux souterraines sont plus riches en acide carbonique, elles possèdent un haut pouvoir solubilisant vis-à-vis des sols et des roches.

L'eau du Hamma est classée comme étant très dure (Tableau, 14).

Tableau 14: Classement de la dureté

Degré de dureté	Concentration en mg/L de CaCO_3
Douce	0-60
Modérément douce	60-120
Dure	120-180
Très dure	180 et plus

I.9. Le calcium :

Le calcium est un élément important de la dureté est généralement dominant des eaux potables. Il existe surtout à l'état de bicarbonates et en quantité moindre, sous forme de sulfates et chlorures. Les sels de calcium sont obtenus en majorité lors de l'attaque de roches calcaires par l'anhydride carbonique dissous. La présence du calcium dans l'eau du Hamma est à 146 mg/L est directement liée à la nature géologique des terrains traversés.

I.10. Le magnésium :

Le magnésium est un élément important de la dureté de l'eau et très répandu dans la nature, dans de nombreux minéraux et dans les calcaires. Son abondance géologique, sa grande solubilité, sa large utilisation industrielle font que sa teneur dans l'eau peut être importante. Cette concentration est en relation directe avec la nature géologique des terrains traversés. Le magnésium dans l'eau provient de l'attaque par l'acide carbonique des roches magnésiennes et de la mise en solution de magnésium sous forme de carbonate ($MgCO_3$) et de bicarbonates $Mg(HCO_3)_2$, pour l'eau du Hamma sa teneur est de 45 mg/L.

I.11. Les Chlorures :

Les chlorures sont présents dans presque toutes les eaux. Les concentrations sont très variables, pouvant passer d'une dizaine de mg/L à plus d'un millier de mg/L. L'origine des chlorures est naturelle, elle est due au contact de certaines formations géologiques. Les chlorures qui sont très facilement solubles dans l'eau ne participent pas pour ainsi dire, aux processus biologiques. Ils ne jouent aucun rôle dans les phénomènes de décomposition. Ils sont donc conservatifs (GHIZELLAOUI, 2006). La concentration maximale en chlorures donnée est de 250 mg/L, car à des concentrations supérieures, l'eau peut avoir un goût de sel. Les chlorures sont aussi des agents corrosifs à des concentrations élevées. Pour les eaux souterraines du Hamma la concentration en chlorures se situe vers 144 mg/L.

I.12. Les sulfates :

Les sulfates proviennent des roches gypseuses et l'oxydation des sulfures répandus dans les roches comme la pyrite. Les sulfates les plus fréquemment rencontrés sont le sulfate de sodium, le sulfate d'ammonium et le sulfate de magnésium. Selon GHIZELLAOUI (2006), il est connu que la concentration en ions sulfates des eaux est variable suivant la nature du sol traversé. Selon nos résultats d'analyse, Hamma renferme 160 mg/L.

Globalement, nos eaux répondent aux normes (OMS) où la concentration en sulfates est limitée à 400 mg/L.

I.13. Les nitrates :

Les nitrates sont très répandus dans l'environnement. Ils sont produits de manière naturelle par l'oxydation de l'azote par les microorganismes. Différentes formes d'azote (Azote organique, Ammoniaque, Nitrites, etc....), sont susceptibles d'être, à l'origine, des nitrates. Des résultats d'études récentes chez les animaux et les êtres humains suggèrent que des effets sur la fonction de la glande thyroïde ont pour origine l'eau potable qui renferme des nitrates (Santé Canada, 2013). Les normes OMS limitent la teneur en nitrates dans l'eau destinée à la consommation à 50 mg/L. Pour notre cas, la teneur en nitrate de l'eau est de 8.8 mg/L, ça répond aux normes de potabilité.

I.14. Les nitrites :

Les nitrites sont considérés comme polluants, très nuisibles à la santé de l'être humain et aux animaux. Le taux doit être contrôlé régulièrement, un taux important survient en général lorsque l'eau est surchargée en matières organiques, et que les bactéries ne sont pas suffisantes pour les transformer en nitrates. Les données scientifiques actuelles justifient le maintien de la méthémoglobinémie comme effet cible préoccupant pour les nitrites dans l'eau potable. La concentration maximale acceptable pour les nitrites dans l'eau potable est établie sur la base de cet effet chez les nourrissons (Santé Canada, 2013). C'est pourquoi l'OMS préconise une valeur nulle. Pour l'eau du Hamma sa teneur en nitrites est de 0.01 mg/L.

I.15. Les orthophosphates :

L'ion orthophosphate est un élément que l'on retrouve fréquemment dans les sols, les roches et les plantes. Il est indispensable à tous les organismes vivants. Il entre dans la fabrication des engrais; il est également présent dans les détergents ainsi que dans les eaux usées et les déchets d'origine animale. Il est toutefois plus préoccupant pour l'environnement puisque des concentrations élevées de cet élément peuvent entraîner l'apparition d'algues dans les eaux de surface. Pour les eaux du Hamma les phosphates sont à 1.02 mg/L.

I.16. Le fluor :

Les sources principales du fluor dans les eaux souterraines sont les roches sédimentaires et les roches magmatiques. Le fluor est connu comme un élément essentiel pour la prévention des caries dentaires (dentifrices fluorés). Cependant, une ingestion régulière d'eau dont la concentration en fluor est supérieur à 1.5 mg/L (OMS) peut entraîner des problèmes de fluorose osseuse et dentaire (coloration en brun des dents pouvant évoluer jusqu'à leurs pertes). La présence du fluor dans l'eau du Hamma est de 0.21 mg/L.

I.17. Le sodium :

Toutes les eaux souterraines naturelles contiennent du sodium. Ainsi, il est l'élément prépondérant dans le sang et dans les liquides extracellulaires. Il détermine l'équilibre hydrique de l'organisme et l'hydratation des cellules avec (le potassium). Le sodium joue un rôle essentiel dans la contraction musculaire, et notamment celle du cœur et dans le maintien de l'équilibre acido-basique. Une concentration élevée de sodium peut procurer à l'eau un goût salé. Le sodium présent dans l'eau potable peut avoir des effets nocifs sur la santé des personnes qui suivent un régime appauvri en sel. Selon nos résultats d'analyse, la concentration du sodium (83 mg/L) est inférieure à la norme OMS (200 mg/L).

I.18. Le potassium :

Il s'agit d'un élément indispensable, en petites quantités, à tous les organismes vivants. Il joue un rôle dans la transmission de l'influx nerveux et la contraction musculaire. Il permet le maintien du rythme cardiaque, il favorise la digestion et l'assimilation. Par contre, une concentration élevée de potassium conduit à des effets nocifs chez les personnes atteintes de maladies du cœur ou des reins. Pour nos eaux, la teneur en potassium est égale à 3 mg/L.

I.19. Le résidu sec :

Le résidu sec est la totalité des minéraux pesables après évaporation de l'eau à 180 °C. Il représente donc le résidu solide restant. Plus, une eau est minérale, plus son résidu sec est élevé. Pour les eaux du Hamma le résidu sec est de 680 mg/L.

I.20. Conclusion :

Les eaux du Hamma présentent des valeurs relativement élevées de TH. Elles sont bien minéralisées et naturellement riches en calcium et magnésium.

En plus, d'après la composition chimique de ces eaux, nous remarquons une élévation de température, elle est de 30 °C. Ainsi, une forte teneur en hydrogénocarbonate (412 ppm) et en calcium (146 ppm). Donc, cette eau contient 82 % en masse de ces ions.

Ces paramètres sont cependant à des concentrations suffisantes pour entraîner la précipitation du carbonate de calcium. Cela justifie le pouvoir incrustant très important de ces eaux, d'où la nécessité de prévoir des traitements pour lutter contre l'entartrage afin de préserver les installations.

II. Essais d'entartrage accéléré :

II.1. Essais d'entartrage accéléré sur l'eau brute du Hamma:

Pour caractériser le pouvoir entartrant des eaux du Hamma, des essais d'électrodéposition ont été effectués à potentiel imposé à (-1 V) par rapport à une électrode de référence saturée en KCl. Ces essais ont été réalisés à 30 °C sur un volume de 500 mL.

Dans cette technique, l'eau est caractérisée par un temps d'entartrage (t_E). Plus t_E est petit plus l'eau est entartrante. Lorsque t_E de l'eau traitée devient supérieur à celui de l'eau brute, on dit que le traitement antitartre est efficace.

Il est à observer pour l'eau brute Hamma (Figure, 28) que la courbe d'entartrage a une densité de courant maximale pendant les premières secondes. La croissance du dépôt se traduit par une brusque diminution de la courbe dû à un recouvrement progressif de l'acier par le CaCO_3 et une diminution des sites disponibles à la réduction de l'oxygène. Le temps d'entartrage t_E , obtenu par l'extrapolation de la partie ascendante de la courbe, est de 12 minutes, au bout duquel la densité de courant a atteint $88.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ce qui correspond à un précipité compact de CaCO_3 . Cet essai conduit à la formation d'une couche adhérente et continue de carbonate de calcium sur la surface de l'électrode.

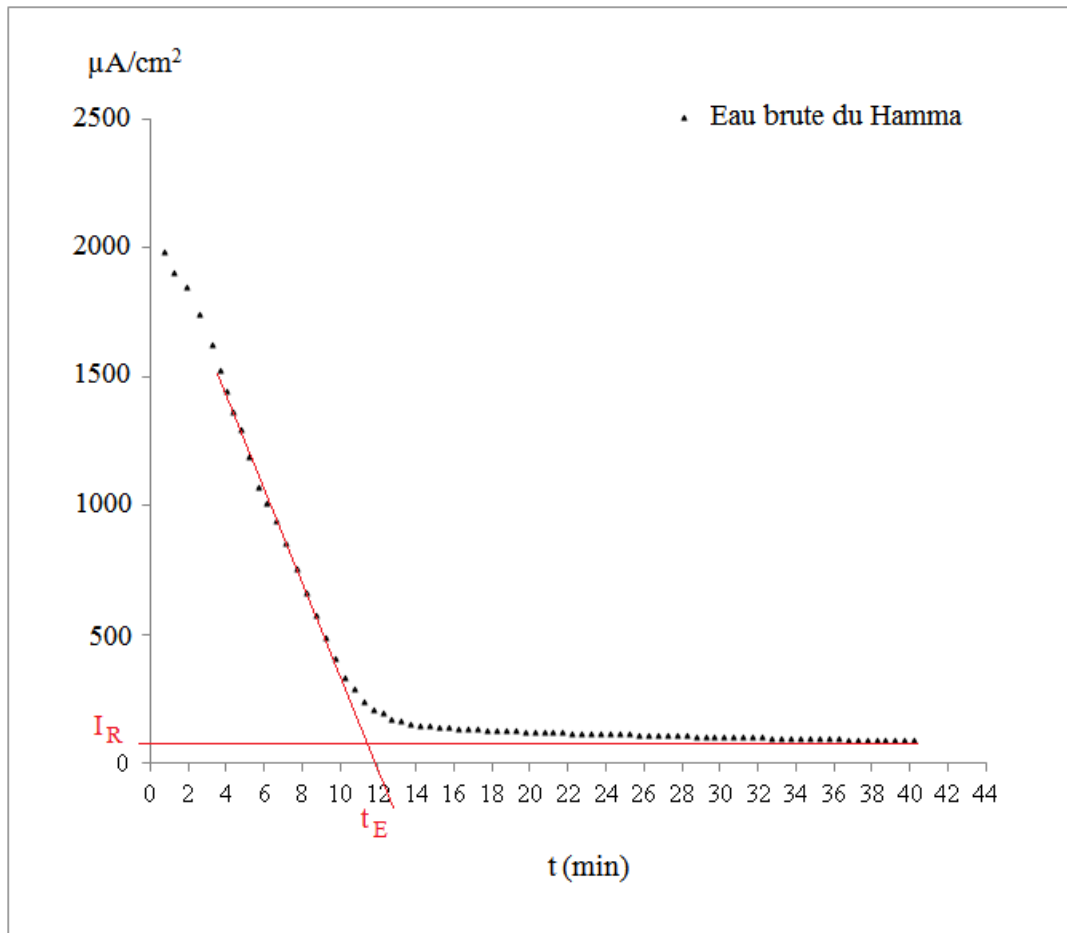


Figure 28: Courbe chronoampérométrique de l'eau brute du Hamma à 30 °C.

Le classement des eaux dures se fait par la détermination graphique du temps d'entartrage (t_E) et par le calcul de l'indice d'entartrage (i) des eaux brutes. Ces eaux présentent un t_E de 12 min. On définit l'indice d'entartrage (i) par la relation :

$$i = \frac{1000}{t_E \text{ (min)}} \quad (i \text{ est en } \text{min}^{-1})$$

Cet indice permet de classer les eaux comme suit :

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

Le calcul de (i) a donné une valeur de 83.33 min^{-1} pour Hamma. Donc, cette eau se situe dans le domaine ($15 < i < 100$) des eaux très entartrantes.

II.2. Inhibition de l'entartrage par le MgCl_2 :

Des concentrations croissantes de MgCl_2 ont été ajoutées à l'eau du Hamma à 30°C afin d'étudier son effet inhibiteur.

L'examen des courbes chronoampérométriques montre qu'en présence de MgCl_2 le temps d'entartrage croît avec la concentration et le courant augmente aussi pour tendre vers le courant résiduel, Figure (29) et Tableau (15).

Il est à constater que l'effet de seuil commence à 4 ppm. Dans ce cas le temps d'entartrage passe de 12 min pour l'eau brute à 31 min avec une inhibition de l'entartrage de 61 %. En présence de 10 mg/L de MgCl_2 , t_E devient 38 min, il se multiplie d'un facteur 3 par rapport à la précipitation en absence d'inhibiteur.

Le temps d'entartrage devient infini pour une concentration d'ajout de 20 g/L de MgCl_2 à l'eau du Hamma. La forme de la courbe chronoampérométrique est modifiée, elle devient linéaire. Voir Figure (30). Le courant résiduel augmente avec la concentration du magnésium car il n'y a plus entartrage. La pente de la courbe est plus faible avec l'eau traitée ce qui signifie que la cinétique d'électrodéposition devient nettement plus lente.

Le courant devient très important en présence de 15 g/L de MgCl_2 où l'inhibition du tartre est de 98 %. Et l'eau devient peu entartrante car l'indice d'entartrage (i) est de l'ordre de 1.51 min^{-1} .

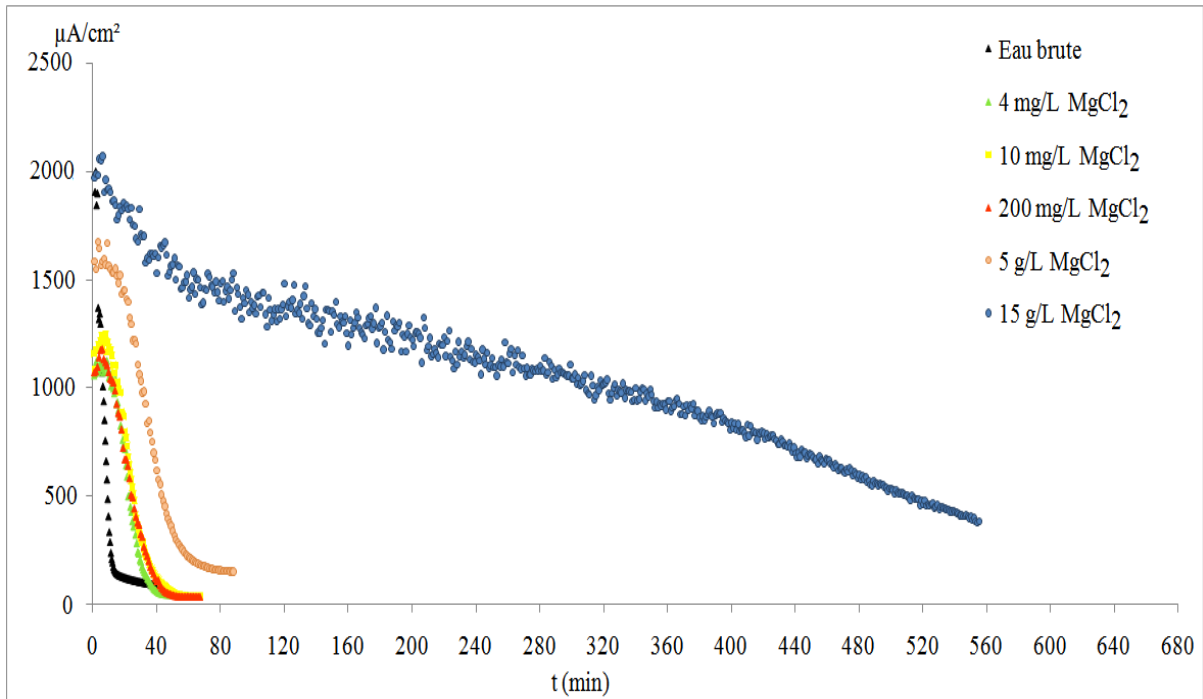


Figure 29: Courbes chronoampérométriques de l'eau du Hamma pour un ajout de différentes concentrations de $MgCl_2$ à 30 °C.

Tableau 15: Evolution du t_E , I_R , i pour l'eau du Hamma en fonction de la concentration de $MgCl_2$

Concentration (mg/L)	Temps d'entartrage (min)	I_R (μA)	$i=1000/t_E$ (min^{-1})
0	12	88.5	83.33
4	31	95	32.25
10	38	104	26.31
200	42	120	32.80
5000	58	150	17.24
15000	660	384	1.51
20000	∞	1326	-

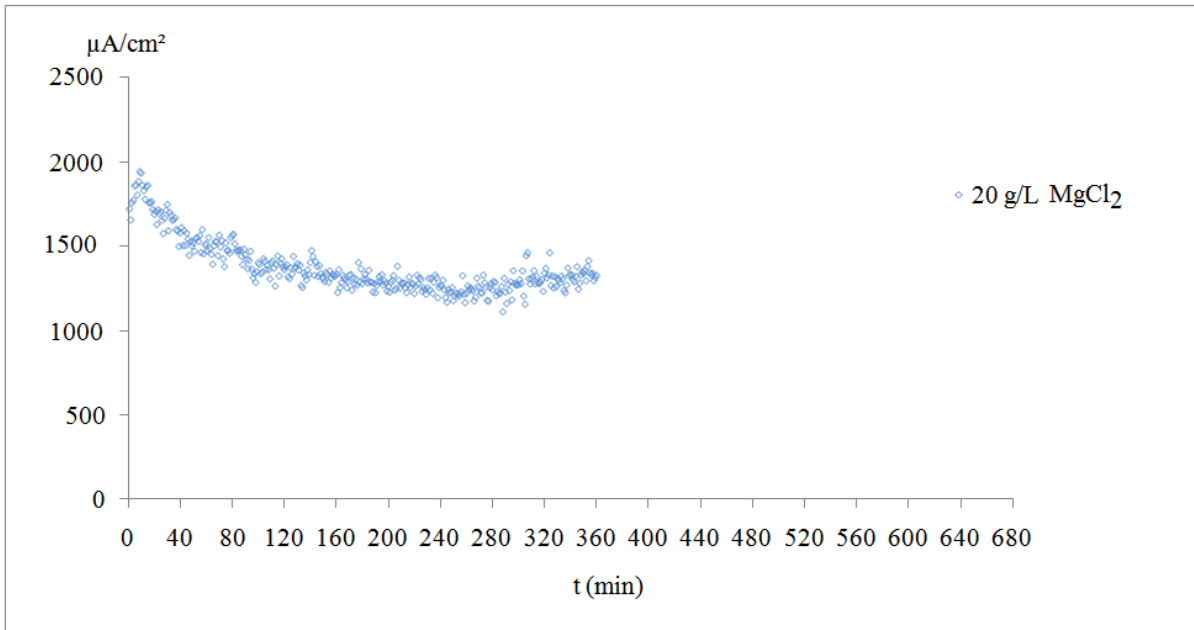


Figure 30: Courbe chronoampérométrique de l'eau du Hamma pour une concentration d'ajout de 20 g/L de $MgCl_2$ à 30 °C.

Nos résultats sont en accord avec les résultats des études antérieures qui ont montré que le taux de croissance de la calcite peut être inhibé par la présence du magnésium.

L'adsorption de cet ion a été étudiée par CHEN et al. (2005). Ils ont observé qu'il a entraîné une rugosité de la surface du cristal et une distorsion des cristaux du carbonate de calcium.

L'inhibition de la vitesse de croissance de la calcite a été examinée par REDDY (2012) en présence de l'acide fulvique (AF) et du magnésium séparément et en combinaison. L'auteur a remarqué que le Mg^{2+} inhibe le taux de croissance de la calcite par substitution avec l'ion calcium aux sites de croissance. En revanche, l'acide fulvique (AF) inhibe les taux de croissance de la calcite en liant de multiples groupes carboxyliques sur la surface de la calcite.

Dans une solution contenant à la fois les deux inhibiteurs, il suggère qu'une interaction (AF-Mg) améliore l'affinité d'adsorption du site de croissance de la calcite.

Les tests d'électrodéposition accéléré de BOULAHLIB-BENDAOUD et al. (2012) ont montré que l'eau brute du Hamma est plus entartrante que celle de Négrine. Cela, est attribué au type de dureté, temporaire pour Hamma et permanente pour Négrine.

II.3. Inhibition de l'entartrage par le RPI2000 :

Pour les essais effectués en présence d'un polyacrylate (RPI2000), les courbes chronoampérométriques obtenues pour un ajout de concentrations croissantes de RPI2000 à l'eau du Hamma sont représentées par la Figure (31) et les résultats sont donnés par le Tableau (16).

Ces essais d'entartrage accéléré réalisés à 30 °C pour les différentes concentrations ont révélé que plus la concentration augmente, plus le temps d'entartrage devient important, ce qui indique une vitesse d'électrodéposition plus lente. On observe que pour les essais menés en présence de RPI2000, l'effet sensible se manifeste à partir de 0.05 mg/L avec une inhibition du tartre de 25 %. Le temps d'entartrage augmente environ de 5 fois en présence de 5 mg/L ce qui correspond à une inhibition du tartre de 78 %. Et pour 7 mg/L d'ajout, l'inhibition devient voisine de 92 % et l'eau devient moyennement entartrante car l'indice d'entartrage (i) est de 6.89 min^{-1} .

L'effet inhibiteur est prononcé (pas d'entartrage) caractérisé par l'obtention d'une droite pour un ajout de 10 mg/L de RPI2000 à l'eau du Hamma où le temps d'entartrage devient infini. Voir Figure (32).

En présence de cette concentration (10 mg/L), le courant résiduel enregistré est très grand par rapport à celui enregistré pour l'eau brute. Ce courant reste pratiquement constant pendant quatre heures d'expérience, ce qui signifie que la surface de l'électrode est non recouverte par le dépôt de carbonate de calcium.

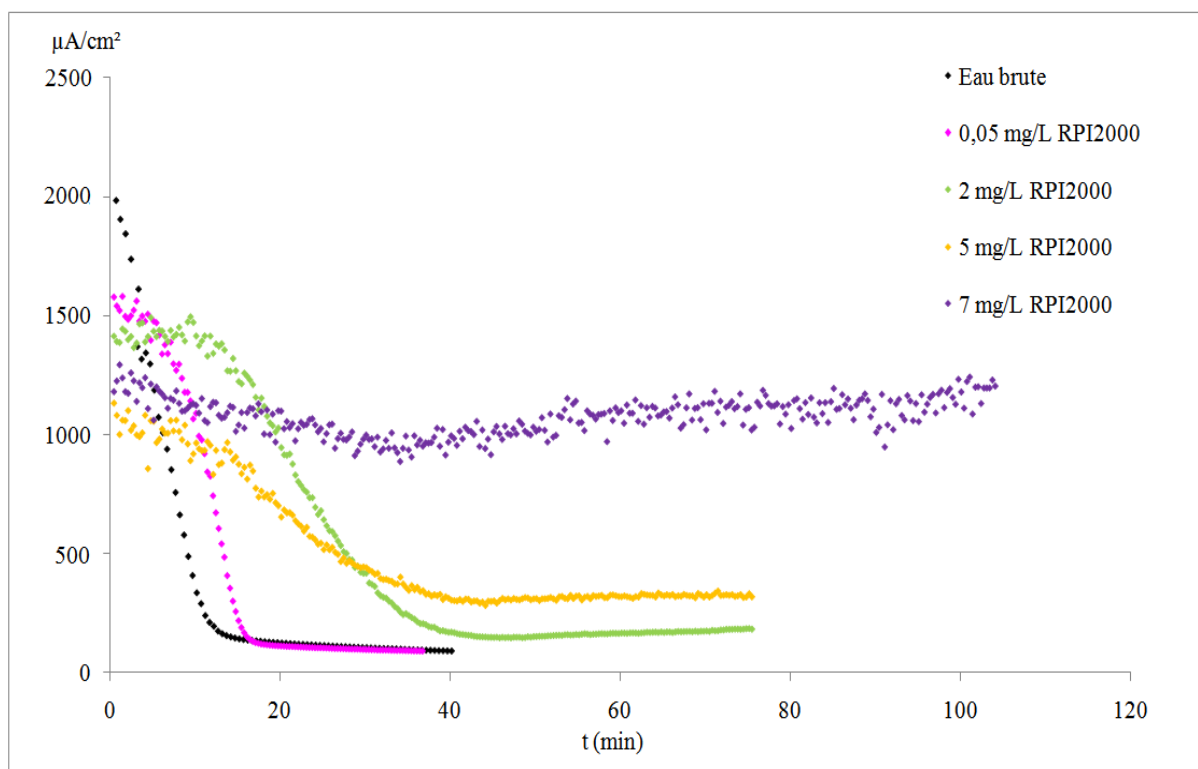


Figure 31 : Courbes chronoampérométriques de l'eau du Hamma pour un ajout de différentes concentrations de RPI2000 à 30 °C.

Tableau 16: Evolution du t_E , I_R , i pour l'eau du Hamma en fonction de la concentration de RPI2000.

Concentration (mg/L)	Temps d'entartrage (min)	I_R (μA)	$i=1000/t_E$ (min^{-1})
0	12	88.5	83.33
0.05	16	90.7	62.5
2	40	182	25
5	56	319	17.85
7	145	1200	6.89
10	∞	-	-

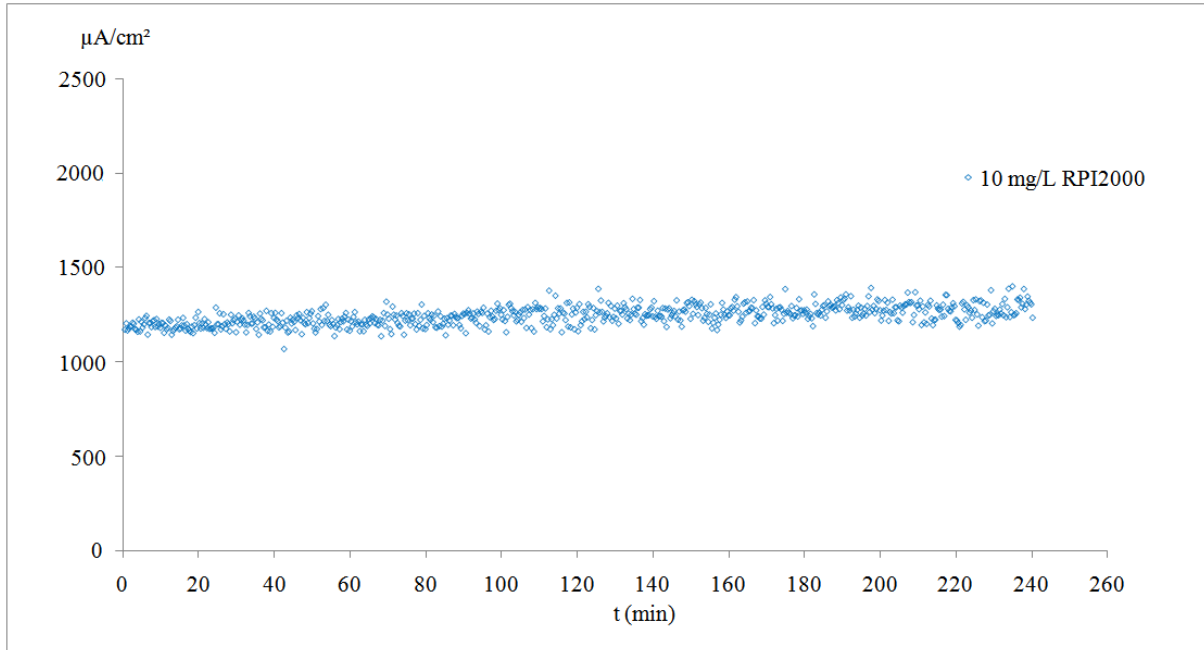


Figure 32: Courbe chronoampérométrique de l'eau du Hamma pour un ajout d'une concentration de 10 mg/L de RPI2000 à 30 °C.

Le RPI2000 appartient à la famille des polyacrylates. Sa densité est égale à 1.155 g/cm^3 et son poids moléculaire (2000 g/mol) se situe dans la zone où l'efficacité de ce type d'inhibiteur est optimale (Figure 33).

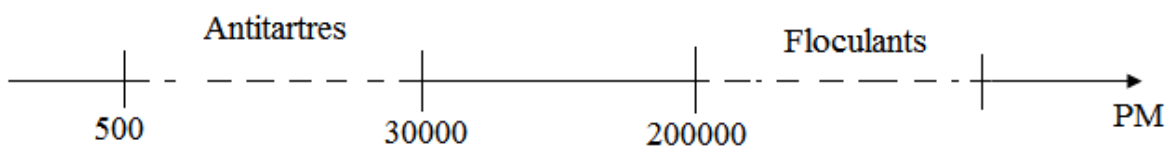


Figure 33 : Propriétés des polyacrylates en fonction de leurs poids moléculaires.

Pour un $\text{pH} = 11$, le degré d'ionisation du RPI2000 atteint 90% d'où un effet inhibiteur accru en solution alcaline (BEN AHMED, 2011). Ceci, peut expliquer l'augmentation du temps d'entartrage à une faible concentration.

Ce polyacrylate a été testé par KETRANE (2010). Ses résultats ont montré que les courbes chronoampérométriques obtenues en présence de cet inhibiteur ne suivent pas la même allure que celle obtenue par l'eau sans inhibiteur. En plus, une concentration de 2 mg/L de RPI2000 est

retenue comme une concentration optimale pour inhiber une solution calcocarbonique pure à 30 °F pour une température égale de 20 °C.

Pour vérifier la présence d'éléments toxiques, les caractéristiques données par le Tableau 17 montrent qu'aucune présence significative en métaux lourds a été détecté dans le polyacrylate RPI2000 (KETRANE, 2010).

Selon WALHA (1999), l'analyse élémentaire de ce produit montre qu'il contient 69 % d'eau et 31 % de produit actif. Le RPI2000 ne contient pratiquement pas de phosphore (0.03 mg/L) et d'azote (0.2 mg/L).

Tableau 17: Résultats et caractéristiques d'analyse de l'inhibiteur commercial RPI2000 (KETRANE, 2010).

Inhibiteur d'entartrage	Polycarboxylate de sodium RPI2000
Nature	Polyacrylate
Densité	1.155
Aspect et couleur	Liquide sans couleur
Action avec de l'eau	Soluble
Ca (mg/L)	9.73
Mg (mg/L)	1.37
K (mg/L)	25.20
Na (mg/L)	19447.90
S (mg/L)	8862.53
Al (mg/L)	0.21
As (mg/L)	0.18
Cd (mg/L)	-
Cr (mg/L)	0.03
Cu (mg/L)	0.12
Fe (mg/L)	-
Mn (mg/L)	0.01
Pb (mg/L)	-
Ni (mg/L)	-
Se (mg/L)	0.22
Si (mg/L)	44.26
Sn (mg/L)	0.16
Sr (mg/L)	0.06
Ti (mg/L)	-
Zn (mg/L)	0.04

II.4. Inhibition de l'entartrage par le RS1600 :

L'évolution au cours du temps des courbes chronoampérométriques obtenues en présence de RS1600 (vitamines) à différentes teneurs est donnée par la (Figure, 34).

En plus, il est à observer que l'effet de l'inhibiteur a commencé à partir de 2 mg/L et le temps d'entartrage correspondant à $t_E = 13.3$ min avec une inhibition du tartre de 10 %. A un ajout de 600 mg/L, l'effet du RS1600 augmente de 11 fois avec une inhibition du tartre de 91 % et l'eau devient pour cet ajout moyennement entartrante ($i = 7.04 \text{ min}^{-1}$). Par contre, pour 1000 mg/L d'ajout, l'effet inhibiteur croît de 20 fois et l'inhibition est à 95 % et l'eau devient peu entartrante ($i = 4.16 \text{ min}^{-1}$) (Tableau, 18).

L'inhibition totale du tartre se manifeste à une concentration de 1500 mg/L de RS1600 où l'on note un temps d'entartrage tendant vers l'infini (Tableau, 18) et la courbe devient linéaire voir (Figure, 35).

Cette teneur est retenue comme une concentration optimale et le carbonate de calcium n'adhère plus à l'électrode. Plus, la quantité d'inhibiteur croît, plus l'entartrage devient faible et on n'observe plus de dépôt de CaCO_3 .

Bien que les valeurs du temps d'entartrage augmentent relativement avec l'augmentation de la concentration des vitamines, on observe que le courant résiduel reste relativement constant (Tableau 18). Le saut brusque de t_E se manifeste à 600 mg/L d'ajout et pour I_R à 1000 mg/L d'ajout, ce qui traduit l'obtention d'un dépôt moins compact et adhérent.

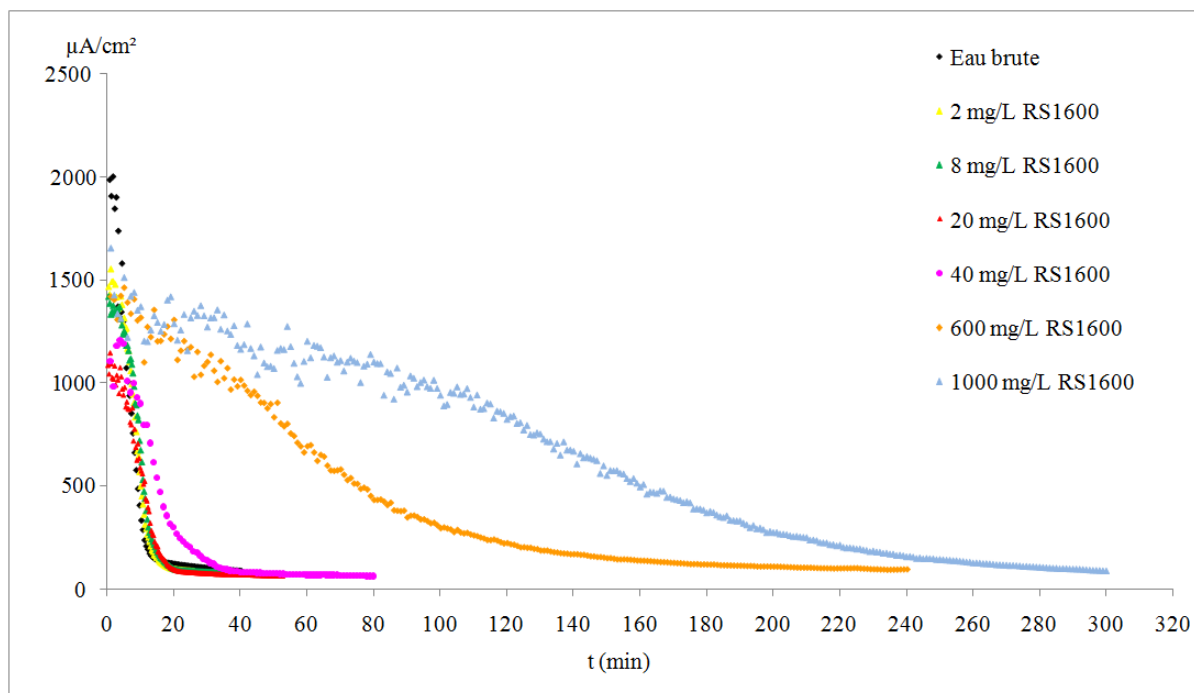


Figure 34 : Courbes chronoampérométriques de l'eau du Hamma pour un ajout de différentes concentrations de RS1600 à 30 °C.

Tableau 18: Evolution du t_E , I_R , i pour l'eau du Hamma en fonction de la concentration de RS1600.

Concentration (mg/L)	Temps d'entartrage (min)	I_R (μA)	$i=1000/t_E$ (min^{-1})
0	12	88.5	83.33
2	13.3	90	75.18
8	15	93	66.66
20	18	96	55.55
40	26	99	38.46
600	135	101	7.40
1000	240	120	4.16
1500	∞	-	-

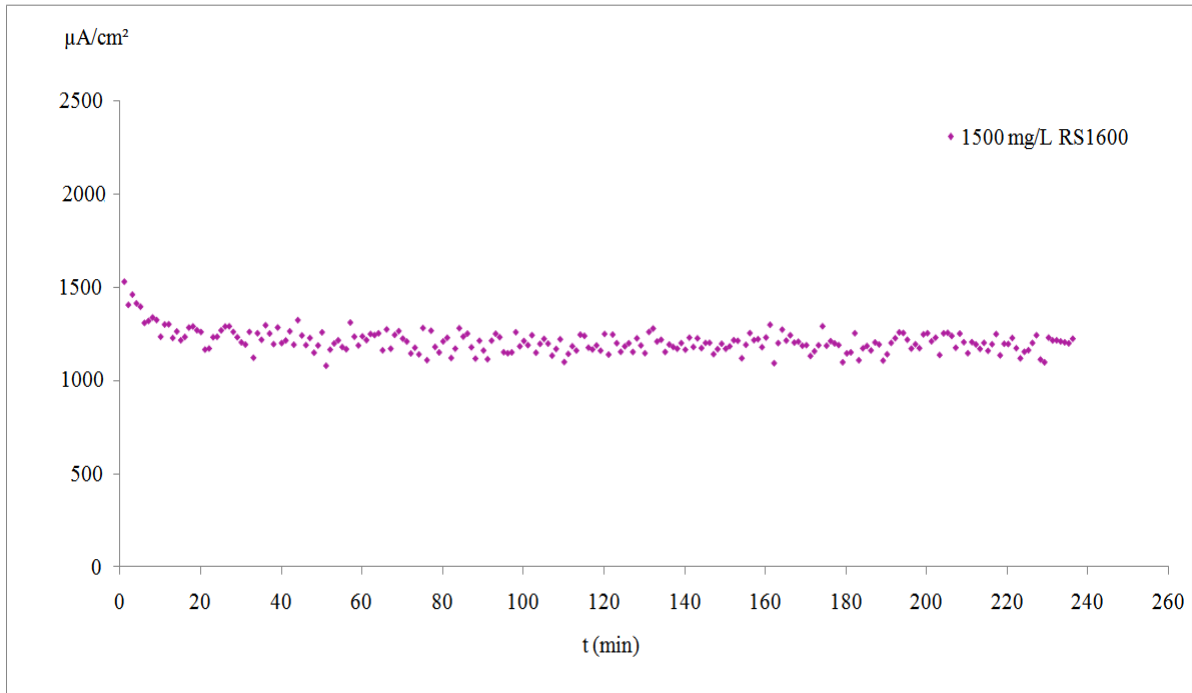


Figure 35: Courbe chronoampérométrique de l'eau du Hamma pour un ajout d'une concentration de 1500 mg/L de RS1600 à 30 °C.

II.5. Conclusion :

Les résultats obtenus par l'utilisation de la méthode d'entartrage accéléré (chronoampérométrie) ont révélé que les eaux du Hamma sont des eaux très entartrantes. Il est à constater que :

- Le temps d'entartrage augmente avec l'augmentation de la concentration de chaque inhibiteur ce qui se traduit par un recouvrement partiel de l'électrode par CaCO_3 .
- La pente de la courbe, lors de la précipitation, est plus faible avec l'eau traitée ce qui traduit une cinétique d'électrodéposition nettement plus lente.
- L'intensité résiduelle est plus élevée pour l'eau traitée par rapport à l'eau brute, ce qui entraîne la formation d'un dépôt moins compact et adhérent.

III. Essai d'impédancemétrie :

III.1. Impédancemétrie des eaux brutes du Hamma :

Afin de caractériser le recouvrement de la surface de l'électrode par les dépôts de tartre des eaux brutes Hamma, on a provoqué la précipitation du carbonate de calcium sur une électrode d'acier doux, par la méthode d'électrodéposition à (-1 V) pendant 60 minutes (ce qui est une durée largement suffisante, pour recouvrir totalement l'électrode de travail de carbonate de calcium). Le diagramme d'impédance du dépôt associé à cette eau est donné par la (Figure 36).

Ce diagramme comporte une boucle à basse fréquence à (droite du diagramme) caractéristique d'une limitation de la vitesse de la réduction électrochimique de l'oxygène dissous par un processus de diffusion de celui-ci à travers la couche de carbonate de calcium.

La boucle haute fréquence à (gauche du diagramme) correspond au contrôle cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène dissous et son extrapolation conduit à la résistance haute fréquence (résistance de transfert de charge), (R_t), qui caractérise la structure plus ou moins compacte et adhérente du dépôt de CaCO_3 .

Selon LIOPIZ et CORNET (1996), la déposition du carbonate de calcium est cinétiquement contrôlée par l'étape la plus lente. La réaction électrochimique de réduction de l'oxygène est sous contrôle diffusionnel. Elle est limitée par l'apport de l'oxygène au sein de la solution vers le métal.

L'examen du diagramme d'impédance obtenu pour l'eau brute révèle une réponse d'interface à deux constantes de temps sous forme de deux boucles capacitives.

D'après le diagramme d'impédance, nous remarquons une valeur importante de la résistance basse fréquence ($9197 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et une très grande valeur de la résistance haute fréquence ($26650 \Omega \cdot \text{cm}^2$) avec une capacité double couche très faible de l'ordre de $40.45 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, ce qui signifie que le dépôt est compact et adhérent.

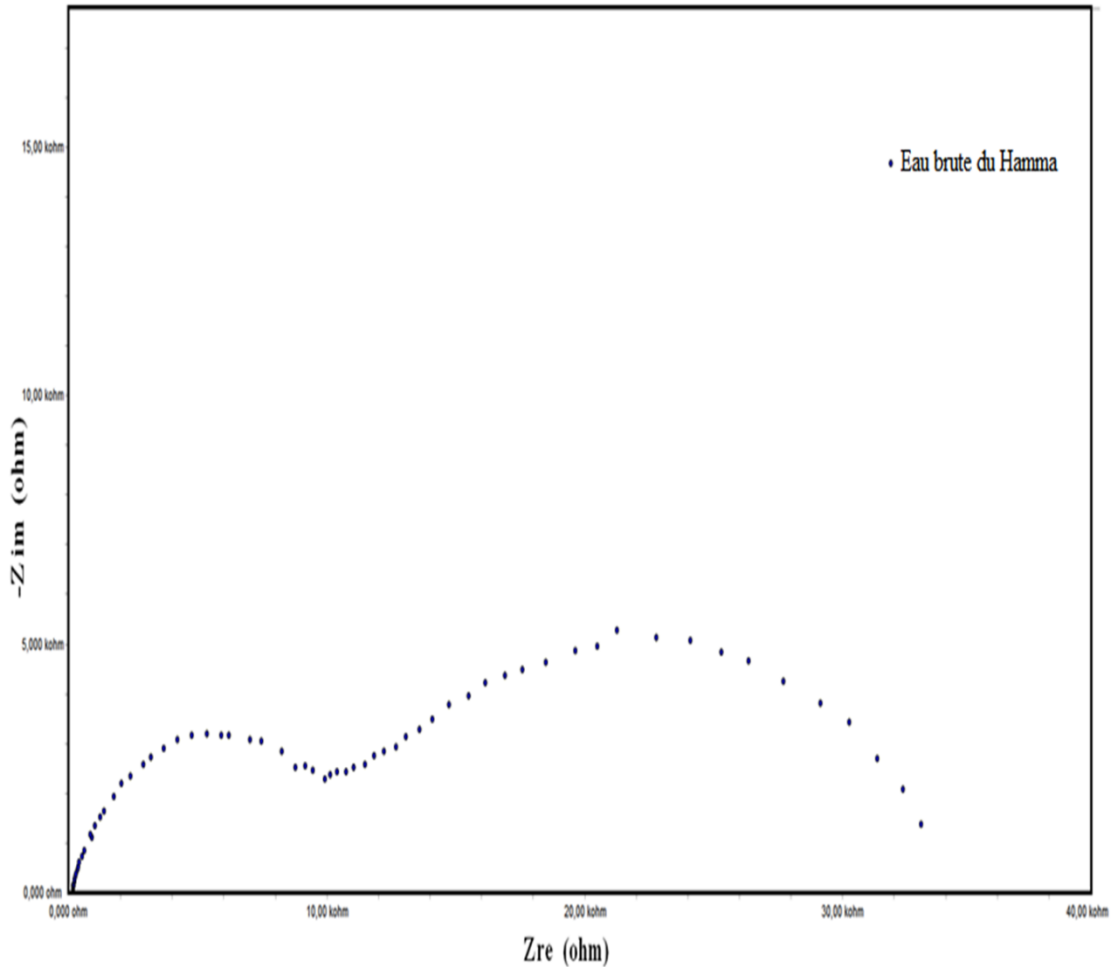


Figure 36: Diagramme d'impédance obtenu à partir de l'eau brute Hamma.

III.2. Impédancemétrie des eaux du Hamma traitées par le $MgCl_2$:

Nous avons ajouté à l'eau du Hamma le magnésium à teneurs croissantes de (10 mg/L à 5g/L). Les diagrammes d'impédance correspondants sont donnés par la (Figure, 37), ils ont été enregistrés après un temps supérieur au temps d'entartrage donné pour chaque concentration par chronoampérométrie.

On observe que la taille des deux boucles (basse et haute fréquence) diminue et la capacité double couche augmente (C_d) pour les eaux traitées par le magnésium. Son effet est net avec un ajout de 10 mg/L où la résistance de polarisation (R_p) diminue de 26650 à 13930 $\Omega.cm^2$ et la résistance de transfert de charge diminue (R_t) de 9197 à 6920 $\Omega.cm^2$, par contre la capacité double couche augmente de 40.45 à 65.40 $\mu F.cm^{-2}$ (Tableau, 19) et (Figure, 38).

L'eau traitée à 5 g/L de $MgCl_2$ apparaît comme très peu incrustante, la R_t diminue d'un facteur de 9.61 et le pourcentage d'inhibition atteint 89.59 % ce qui confirme que l'ajout du magnésium aux

eaux dures Hamma a un effet sur la diminution de la déposition du carbonate de calcium (Tableau 19).

Ce résultat est très important comparativement avec le résultat de ROSSET et al. (1996) où la diminution de R_t a été réalisée avec un facteur de 1.79 pour l'eau du forage de Penne-Saint-Sylvestre grâce à un appareil anti tartre.

KHALIL et al. (1993) ont démontré l'efficacité de l'acide aminotris (méthylène phosphonique) (ATMP) par l'utilisation de la méthode d'impédance. Leurs diagrammes sont enregistrés avec une allure différente. Ces auteurs ont constaté que l'addition de l'ATMP conduit à la disparition de la branche diffusionnelle qui existe dans le diagramme de l'eau brute.

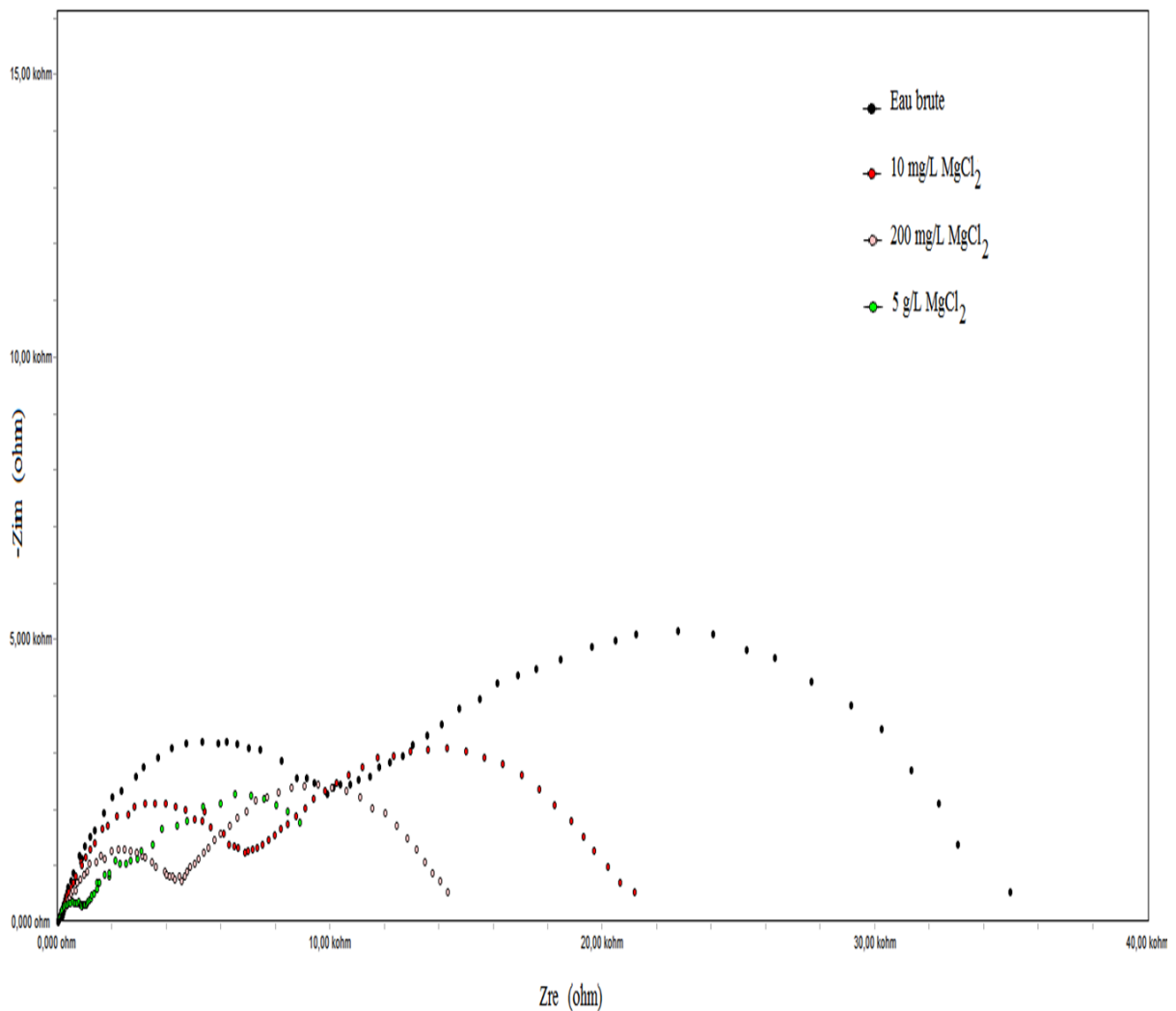


Figure 37: Courbes d'impédances électrochimiques pour un ajout de différentes concentrations de $MgCl_2$ à 30 °C.

Tableau 19 : Résultats d'impédances électrochimiques en présence de $MgCl_2$ à 30 °C.

Concentration (mg/L)	R_p ($\Omega.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_d ($\mu F.cm^{-2}$)	% d'inhibition	Facteur de diminution de R_t
0	26650	9197	40.45	-	-
10	13930	6920	65.40	24.75	1.33
200	9466	4609	96.81	49.88	2
5000	9314	957	274.50	89.59	9.61

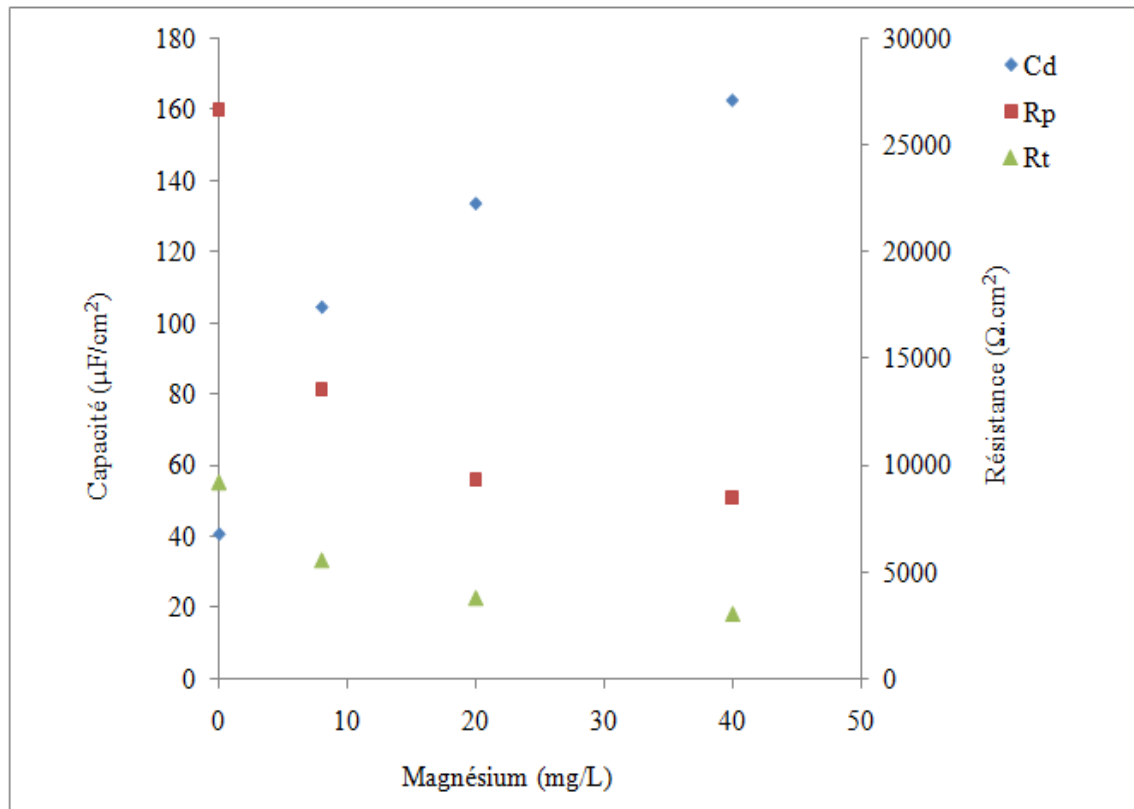


Figure 38: Variation de la C_d , R_p et R_t en fonction de la concentration du magnésium pour l'eau brute et traitée du Hamma.

III.3. Impédancemétrie des eaux du Hamma traitées par le RPI2000 :

Les courbes d'impédances enregistrées des dépôts du carbonate de calcium des eaux du Hamma traitées avec le polyacrylate (RPI2000) à des concentrations croissantes sont données par la Figure (39).

Le traitement des eaux du Hamma a montré que dès l'ajout de 0.05 mg/L de RPI2000, la résistance de polarisation (R_p) diminue de 26650 à 13910 $\Omega.cm^2$ et la résistance de transfert de charge (R_t) diminue de 9197 à 4891 $\Omega.cm^2$. Par contre, la capacité double couche augmente de 40.45 à 88,42 $\mu F.cm^{-2}$, ce qui traduit un retard à la précipitation et une diminution de l'épaisseur de la couche de tartre (Tableau, 20), (Figure, 40). On peut dire donc que l'oxygène dissous est réduit facilement à la surface de l'électrode. Il passe à travers les pores dans les cavités sous les blocs de cristaux de calcite. Ce phénomène a été bien décrit par GABRIELLI et al. (1997).

L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. Elle atteint 81.51 % grâce à un ajout de 7 mg/L de RPI2000 où le facteur de diminution de R_t atteint une valeur de l'ordre de 5.41 (Tableau 20).

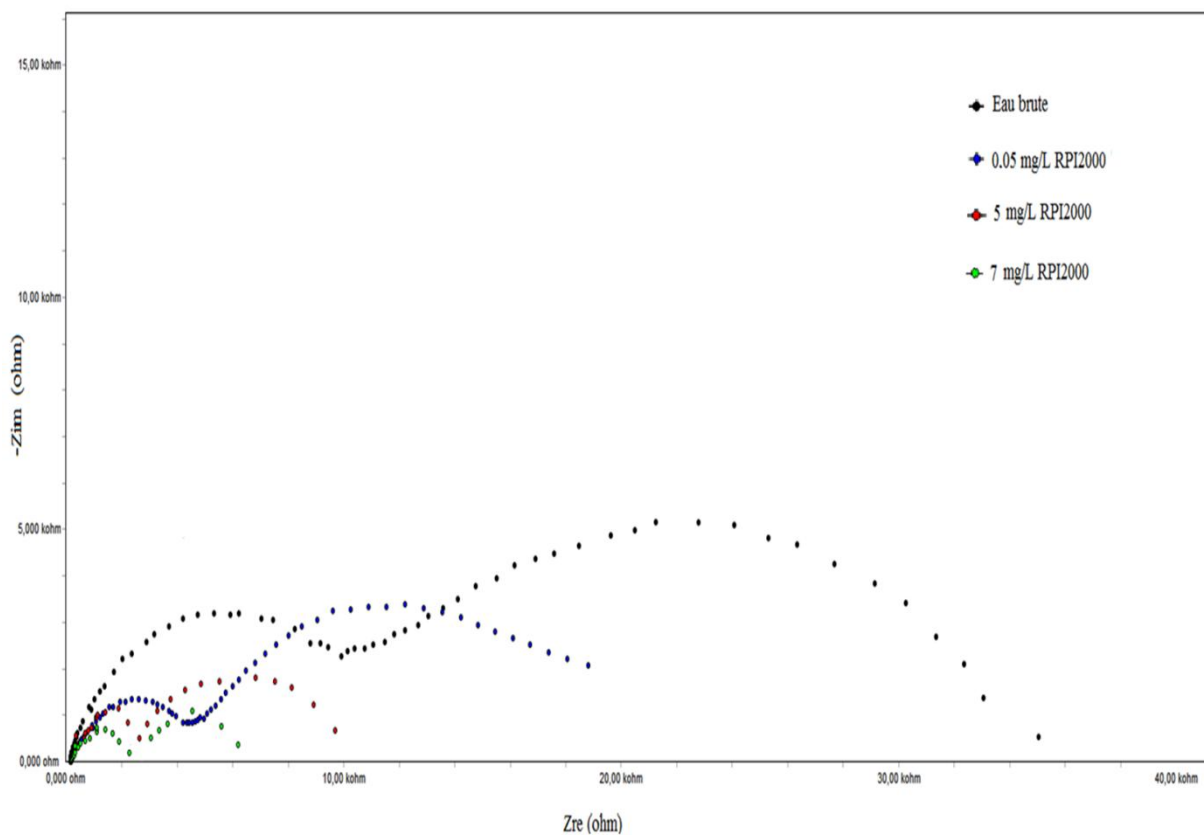


Figure 39: Courbes d'impédances électrochimiques pour un ajout de différentes concentrations de RPI2000 à 30 °C.

Tableau 20 : Résultats d'impédance électrochimiques en présence de RPI2000 à 30 °C.

Concentration (mg/L)	R_p ($\Omega.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_d ($\mu F.cm^{-2}$)	% d'inhibition	Facteur de diminution de R_t
0	26650	9197	40.45	-	-
0.05	13910	4891	88.42	46.81	1.88
5	7500	2800	112.2	69.55	3.28
7	3400	1700	135.2	81.51	5.41

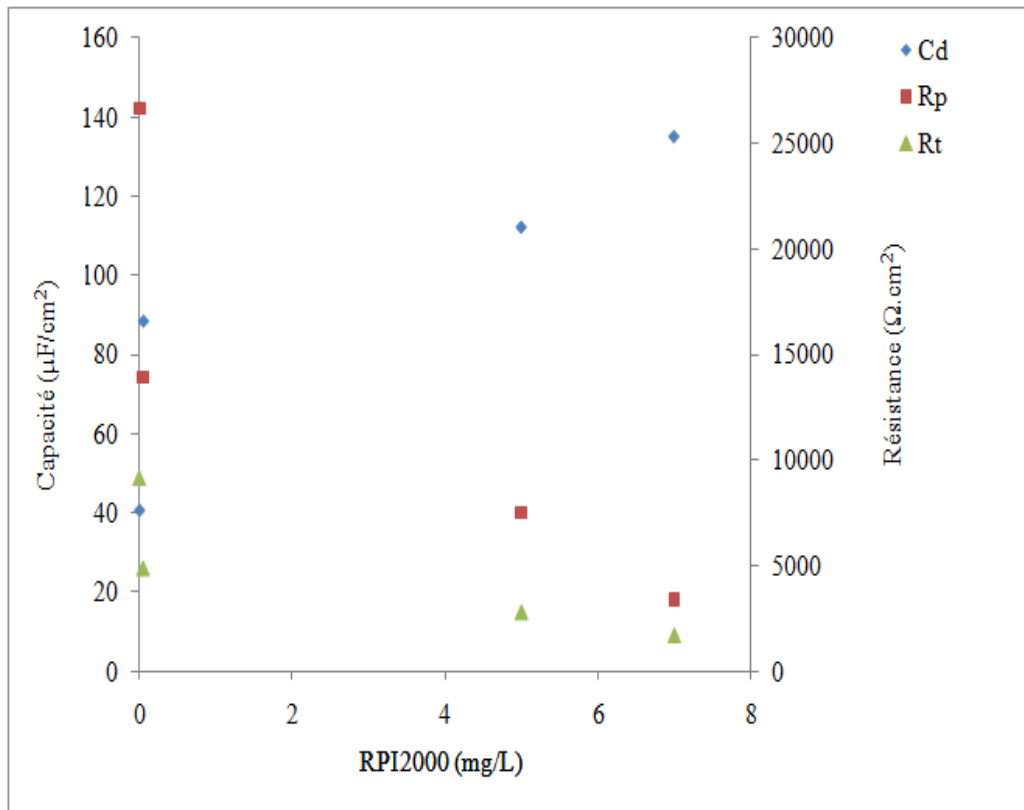


Figure 40: Variation de la C_d , R_p et R_t en fonction de la concentration du RPI2000 pour l'eau brute et traitée du Hamma.

III.4. Impédancemétrie des eaux du Hamma traitées par le RS1600:

Les diagrammes d'impédance enregistrés pour les eaux du Hamma avec (RS1600) et sans inhibiteur sont présentés par la Figure (41). Le modèle de Nyquist a été utilisé pour déterminer les valeurs de la résistance de polarisation (R_p), les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) et les valeurs de la capacité double couche (C_d). Les résultats sont donnés par le Tableau (21).

Nous observons que l'ensemble des diagrammes obtenus présentent la même allure pour toutes les concentrations. Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) et la résistance de transfert de charge (R_t) pour l'eau brute sont 26650 et 9197 $\Omega.cm^2$. En présence de 8 mg/L de vitamines (RS1600), on constate que ces valeurs ont diminué d'une façon très importante et ont atteint les valeurs 13540 et 5560 $\Omega.cm^2$, mais pour une addition de 20 mg/L jusqu'à 40 mg/L, la chute des résistances est moins importante comparativement avec le premier ajout (8 mg/L), les résistances ont chuté de 9345 à 8500 $\Omega.cm^2$ pour la résistance de polarisation et de 3800 à 3055 $\Omega.cm^2$ pour la résistance de transfert de charge (Tableau, 21) et (Figure, 42).

A l'inverse, les valeurs de la capacité double couche sont passées de 40,45 $\mu F.cm^{-2}$ (pour le dépôt obtenu de l'eau brute) à 162,7 $\mu F.cm^{-2}$ (dépôt résultant de l'eau traitée à 40 mg/L de RS1600), soit une augmentation de 4 fois. L'efficacité de l'inhibition est de 66,78 %.

D'après nos résultats, l'ajout de concentrations croissantes de RS1600 conduit à une diminution du diamètre des deux demi-cercles et une augmentation de la capacité double couche. Nous constatons que le transfert de charge et la diffusion se font plus facilement en surface car le taux de recouvrement de la surface de l'électrode par le carbonate de calcium devient de plus en plus faible.

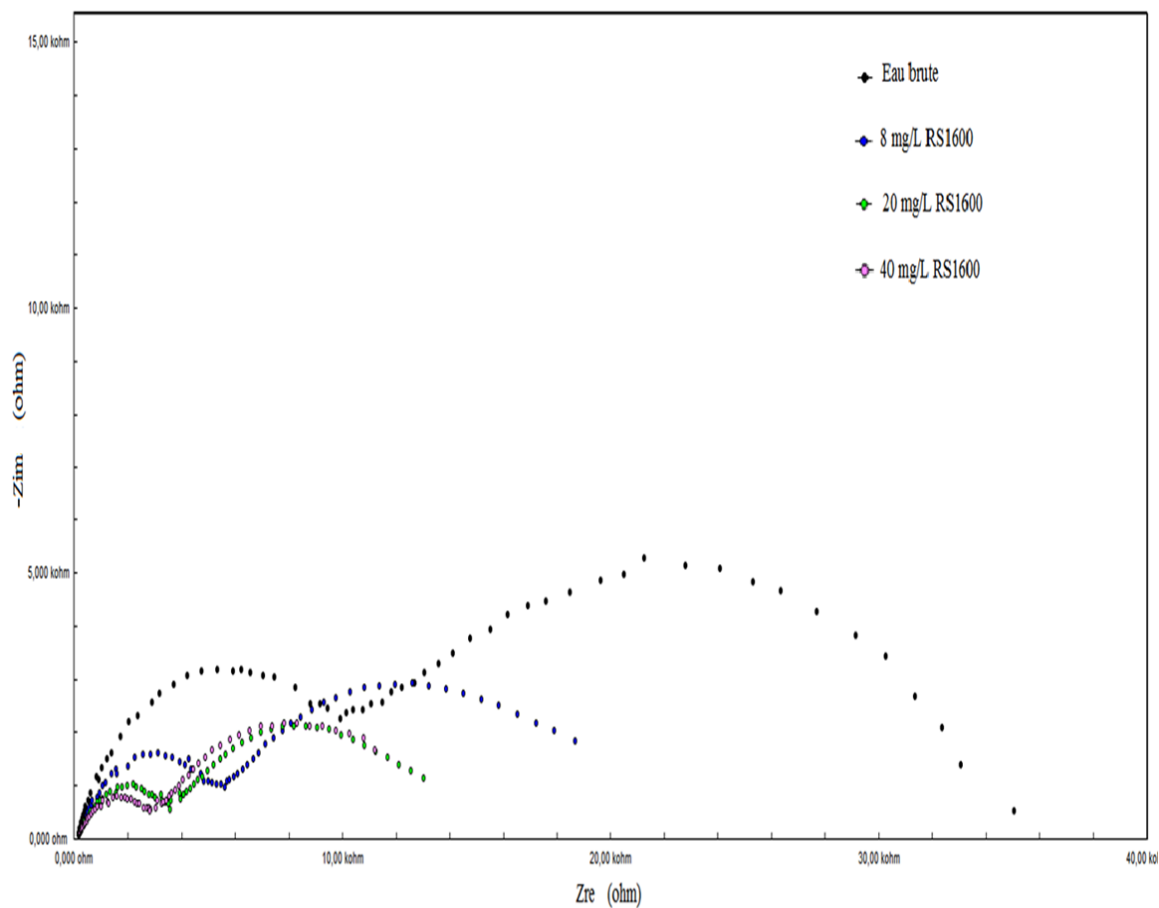


Figure 41: Courbes d'impédance électrochimiques pour un ajout de différentes concentrations de RS1600 à 30 °C.

Tableau 21 : Résultats d'impédance électrochimiques en présence de RS1600 à 30 °C.

Concentration (mg/L)	R_p ($\Omega.cm^2$)	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_d ($\mu F.cm^{-2}$)	% d'inhibition	Facteur de diminution de R_t
0	26650	9197	40.45	-	-
8	13540	5560	104.4	39.54	1.65
20	9345	3800	133.6	58.68	2.42
40	8500	3055	162.7	66.78	3.01

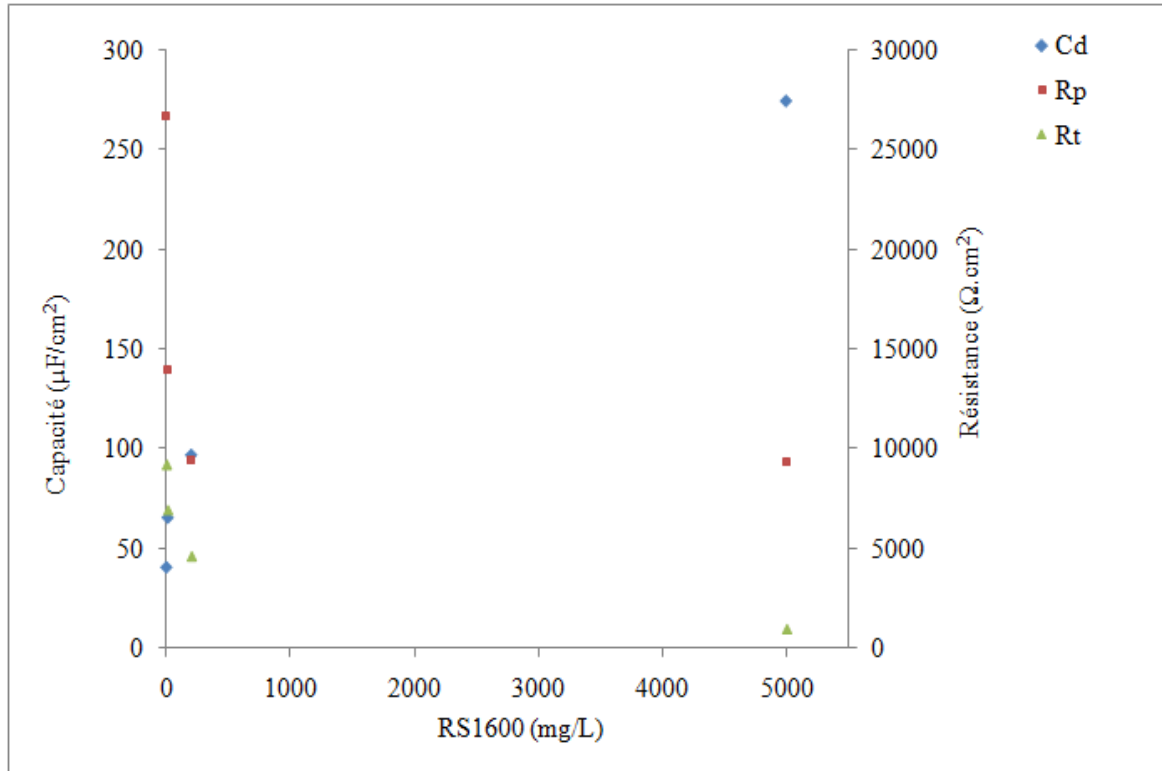


Figure 42: Variation de la C_d , R_p et R_t en fonction de la concentration du RS1600 pour l'eau brute et traitée du Hamma.

III. 5. Conclusion :

La mesure de l'impédance électrochimique sur les dépôts obtenus par les eaux brutes et traitées du Hamma nous permettent d'évaluer l'importance de la couche de tartre grâce à la boucle hautes fréquences et d'analyser les processus de transfert de charge et de diffusion à l'aide de la boucle basses fréquences.

Les résistances à haute fréquence ($26650 \Omega.cm^2$) et à basse fréquence ($9197 \Omega.cm^2$) sont plus grandes pour la couche de tartre déposée à partir de l'eau brute ce qui entraîne la formation d'un dépôt de carbonate de calcium sur la surface de l'électrode de travail plus compact et adhérent.

Le tracé des diagrammes d'impédance, dont l'exploitation conduit aux valeurs des différents paramètres (R_p , R_t et C_d), apparaît comme une méthode fine d'étude de l'entartrage. Il est à noter l'efficacité de l'action antitartre des trois inhibiteurs (le magnésium efficace à 89.59 % pour un ajout de (5 g/L), le polyacrylate efficace à 81.51 % pour un ajout de (7 mg/L) et les vitamines efficaces à 66.78 % pour un ajout de (40 mg/L)). Donc, le polyacrylate reste le meilleur inhibiteur car il agit à une très faible concentration.

IV. Essai de précipitation contrôlée rapide :

Afin de suivre la cinétique du processus de (germination-croissance) du carbonate de calcium en absence et en présence d'inhibiteurs (Mg^{2+} , RPI2000, RS1600), la méthode de précipitation contrôlée rapide a été utilisée.

Les Figures (43-54) donnent l'allure des courbes obtenues en pH-métrie et en résistivimétrie pour l'eau non traitée et la même eau ayant subi un traitement par les différents inhibiteurs.

La capacité d'entartrage de ces eaux est alors caractérisée par la prise de mesures de pH et de résistivité en fonction du temps. Les résultats sont donnés par les Annexes (15 -26).

Le maximum pour les courbes de (pH, temps) correspond au seuil de précipitation de l'eau considérée. Sur les courbes (résistivité, temps), la cinétique de précipitation est caractérisée par la différence de pente des courbes tandis que le seuil de précipitation peut être déterminé au niveau de la zone de changement de pente. L'expérience montre cependant que le seuil de précipitation est déterminé avec un maximum de précision en pH-métrie alors que la cinétique de précipitation est mieux appréhendée par la mesure de la résistivité (LEDION et al. 1999).

La Figure (43) montre que, dès que 0.4 mg/L de magnésium a été ajouté à l'eau brute du Hamma, le temps de précipitation du tartre se retarde de 5 min. Il avait un faible effet sur l'inhibition de l'entartrage. A des concentrations inférieures à cette valeur, il n'y avait aucun effet sur l'élimination du tartre.

Avec l'augmentation de la concentration du magnésium (40, 80, 100 mg/L), la capacité à inhiber la déposition du carbonate de calcium a été améliorée Figures (44-46). Le temps de précipitation croît avec l'augmentation de la concentration de Mg^{2+} , ceci entraîne une meilleure efficacité d'inhibition.

A partir de 100 mg/L d'ajout de Mg^{2+} , la germination est bloquée.

Nos résultats sont en accord avec ceux de ZHANG et DAWE (2000). Leurs expériences montrent que le taux de croissance de la calcite est réduit par la présence de magnésium. Plus le taux de Mg^{2+}/Ca^{2+} est élevé dans la solution, plus la vitesse de croissance des cristaux est faible dans une solution sursaturée de carbonate de calcium.

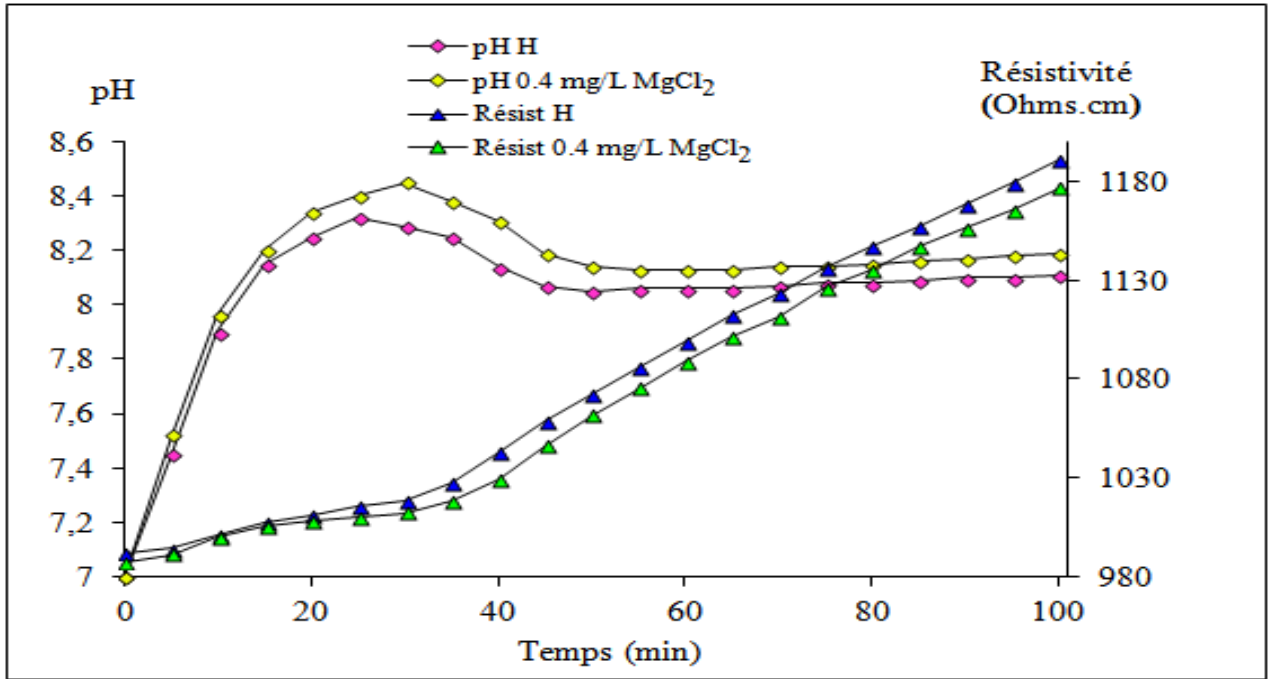


Figure 43 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 0.4 mg/L de magnésium.

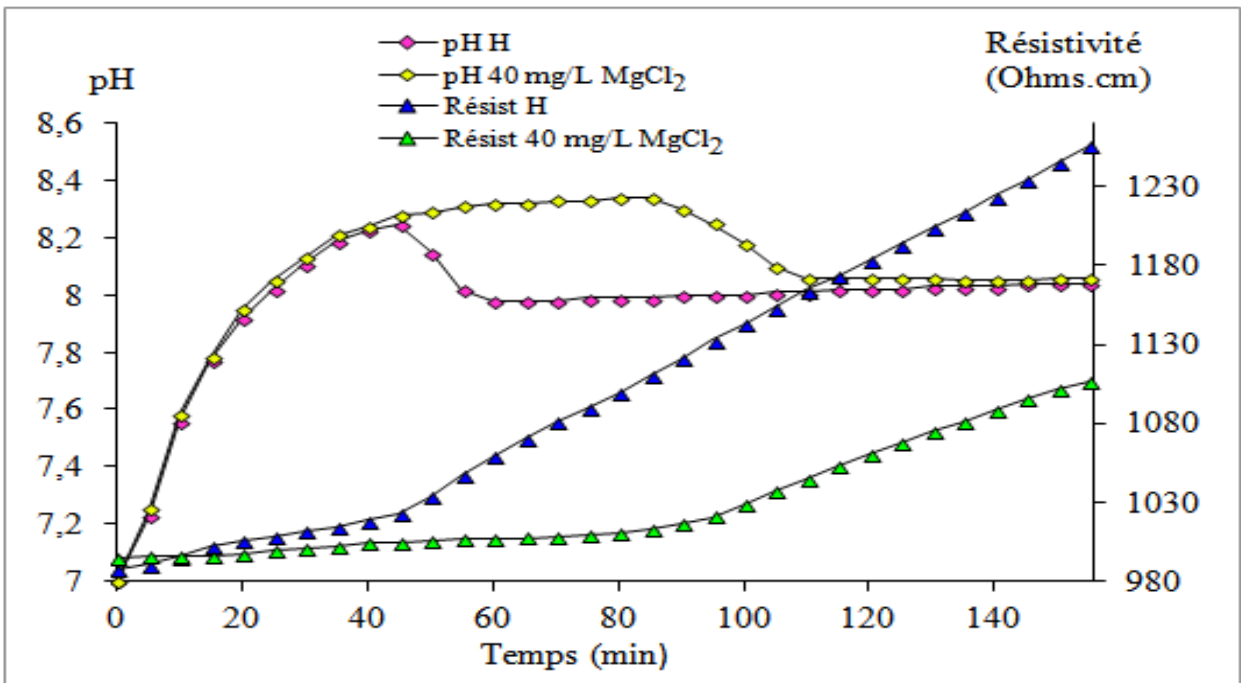


Figure 44 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 40 mg/L de magnésium.

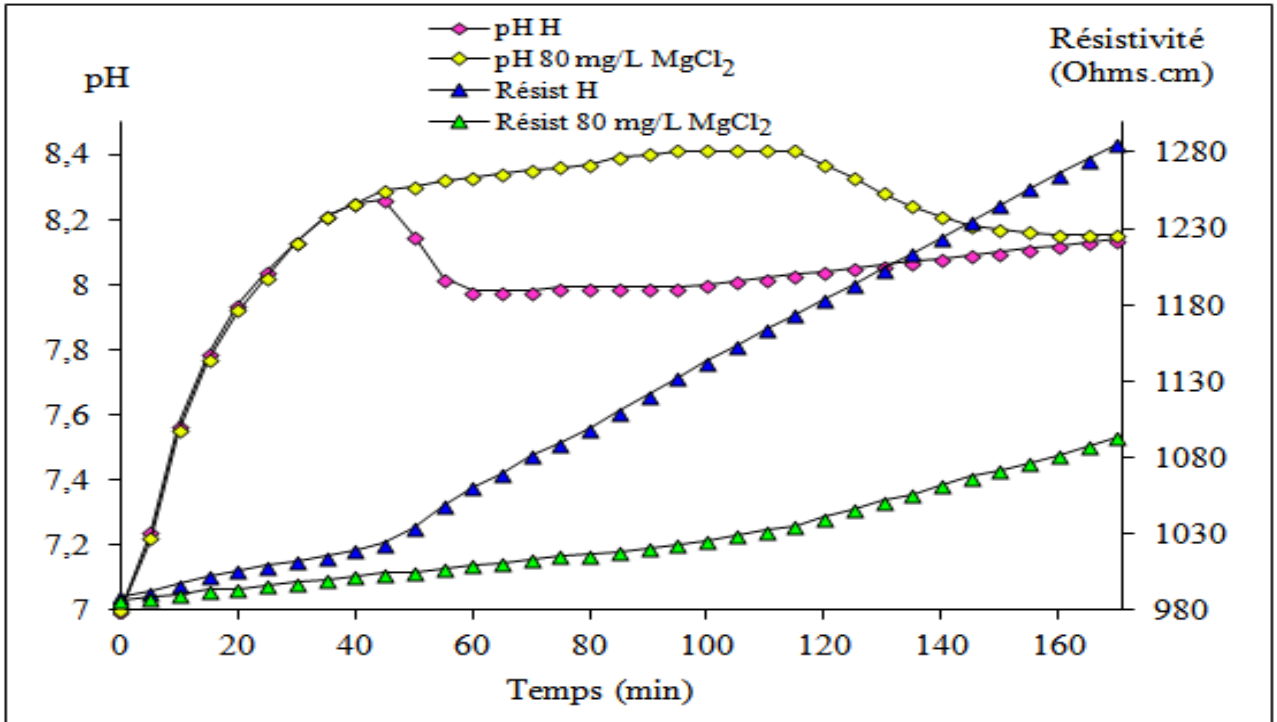


Figure 45 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 80 mg/L de magnésium.

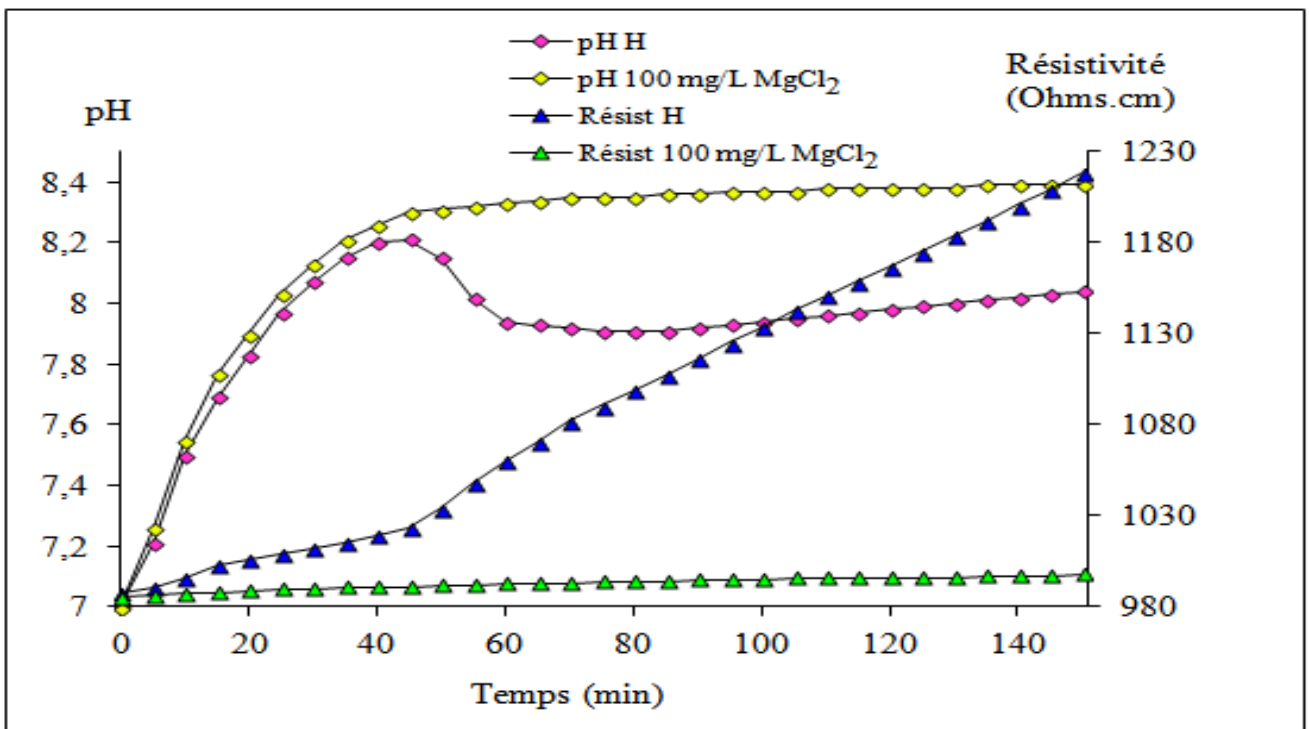


Figure 46 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 100 mg/L de magnésium.

Pour les essais effectués en présence du RPI2000, la Figure (47) montre que le temps de précipitation du tartre se retarde de 15 min lors de l'ajout de 0.05 mg/L de RPI2000 à l'eau brute du Hamma. L'effet d'inhibition est plus remarquable en présence de RPI2000 comparativement avec le magnésium car le blocage de la précipitation se manifeste pour une teneur inférieure à 0.4 mg/L.

La germination du carbonate de calcium est fortement retardée pour (0.2 et 0.3 mg/L) d'ajout de RPI2000 Figures (48, 49) et elle est bloquée pour une teneur de 0.6 mg/L Figure (50). Ce qui correspond à la disparition totale de la précipitation du CaCO_3 .

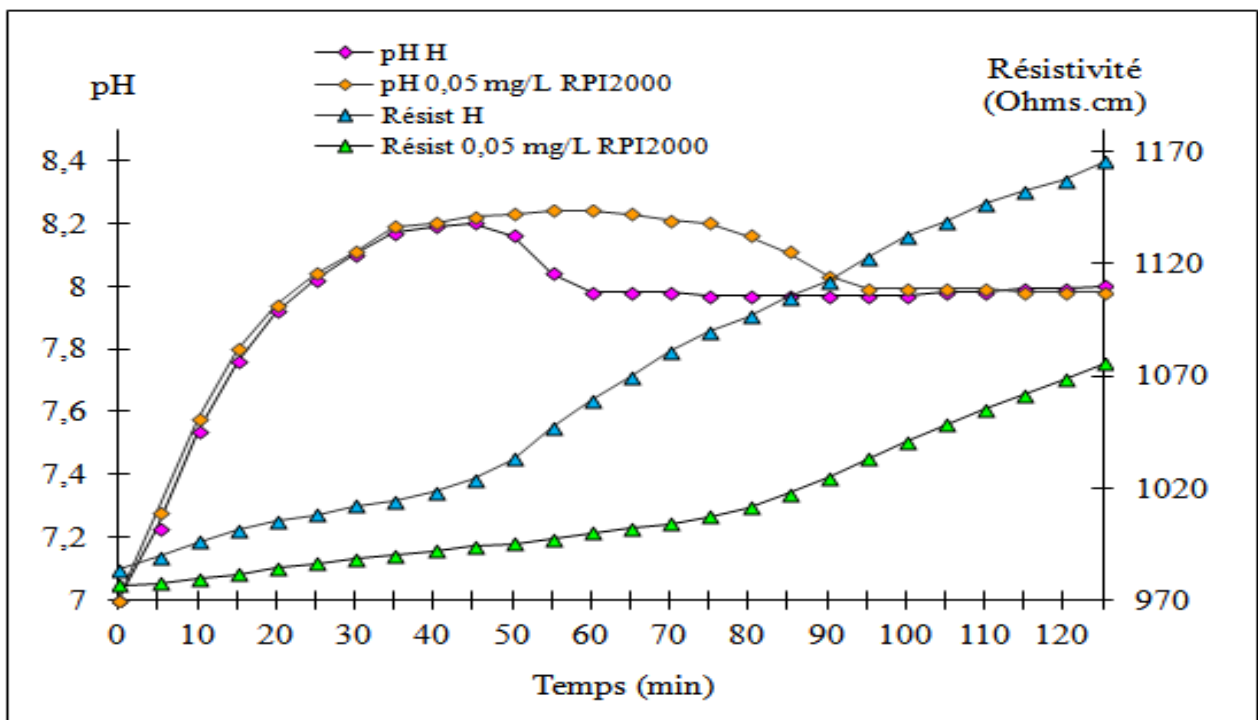


Figure 47 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 0.05 mg/L de RPI2000.

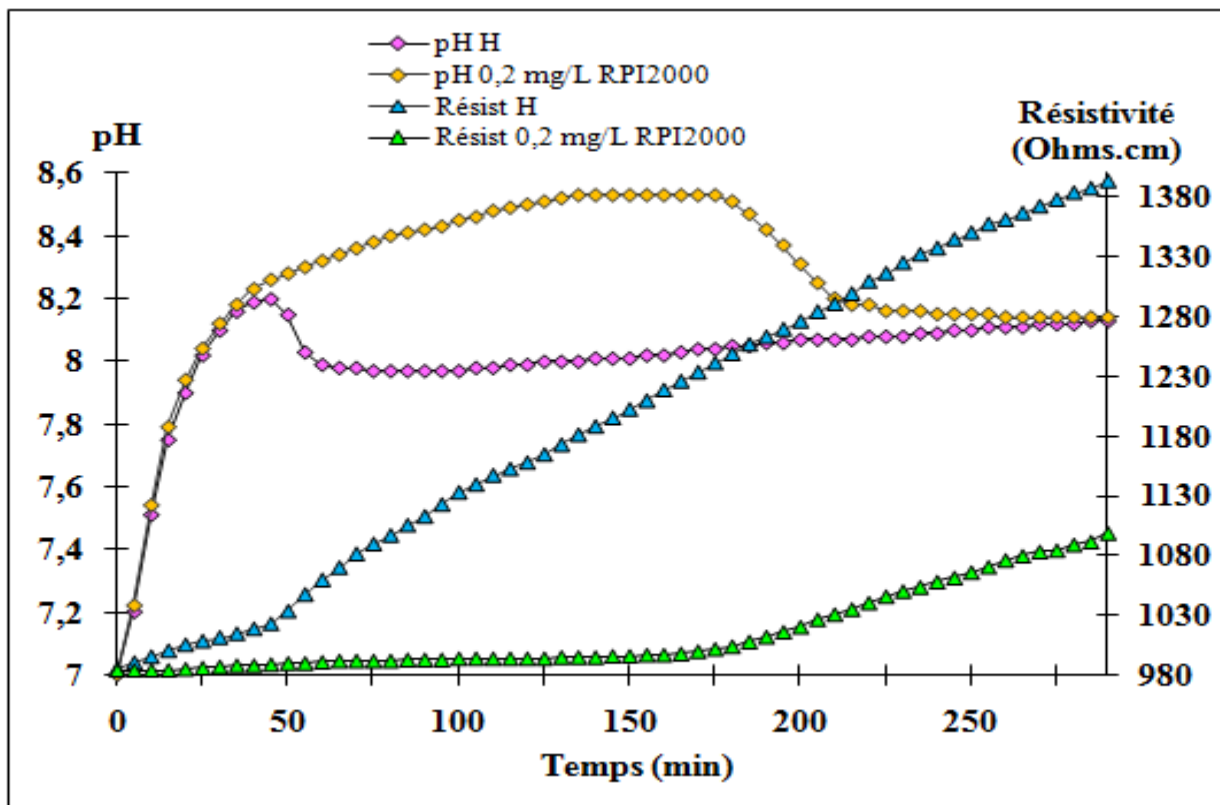


Figure 48 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 0.2 mg/L de RPI2000.

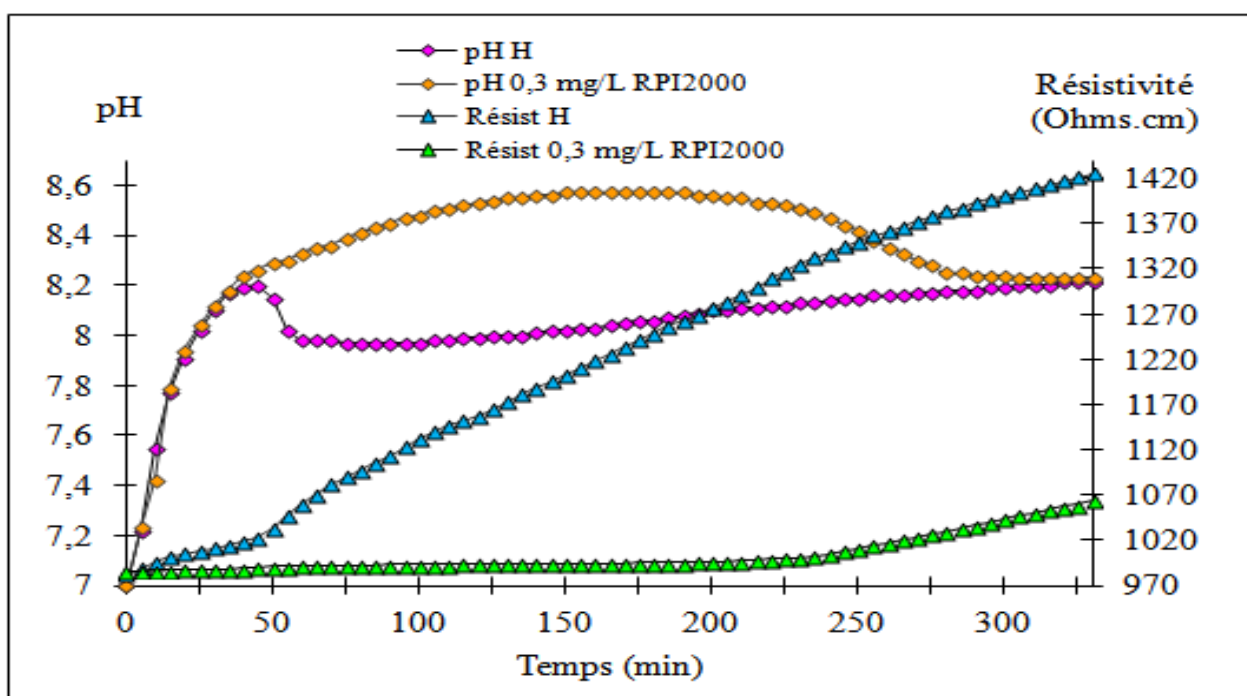


Figure 49 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 0.3 mg/L de RPI2000.

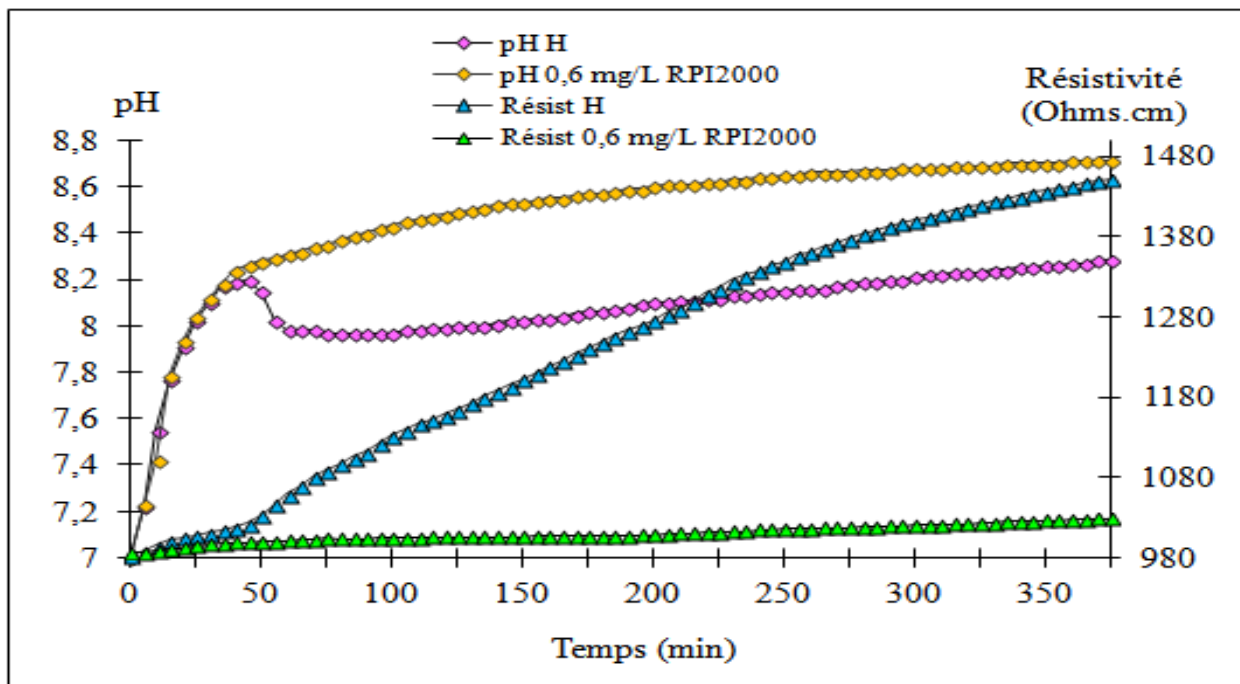


Figure 50 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 0.6 mg/L de RPI2000.

Pour les essais PCR réalisés en présence de vitamines (B1, B6) (RS1600), l'effet inhibiteur est visible pour un ajout de 1.5 mg/L à l'eau brute du Hamma et le temps de précipitation du tartre se retarde de 15 min Figure (51).

L'effet inhibiteur est encore plus important quand la concentration de (RS1600) est comprise entre 15 et 100 mg/L où la pente de la courbe de résistivité a été considérablement réduite. Ce domaine de concentrations peut, retarder la précipitation du CaCO_3 Figures (52, 53).

Il est à observer qu'au bout de 190 minutes, aucun précipité n'apparaît. Ceci nous laisse confirmer que 400 mg/L de RS1600 reste la concentration idéale pour l'inhibition totale de la formation du CaCO_3 (Figure, 54).

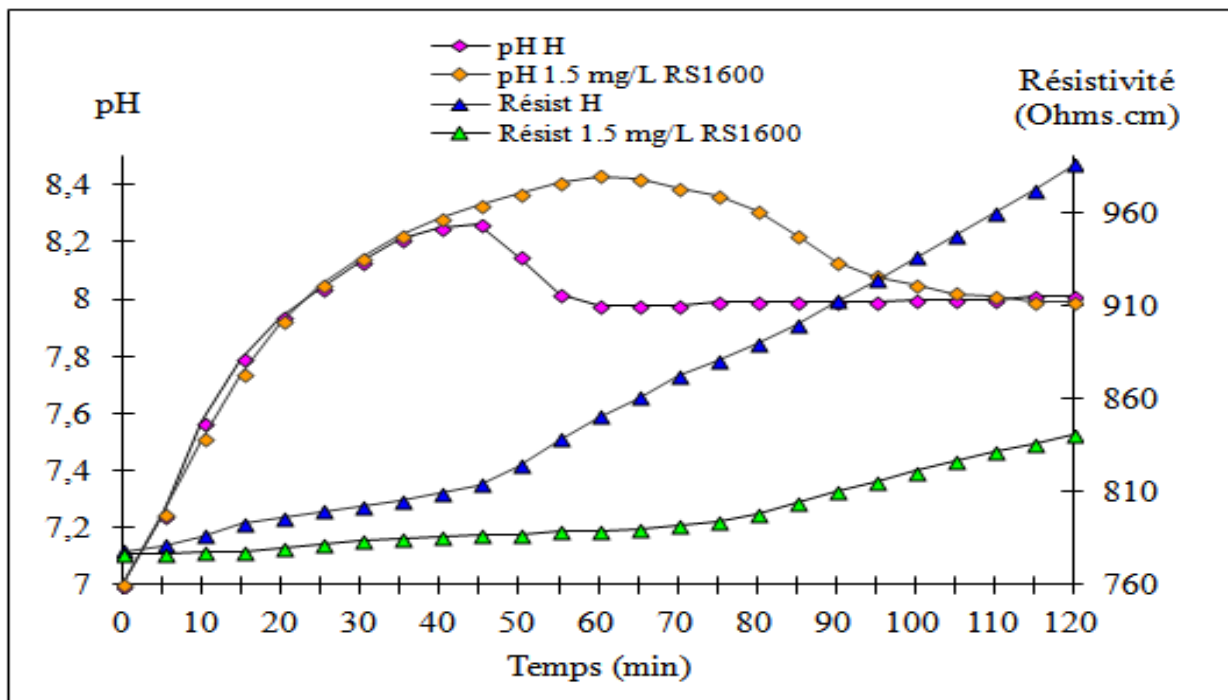


Figure 51 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 1.5 mg/L du RS1600.

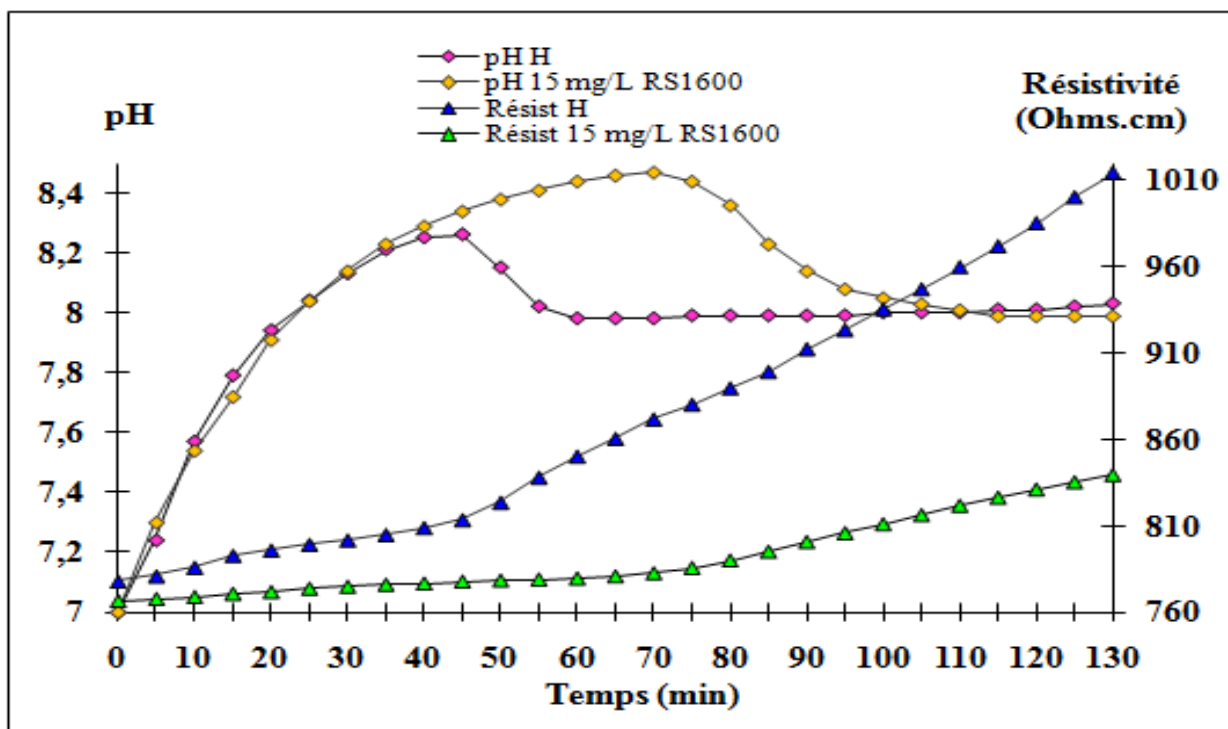


Figure 52 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 15 mg/L du RS1600.

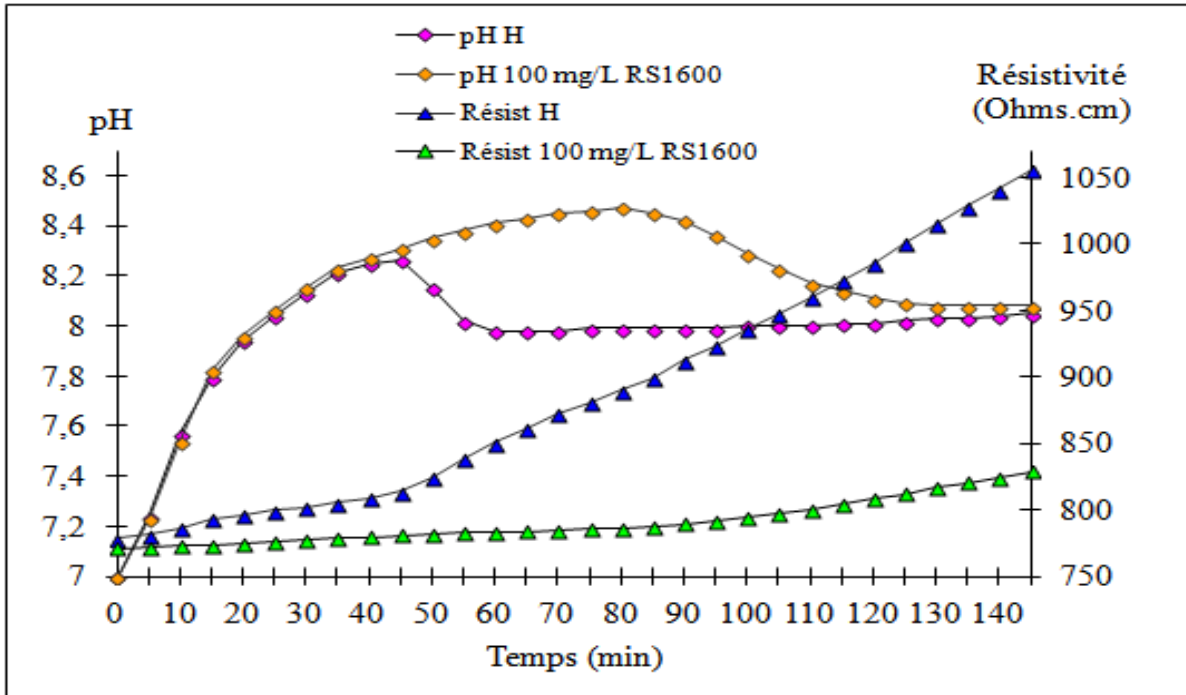


Figure 53: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 100 mg/L du RS1600.

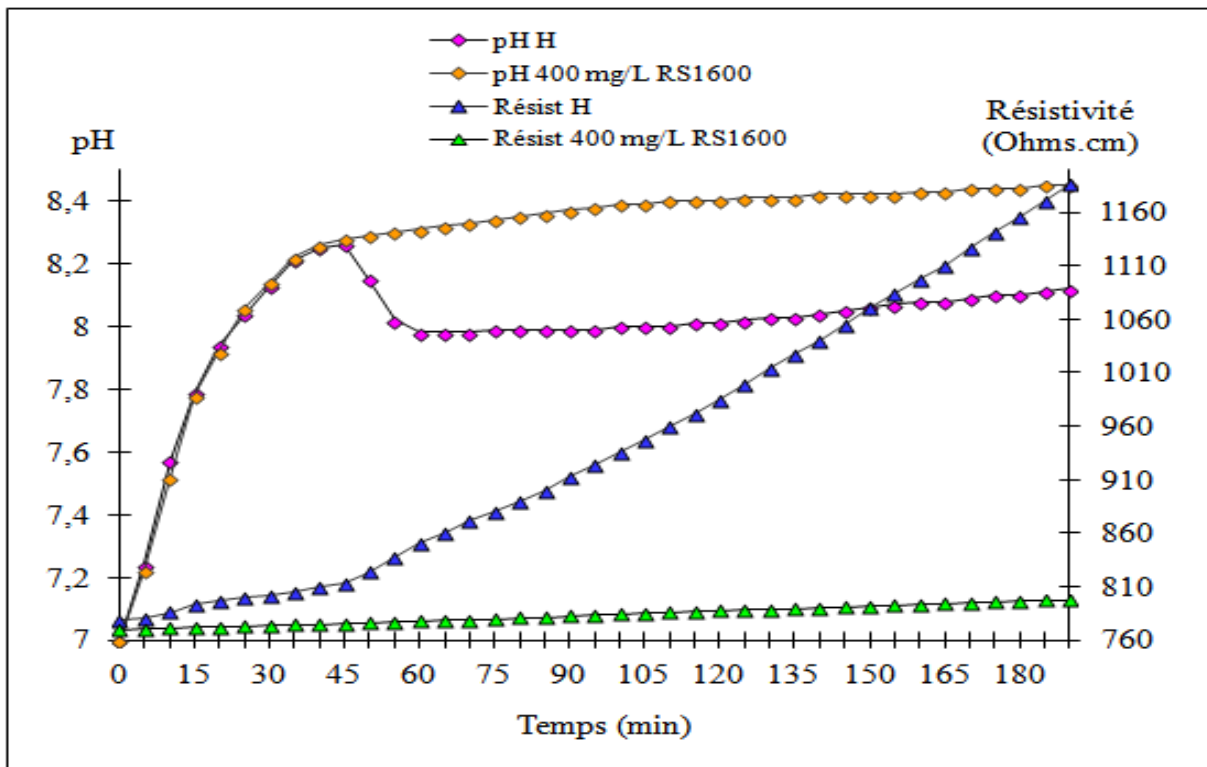


Figure 54 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 400 mg/L du RS1600.

Les essais PCR menés à 30 °C montrent que :

L'efficacité croît avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs (Mg^{2+} , RPI2000 et RS1600) Figures (55-57). L'effet ralentisseur de la précipitation du $CaCO_3$ se manifeste à 0.4 mg/L d'ajout de magnésium, 0.05 mg/L d'ajout de RPI2000 ou 1.5 mg/L d'ajout de RS1600 à l'eau du Hamma.

Les efficacités correspondantes sont : 9.23 %, 58.17 % et 62.02 %. Voir Figures (55-57).

L'effet inhibiteur du RPI2000 est le plus prononcé car il agit à une très faible concentration.

Le blocage total du processus de la (germination-croissance) du tartre commence à partir de 100 mg/L pour le magnésium avec une efficacité de 88.22 %, 0.6 mg/L pour le RPI2000 avec une efficacité de 88.5 % et 400 mg/L pour le RS1600 avec une efficacité de 87.04 %.

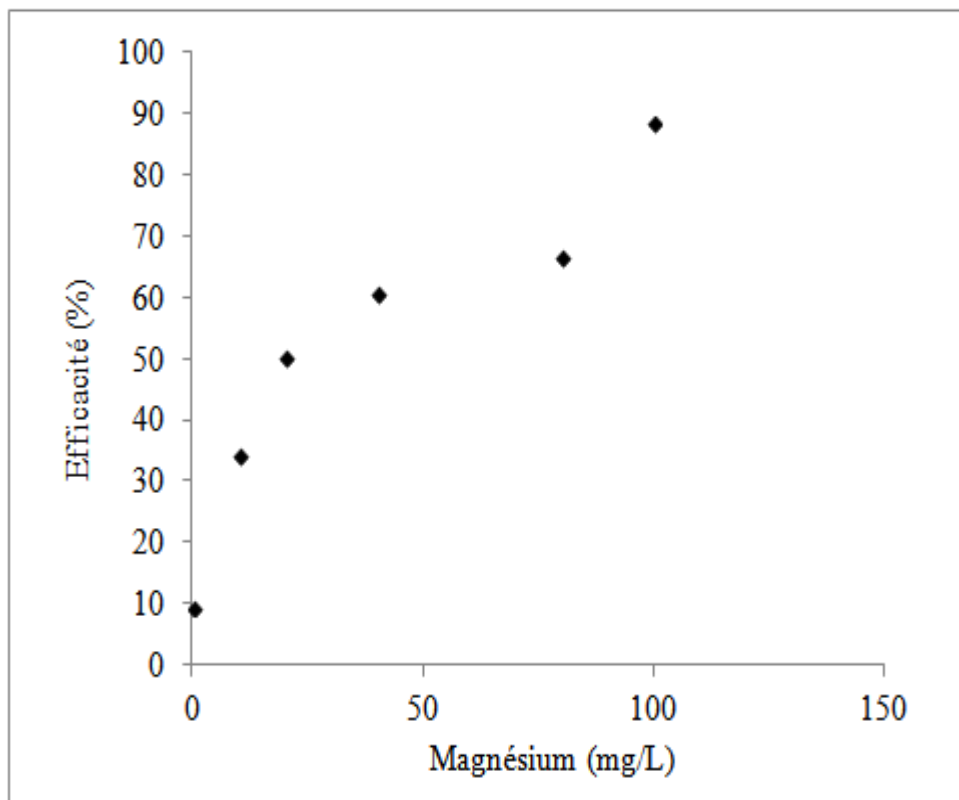


Figure 55: Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration du magnésium.

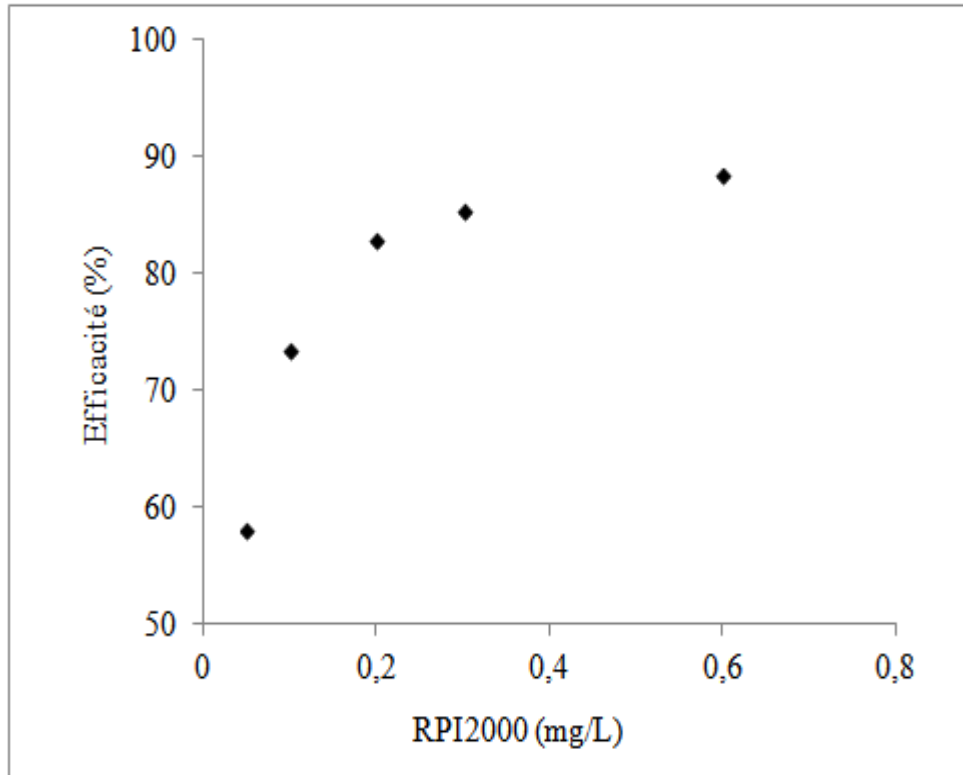


Figure 56: Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration du RPI2000.

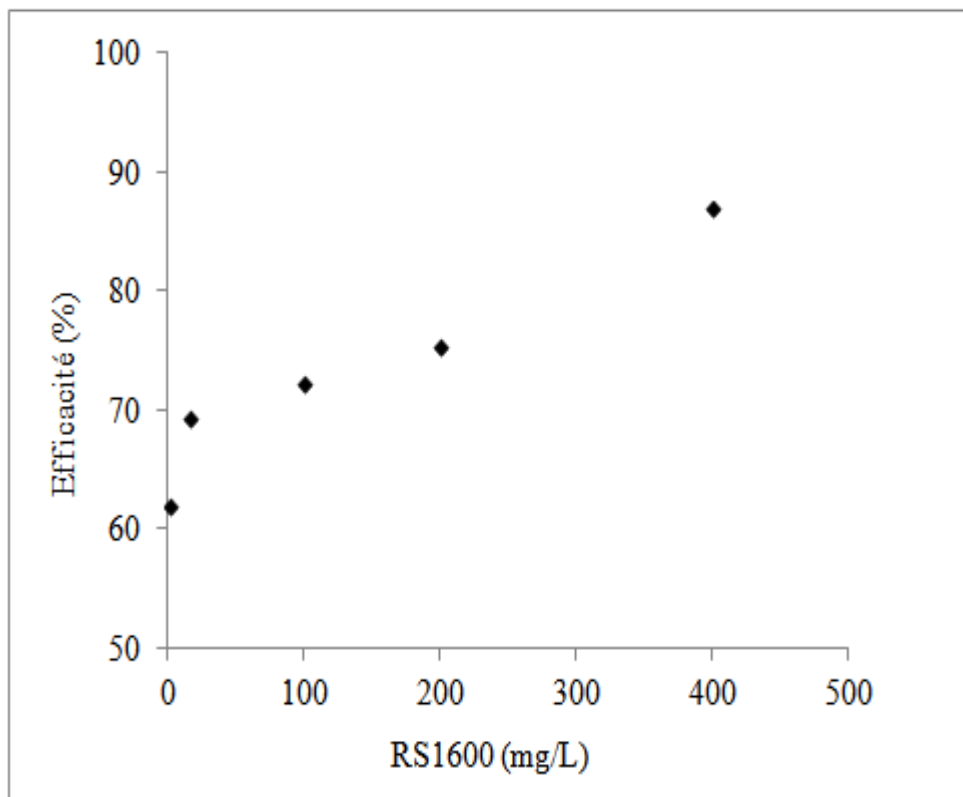


Figure 57: Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration du RS1600.

IV. 1. Conclusion :

La méthode de précipitation contrôlée rapide permet de comparer le pouvoir entartrant de l'eau brute et traitée du Hamma.

D'après nos résultats, le pH augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs (Mg^{2+} , RPI2000 et RS1600), ce qui traduit le retard à la précipitation.

En plus, il y a apparition des précipités à des temps croissants et le taux de précipitation, indiqué par la pente de la courbe de résistivité, a considérablement diminué.

Ces inhibiteurs ont une influence positive sur la formation du carbonate de calcium.

L'effet du polyacrylate est le plus remarquable, car il agit à de très faibles concentrations. On peut, donc, conclure que le polyacrylate sodique (RPI2000) est l'inhibiteur le plus efficace contre la précipitation du carbonate de calcium

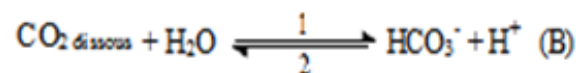
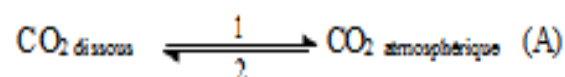
V. Précipitation du $CaCO_3$ par dégazage du CO_2 par agitation :

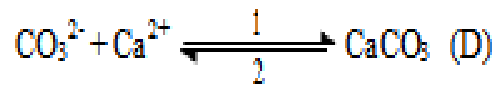
Les résultats de la précipitation du $CaCO_3$ par dégazage du CO_2 par agitation pour l'eau brute du Hamma sont donnés par les Figures (58, 59).

Au début de l'expérience, la solution est riche en CO_2 , plus on la dégaze, plus le pH augmente. Il est à remarquer que l'augmentation du pH est très rapide jusqu'à 30 min passant par un maximum à $pH = 8.19$ (Figure 58). Pour le même temps, il est à constater un maximum qui est aussi enregistré sur la courbe du coefficient de sursaturation : $\Omega = 31.73$ (Figure 59).

Selon ABOUALI et al. (1996), en provoquant un dégazage de l'eau par agitation, l'équilibre (A) tend à s'établir, par déplacement dans le sens 1, en conséquence l'équilibre (B) sera déplacé dans le sens 2, ce qui entraîne une baisse de la concentration en ions H^+ et une augmentation du pH.

Avec l'augmentation du pH de l'eau, la quantité d'ions OH^- augmente et l'équilibre (C) est déplacé dans le sens 1 : il y a donc production d'ions CO_3^{2-} . Enfin, l'équilibre (D) est déplacé dans le sens 1, donc dans le sens de la production du $CaCO_3$ solide.

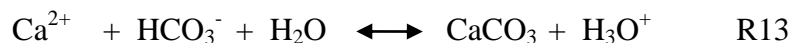




Au bout de 30 min, aucune précipitation n'a été détectée par dosage des ions HCO_3^- , ce qui se traduit sur la courbe du TAC en fonction du temps par un palier : palier de germination.

Le seuil de germination n'est atteint que lorsque la solution soit dans un état de saturation avec $\Omega_{\text{pH}=8.19} = 31.73$.

Cet état dit de métastabilité cesse brusquement à l'instant t_g (temps de germination), défini comme étant le temps nécessaire pour former des germes stables de carbonate de calcium au sein de la solution. Il se manifeste tout d'abord sur le pH qui entraîne un changement de pente. Ce changement de pente peut être mis en relation avec la libération des protons au moment où la croissance cristalline débute selon la réaction (R13):



Cette précipitation s'accompagne d'une chute du TAC et du coefficient de sursaturation (Figure 58 et Figure 59) d'après la même réaction.

Au début de la croissance cristalline, la vitesse de précipitation est rapide Voir courbe (pH en fonction du temps). A la fin de l'expérience, le système évolue plus lentement afin d'atteindre un état d'équilibre pour une concentration de 25 °F en HCO_3^- : palier de fin de précipitation Voir courbe (TAC en fonction du temps), Figure (58).

Lors de cette étape correspondante à la période de grande vitesse, la vitesse de la libération des H^+ selon la réaction (R13), l'emporte sur la vitesse de consommation de ces même H^+ selon la réaction (R14) et sur la vitesse de dégazage du CO_2 formé entraînant par conséquence la diminution du pH.



Au-delà de 60 min, la tendance s'inverse et après un minimum le pH se remet à croître légèrement.

Selon TEGHIDET (2012), la variation de concentrations en CO_2 dissous constitue le principal moteur d'une évolution du système conduisant à l'entartrage.

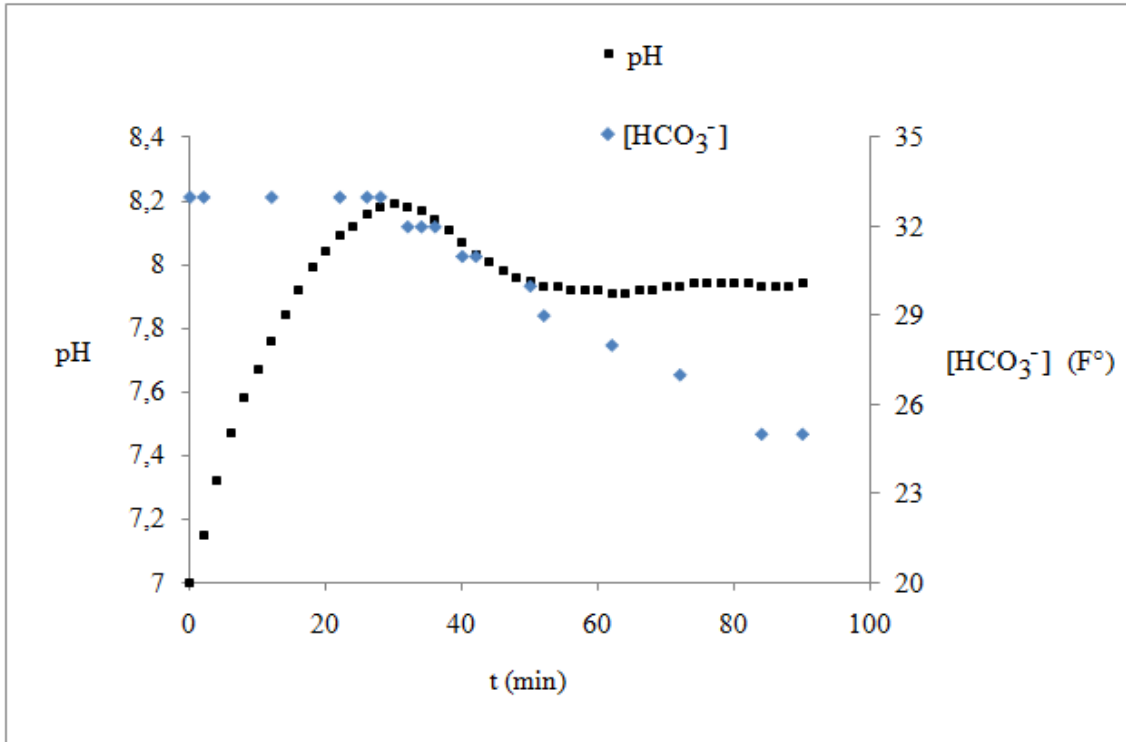


Figure 58 : Evolution du pH et du TAC en fonction du temps par dégazage de l'eau brute du Hamma à T=30 °C.

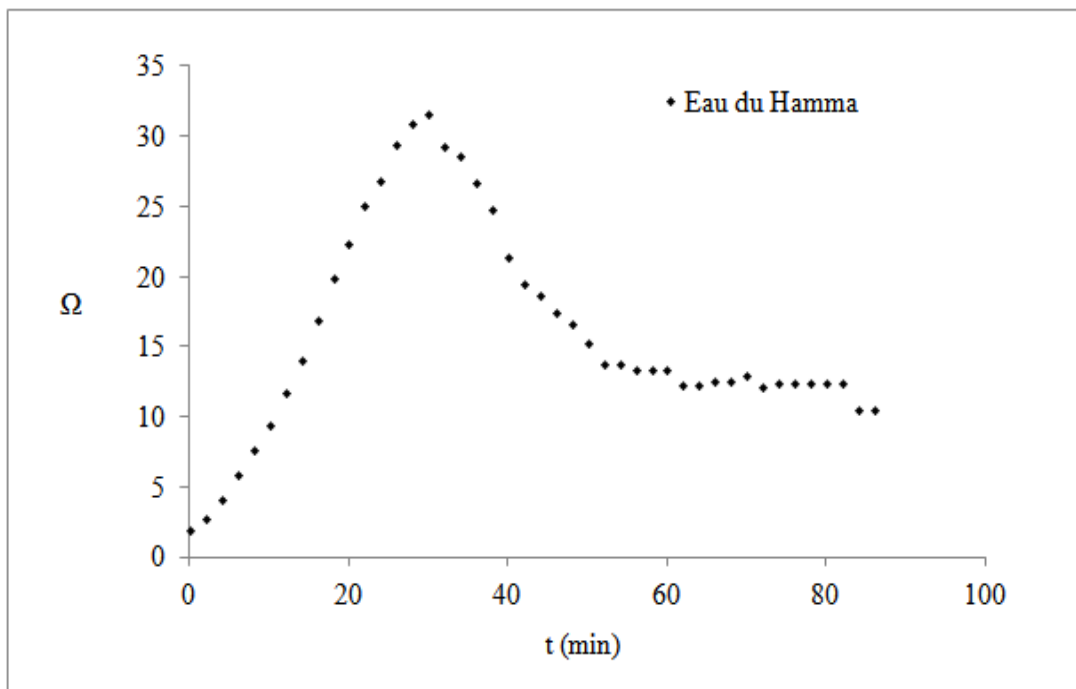
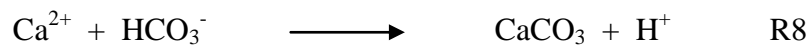


Figure 59 : Evolution du coefficient de sursaturation de l'eau brute du Hamma en fonction du temps.

V.1. Optimisation du MgCl₂ :

Le but principal est d'optimiser la concentration efficace pour la prévention de l'entartrage. Pour cela, le MgCl₂ a été ajouté à différentes concentrations (0.05, 0.2, 7, 20 et 100 mg/L) à l'eau brute Hamma en maintenant la température à 30 °C. Les Figures (60, 61) représentent l'évolution des paramètres (pH, TAC) intervenant pendant la précipitation du CaCO₃.

Nous remarquons que la présence de l'ion Mg²⁺, augmente le pH de germination (Figure 60) et allonge le palier de germination (Figure 61) du début de la précipitation et réduit leurs chutes après la phase de germination. La germination devient moins rapide et le nombre de germes formé est moins important quand la concentration en magnésium augmente, ce qui explique leurs chutes qui devient moins importante au début de la phase de croissance cristalline. En effet, la chute du pH est due à la libération de H⁺ lors de la précipitation suite à la réaction R8:



L'ajout de MgCl₂ influence divers paramètres cinétiques et thermodynamiques comme le montre le Tableau (22). Le temps de germination passe de 30 min pour une solution sans inhibiteur à 44 min pour un ajout de 0.05 mg/L de Mg²⁺, pour atteindre 56 min il fallait ajouter 20 mg/L de Mg²⁺. En présence de cette dernière concentration, le temps de germination est ralenti d'un facteur ~2 par rapport à la précipitation sans inhibiteur, malgré que le coefficient de sursaturation est de $\Omega = 77.78$. Cette augmentation du temps de germination (t_g) est due à une diminution de la vitesse de germination. Il atteint l'infini pour un ajout de 100 mg/L où il n'y a plus formation du carbonate de calcium.

Le pourcentage de précipitation homogène (%hm), diminue, ce qui montre que le magnésium a un effet inhibiteur plus important sur les précipitations homogènes que sur les précipitations hétérogènes. CHEN et al. (2005) ont constaté la même chose, ce qui montre que la précipitation au sein de la solution et sur la surface des parois sont deux processus différents et les deux processus doivent être étudiés pour approfondir les connaissances sur l'entartrage d'un système industriel.

Pour l'ajout de 20 mg/L, la vitesse de la croissance (\dot{K}), diminue de $13.6 \cdot 10^{-2}$ à $10.1 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{F}\cdot\text{min}^{-1}$ ce qui traduit une diminution d'un facteur de 1.34. Le taux de précipitation est de 12% alors qu'il était 24% pour l'eau brute.

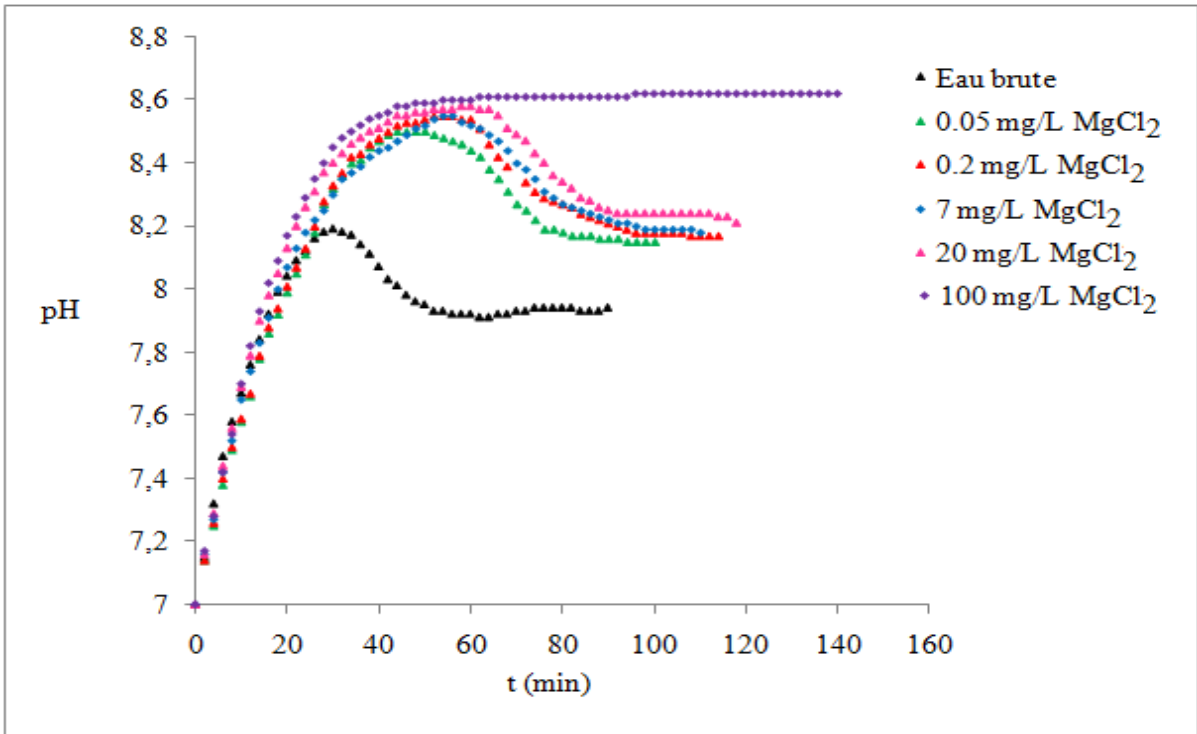


Figure 60 : Evolution du pH en fonction du temps et de la quantité de $MgCl_2$ ajoutée à l'eau du Hamma à 30 °C.

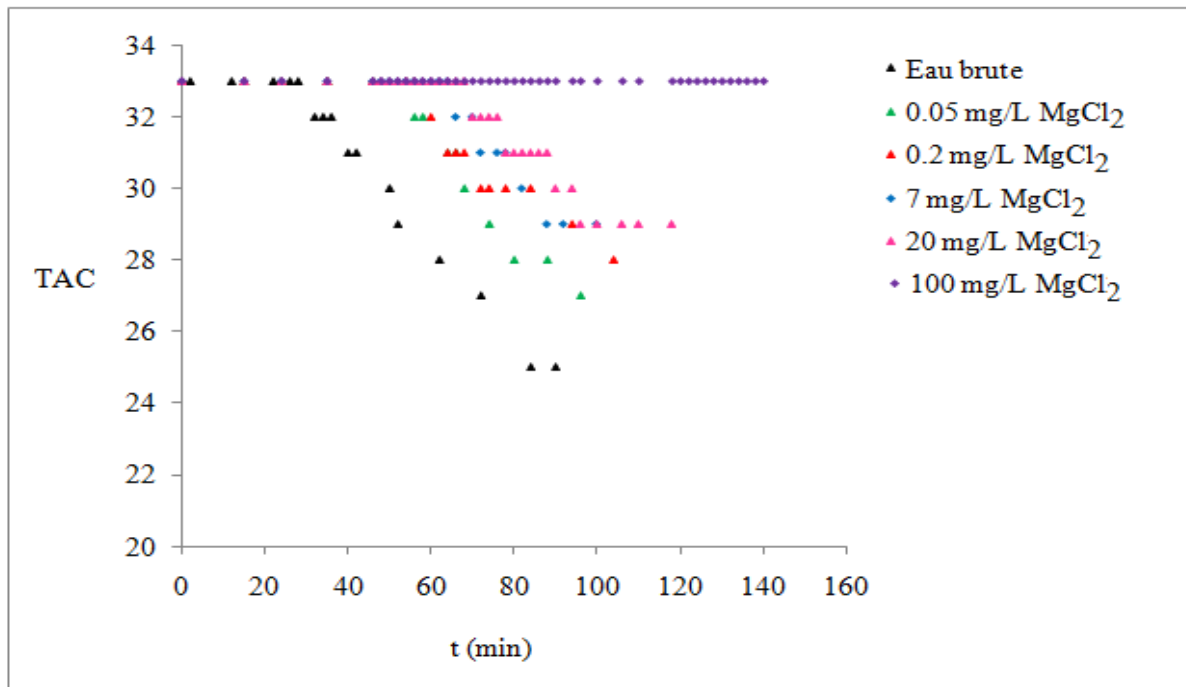


Figure 61 : Evolution du TAC en fonction du temps et de la quantité de $MgCl_2$ ajoutée à l'eau du Hamma à 30 °C.

Tableau 22 : Variation des (t_g , pH_g , Ω_g , τ , %hm, %ht et \dot{K}) en fonction de l'ajout de $MgCl_2$.

$MgCl_2$ (mg/L)	t_g (min)	pH_g	Ω_g	τ (%)	%hm	%ht	$10^{-2} \dot{K}$ ($^{\circ}F.min^{-1}$)
0	30	8.19	31.73	24.24	2.33	97.66	13.6
0.05	44	8.50	64.78	18.18	2.34	97.65	13
0.2	52	8.55	72.68	15.15	2.26	97.74	12.5
7	54	8.55	72.68	12.12	1.88	98.11	11.8
20	56	8.58	77.88	12.12	1.73	98.26	10.1
100	∞	-	-	-	-	-	-

V.2. Optimisation du RPI2000 :

Afin d'optimiser la concentration de l'inhibiteur (RPI2000), des concentrations croissantes de ce produit ont été ajoutées à l'eau brute Hamma à 30 °C et sous agitation à (800 tr/min). Les résultats sont donnés par les Figures (62, 63) où l'on représente l'évolution du pH et TAC.

Il apparaît clairement sur les Figures (62, 63) que la germination du $CaCO_3$ ainsi que sa cinétique sont réduites. En effet, le temps de germination augmente à 72 min pour un ajout de 0.05 mg/L de RPI2000 et on atteint l'infini pour un ajout de 0.6 mg/L de RPI2000, où il n'y aura aucun risque de dépôt de calcaire dans les circuits, (Tableau, 23). Ainsi, le pH de germination augmente de 8.19 pour l'eau brute à 8.56 pour un ajout de 0.05 mg/L de RPI2000 et atteint 8.75 pour un ajout de 0.3 mg/L de cet inhibiteur.

L'augmentation de la concentration de cet inhibiteur ralentit la germination. Nous observons que pour un ajout de 0.3 mg/L, le temps de germination est 6 fois plus élevé, malgré que le coefficient de sursaturation est de $\Omega = 115.19$, la vitesse de la précipitation diminue de $13.6 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}F.min^{-1}$ pour l'eau brute, pour atteindre $6.9 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}F.min^{-1}$, soit un entartrage environ deux fois plus lent. Pour cette même concentration, le taux de précipitation (τ) atteint 9 % donc une réduction de 15 % par rapport à l'eau brute. Ce polyacrylate a un effet inhibiteur important sur les étapes de la germination et de la croissance cristalline par rapport au magnésium.

Il est à constater que l'évolution de la concentration inhibitrice favorise relativement la précipitation homogène par rapport à la précipitation hétérogène.

Ce résultat est en accord avec le résultat obtenu par (BEN AHMED, 2011) réalisé en solution aqueuse de sulfate de calcium.

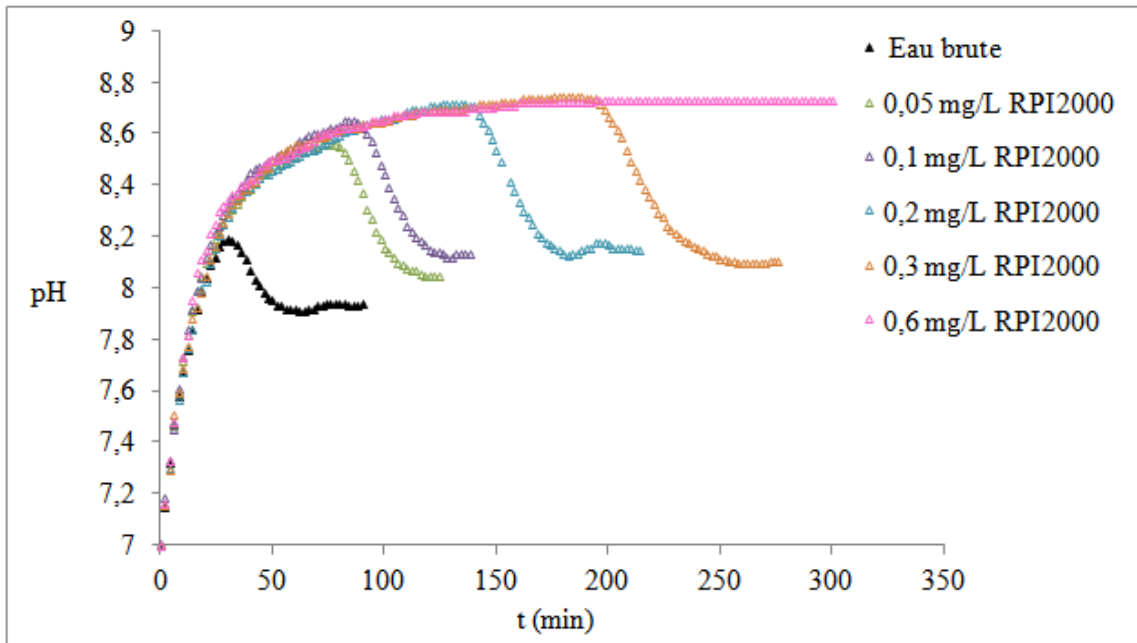


Figure 62 : Evolution du pH en fonction du temps et de la quantité de RPI2000 ajoutée à l'eau du Hamma à 30 °C.

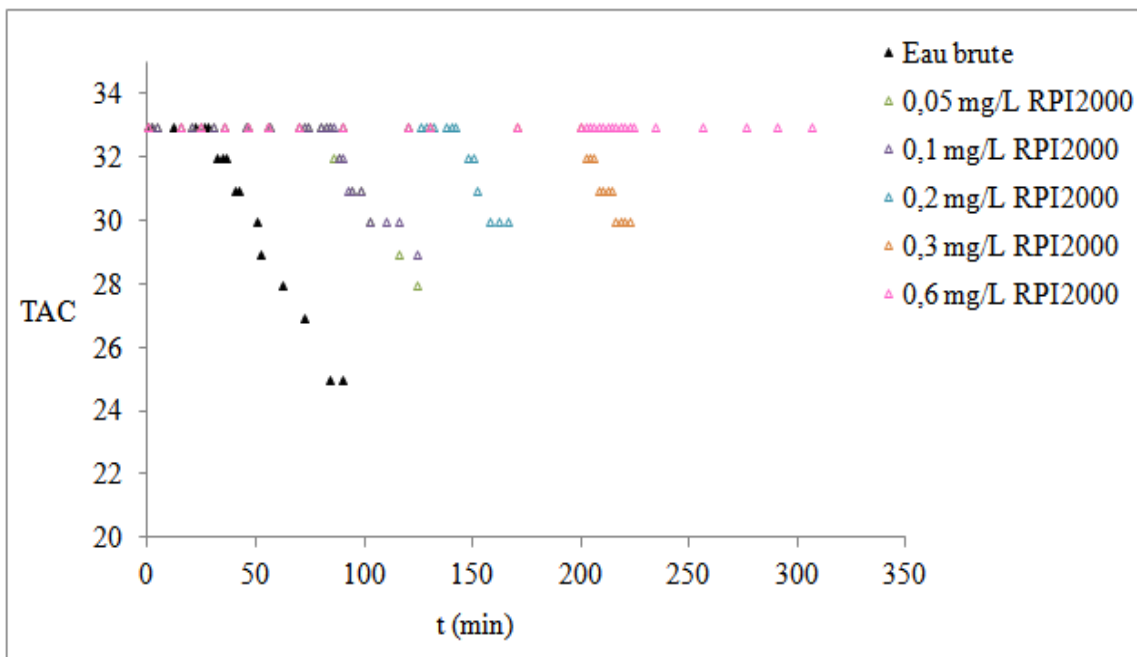


Figure 63 : Evolution du TAC en fonction du temps et de la quantité de RPI2000 ajoutée à l'eau du Hamma à 30 °C.

Tableau 23 : Variation des (t_g , pH_g , Ω_g , τ , %hm, %ht et \dot{K}) en fonction de l'ajout de RPI2000.

RPI2000 (mg/L)	t_g (min)	pH_g	Ω_g	τ (%)	%hm	%ht	$10^{-2} \dot{K}$ ($^{\circ}F.min^{-1}$)
0	30	8.19	31.73	24.24	2.33	97.66	13.6
0.05	72	8.56	74.37	15.15	2.34	97.65	10.5
0.1	82	8.65	91.50	12.12	2.36	97.63	9.5
0.2	126	8.72	107.50	9	2.78	97.21	8.9
0.3	176	8.75	115.19	9	2.88	97.11	6.9
0.6	∞	-	-	-	-	-	-

V.3. Optimisation du RS1600 :

Dans les mêmes conditions de température (30 °C) et d'agitation (800 tr/min), nous avons à optimiser l'effet inhibiteur du RS1600. L'évolution du pH et du TAC sont représentés par les Figures (64, 65).

Les observations faites par l'utilisation de $MgCl_2$, RPI2000, on les a constaté aussi pour RS1600 en considérant des concentrations croissantes d'ajouts.

Le temps et le pH de germination passent de 30 min et 8.19 pour l'eau brute à 44 min et 8.41 avec un ajout de 4 mg/L de RS1600 à l'eau du Hamma à 30 °C. Par contre, le temps de germination atteint 62 min à un ajout d'une concentration de 160 mg/L de RS1600 (Figure, 64) et (Tableau, 24). Pour cette dernière concentration le taux de précipitation diminue de 24.24 % à 6.06 %, ce qui correspond à une réduction de 18 % par rapport à la solution sans inhibiteur. Ainsi, nous remarquons que la vitesse de précipitation diminue 3 fois, elle passe de $13.6 \cdot 10^{-2}$ à $4.6 \cdot 10^{-2} \text{ } ^{\circ}F.min^{-1}$. Pour un ajout de 400 mg/L de RS1600, le temps de germination atteint l'infini donc le tartre ne précipite plus (Tableau, 24).

Quand la concentration de l'inhibiteur augmente, la cinétique de (germination-croissance) devient moins importante, ceci explique l'effet important de cet inhibiteur sur la vitesse de la croissance cristalline qui devient très lente (Figure 65).

On constate qu'à des concentrations inférieures à 400 mg/L de RS1600, l'eau traitée entartre beaucoup plus lentement que l'eau non traitée. Donc, ce nouveau produit à prouver son effet inhibiteur. Il a permis de retarder le temps de germination selon la quantité ajoutée de RS1600

et par la suite prolonger la phase de dégazage, malgré que le coefficient de sursaturation est très élevé ($\Omega = 93.63$ pour un ajout de 160 mg/L de RS1600) par rapport à ($\Omega = 31.73$) pour l'eau brute.

Notons que la présence de cet inhibiteur fait diminuer le pourcentage de la précipitation homogène, donc la quantité de tartre déposée au sein de la solution.

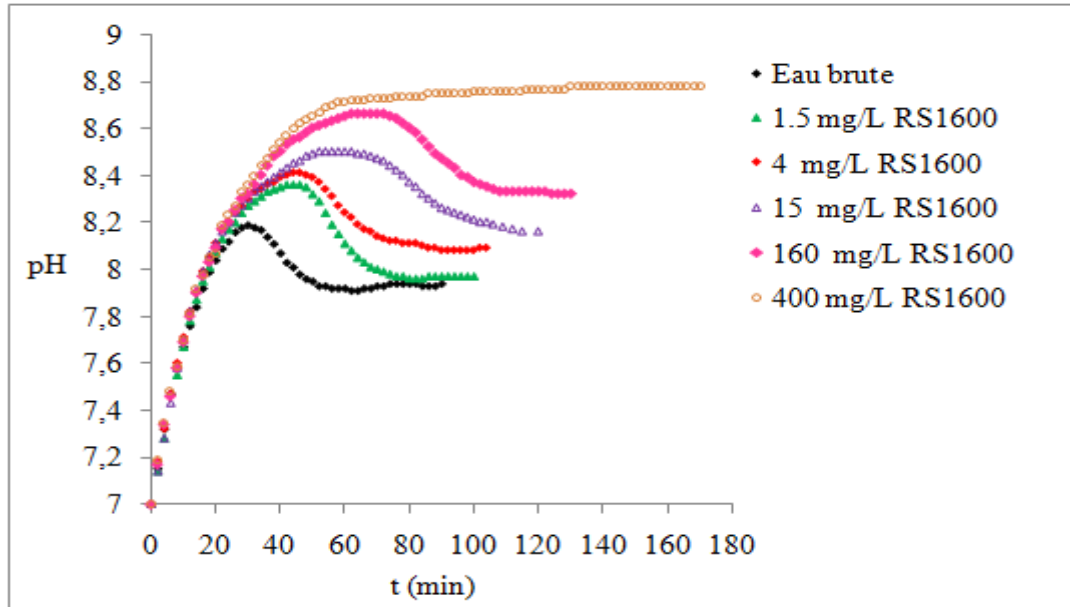


Figure 64: Evolution de pH en fonction du temps et de la quantité de RS1600 ajoutée à l'eau du Hamma à 30 °C.

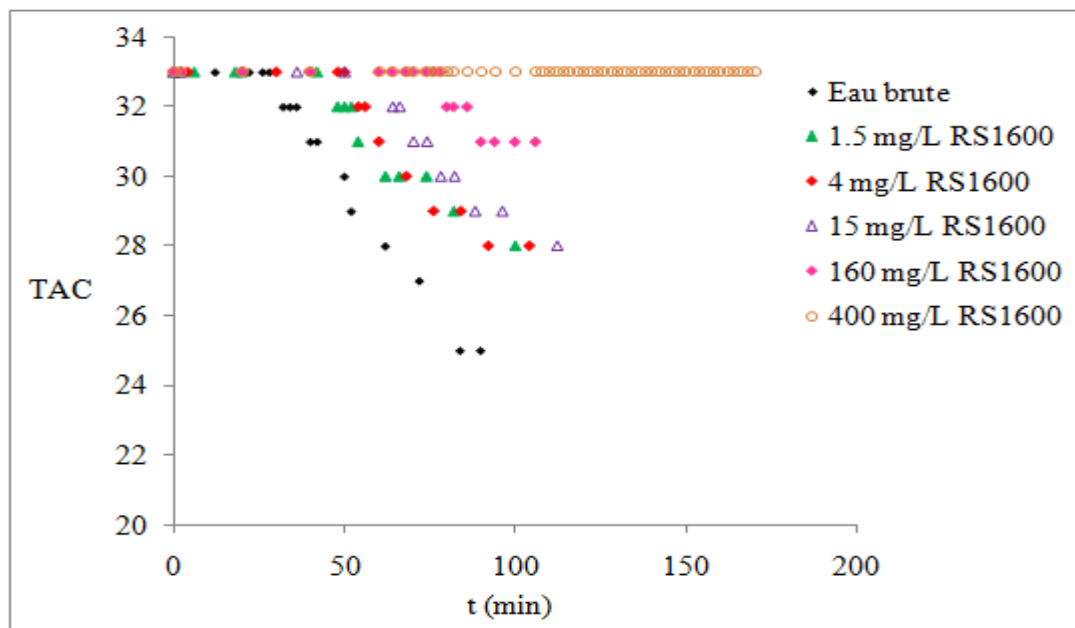


Figure 65 : Evolution du TAC en fonction du temps et de la quantité de RS1600 ajoutée à l'eau du Hamma à 30 °C.

Tableau 24 : Variation des (t_g , pH_g , Ω_g , τ , %hm, %ht et \dot{K}) en fonction de l'ajout de RS1600.

RS1600 (mg/L)	t_g (min)	pH_g	Ω_g	τ (%)	%hm	%ht	$10^{-2} \dot{K}$ ($^{\circ}F.min^{-1}$)
0	30	8.19	31.73	24.24	2.33	97.66	13.6
1.5	42	8.36	46.93	15.15	2.30	97.69	7.8
4	44	8.41	52.65	15.15	2.25	97.74	6.8
15	52	8.5	64.78	15.15	1.84	98.15	5.9
160	62	8.66	93.63	6.06	1.6	98.40	4.6
400	∞	-	-	-	-	-	-

V.4. Conclusion :

L'utilisation des inhibiteurs (Mg^{2+} , RPI2000 et RS1600) nous a permis de retarder la germination et la croissance cristalline du $CaCO_3$ par la méthode de dégazage du CO_2 par agitation.

La comparaison des résultats de l'efficacité des inhibiteurs a montré que le polyacrylate sodique (RPI2000) est de loin le plus efficace par rapport aux deux autres inhibiteurs, car c'est l'inhibiteur qui a fait augmenter le temps de germination de façon prononcée pour de faibles concentrations.

VI. Précipitation du $CaCO_3$ par dégazage du CO_2 par barbotage d'azote :

Pour faire une comparaison entre la précipitation du $CaCO_3$ par dégazage du CO_2 par agitation et la précipitation du $CaCO_3$ par dégazage du CO_2 par barbotage d'azote, on a choisi de prendre une seule concentration pour chaque inhibiteur pour faire par la suite la superposition des courbes. Ceci, nous a permis de mettre en évidence l'influence de la vitesse de dégazage du CO_2 sur le seuil de germination du $CaCO_3$.

VI.1. Superposition des courbes pour l'eau brute Hamma :

Les résultats de l'évolution du pH en considérant les deux essais de précipitation (précipitation du CaCO_3 par dégazage du CO_2 par agitation et par barbotage d'azote) sont donnés par la Figure (66) et Tableau (25).

Il apparaît sur le Tableau (25) que le temps de germination est très influencé par le mode de dégazage du CO_2 , il passe de 30 min à 16 min, en plus la germination s'est produite à des pH de plus en plus élevé (Figure, 66) et par conséquent à un coefficient de sursaturation de plus en plus fort par dégazage par barbotage d'azote. Le pH passe de (8.19) pour un ($\Omega = 31.73$) à un pH de (9.09) pour un ($\Omega = 252.01$), cela est due à la hausse de la vitesse de dégazage par un facteur 2.

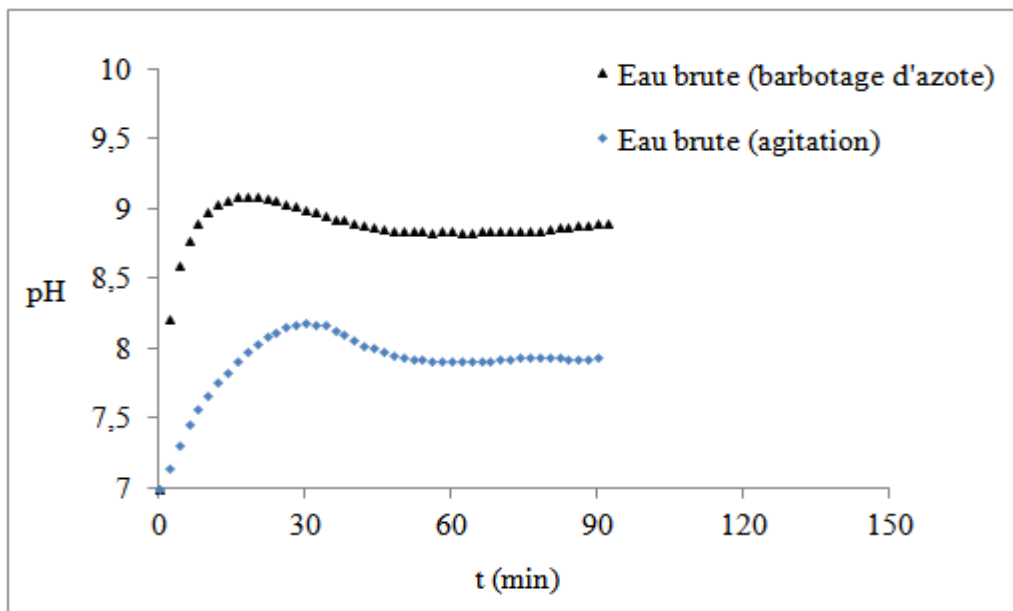


Figure 66 : Influence de la vitesse de dégagement de CO_2 sur l'évolution du pH pour l'eau brute.

Tableau 25 : Variation des (t_g , pH_g , Ω_g et \dot{K}) pour l'eau brute Hamma.

	t_g (min)	pH_g	Ω_g	\dot{K} ($^\circ\text{F} \cdot \text{min}^{-1}$)
Dégazage par agitation	30	8.19	31.73	$13.6 \cdot 10^{-2}$
Dégazage par barbotage d'azote	16	9.09	252.01	$24.5 \cdot 10^{-2}$

VI.2. Superposition des courbes pour les solutions traitées :

Les Figures (67-69) montrent l'évolution du pH pour les deux essais de précipitation (précipitation du CaCO_3 par dégazage du CO_2 par agitation et par barbotage d'azote) en présence de trois inhibiteurs (Mg^{2+} , RPI2000 et RS1600) et le Tableau (26) récapitule les résultats qui caractérisent leurs états.

D'après les résultats obtenus des Figures (67-69) et récapitulés dans le Tableau (26), il est à constater que :

Pour la même concentration (10 mg/L) de MgCl_2 , le pH augmente de 8.56 (dégazage par agitation) à 9 (dégazage par barbotage d'azote), contrairement au temps de germination qui passe de 60 min à 30 min, de même pour le coefficient de sursaturation qui atteint une valeur très élevée de 205, cela peut être expliqué par l'augmentation de la vitesse de dégazage par un facteur 2.

L'examen des résultats de RPI2000 montre que le temps de germination est très influencé par le mode de dégazage de CO_2 . Il passe de l'infini à 96 min quand on augmente la vitesse de dégazage par un facteur de 14 fois, par conséquent l'augmentation du pH à (9.33) et du coefficient de sursaturation à (438).

Dans ce cas, une concentration de 0.6 mg/L qui est suffisante pour avoir une inhibition totale par dégazage avec l'agitation, conduit à la germination des cristaux de CaCO_3 après 96 min de dégazage par le barbotage d'azote.

Les mêmes observations ont été faites pour le RS1600, où l'on note une augmentation de la vitesse de dégazage de 5 fois pour une concentration de (15 mg/L).

La précipitation du tarte peut être provoquée par les deux méthodes de dégazage accéléré et nous pouvons classer l'efficacité des trois inhibiteurs utilisés, en se basant sur les valeurs de t_g . En effet, plus le t_g est élevé pour une faible concentration, plus l'inhibiteur est efficace. Le RPI2000 reste toujours l'inhibiteur qui a le plus important effet sur le taux de croissance et la germination cristalline.

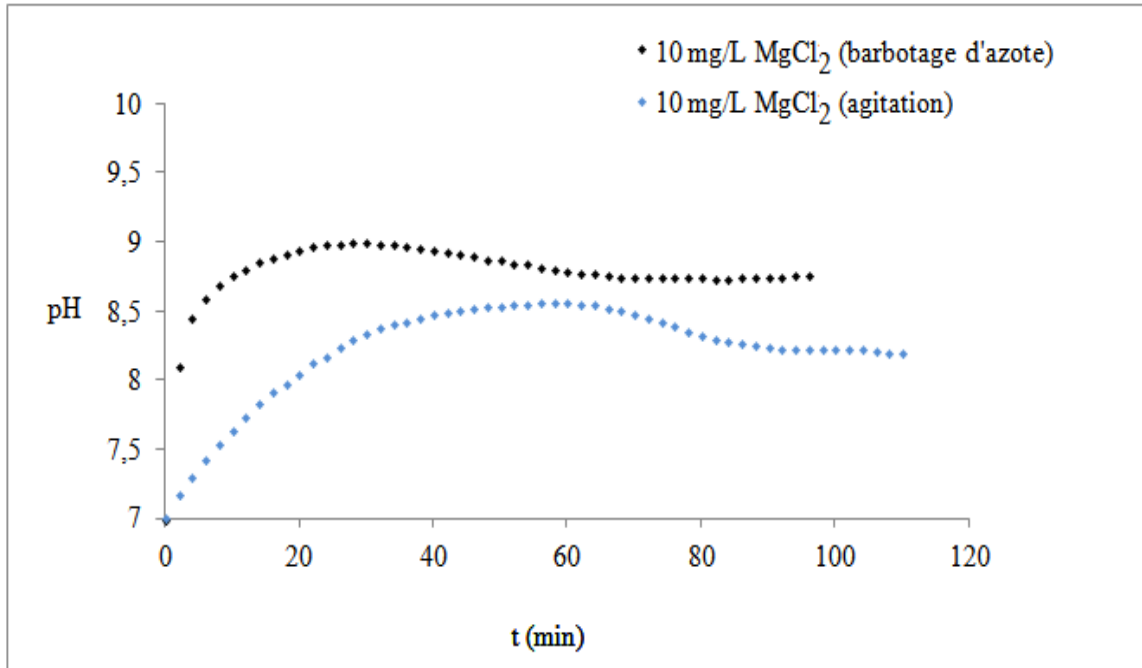


Figure 67 : Influence de la vitesse de dégagement de CO₂ sur l'évolution du pH pour l'eau traitée par MgCl₂.

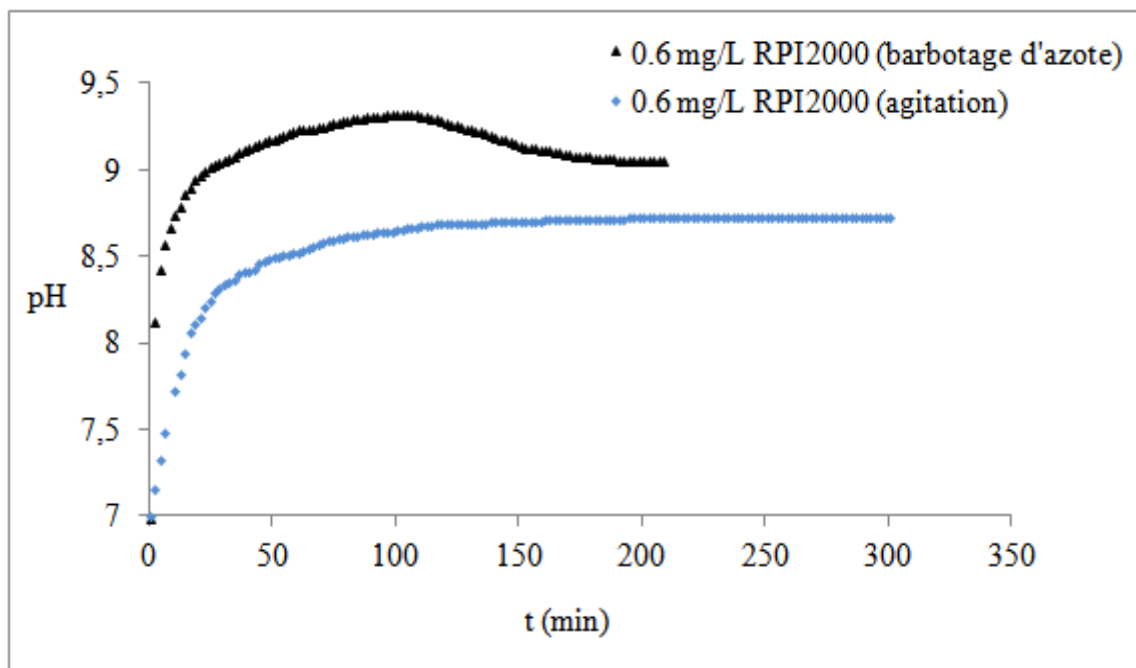


Figure 68 : Influence de la vitesse de dégagement de CO₂ sur l'évolution du pH pour l'eau traitée par RPI2000.

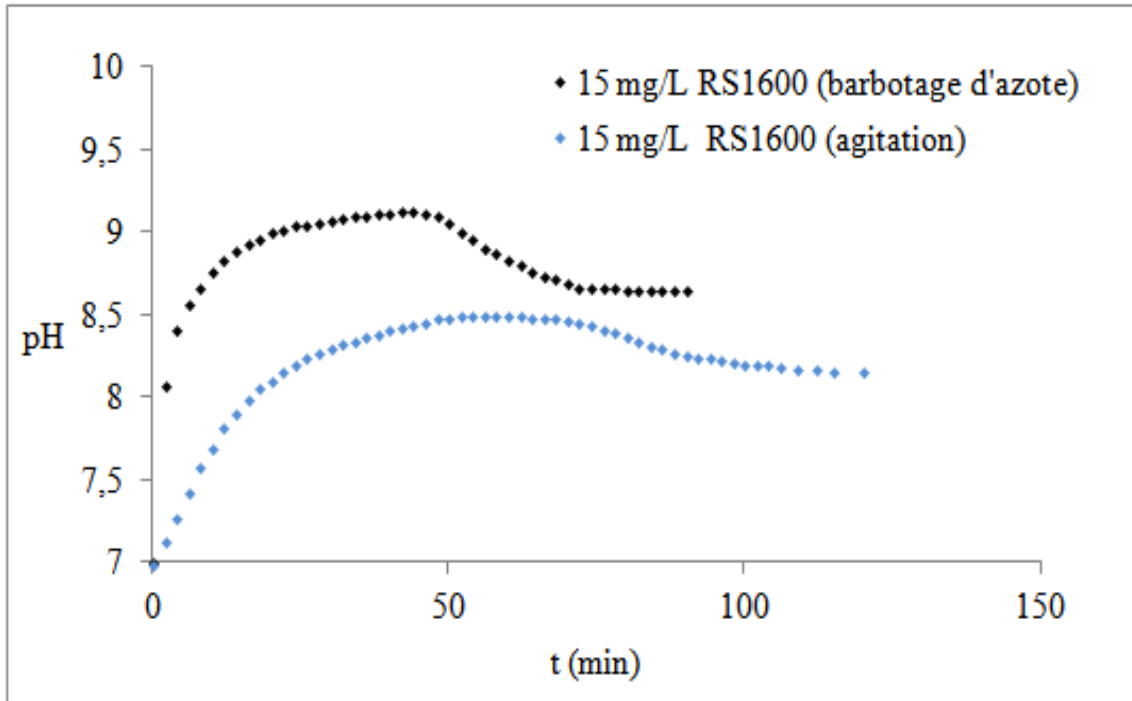


Figure 69: Influence de la vitesse de dégagement de CO_2 sur l'évolution du pH pour l'eau traitée par RS1600.

Tableau 26 : Variation des (t_g , pH_g , Ω_g et \dot{K}) pour l'eau traitée par les deux méthodes de dégazage en présence de trois inhibiteurs.

		Dégazage par agitation	Dégazage par barbotage d'azote
10 mg/L MgCl ₂	t_g (min)	60	30
	pH_g	8.56	9
	Ω_g	74.37	205
	\dot{K} (°F.min ⁻¹)	$11 \cdot 10^{-2}$	$20.6 \cdot 10^{-2}$
0.6 mg/L RPI2000	t_g (min)	∞	96
	pH_g	-	9.33
	Ω_g	-	438
	\dot{K} (°F.min ⁻¹)	-	$14.3 \cdot 10^{-2}$
15 mg/L RS1600	t_g (min)	52	42
	pH_g	8.5	9.13
	Ω_g	64.78	276
	\dot{K} (°F.min ⁻¹)	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$30.5 \cdot 10^{-2}$

VI. 3. Conclusion :

L'efficacité anti-tartre des inhibiteurs (magnésium, polyacrylate et vitamines) a été confirmée par la méthode de dégazage par barbotage d'azote en suivant l'évolution des deux paramètres (pH et TAC).

L'examen des résultats obtenus a montré que tous les paramètres (t_g , pH_g , Ω_g , \dot{K}) sont influencés par le mode de dégazage de CO_2 .

Pour bien optimiser la quantité minimale d'inhibiteur utilisé, il est nécessaire de prendre en considération la vitesse de dégazage.

D'après nos résultats, l'augmentation de la vitesse de dégazage de l'eau conduit à la surestimation des teneurs minimales nécessaires à l'inhibition partiel ou total du tartre des eaux.

VII. Analyse spectroscopique des précipités :

VII.1. Analyse spectroscopique des précipités par IR :

L'analyse IR réalisée sur le précipité du tartre obtenu à partir de l'eau brute de Hamma a révélé la présence du carbonate de calcium sous forme de calcite (Figure, 70) puisque il y a apparition d'une large bande à 1417 cm^{-1} et des bandes intenses à 711 et 871 cm^{-1} . L'apparition des bandes à 850 , 1082 et 1803 cm^{-1} montre la présence d'une petite quantité de calcite magnésienne et d'aragonite. Ceci est en accord avec les travaux antérieurs qui montrent une prédominance de la calcite dans un domaine de températures compris entre 20 et 30 °C (TLILI (2002), BEN SALAH et al. (2010)).

Pour les précipités résultant du traitement des eaux par MgCl_2 , leur cristallisation est sous forme d'un mélange de trois variétés cristallographiques : carbonate de calcium monohydraté dû à l'apparition des pics à 1136 et 1159 cm^{-1} , l'aragonite dû à l'augmentation de l'intensité du pic situé à 1803 cm^{-1} et à l'apparition des pics à 1529 et 1519 cm^{-1} en plus de la calcite.

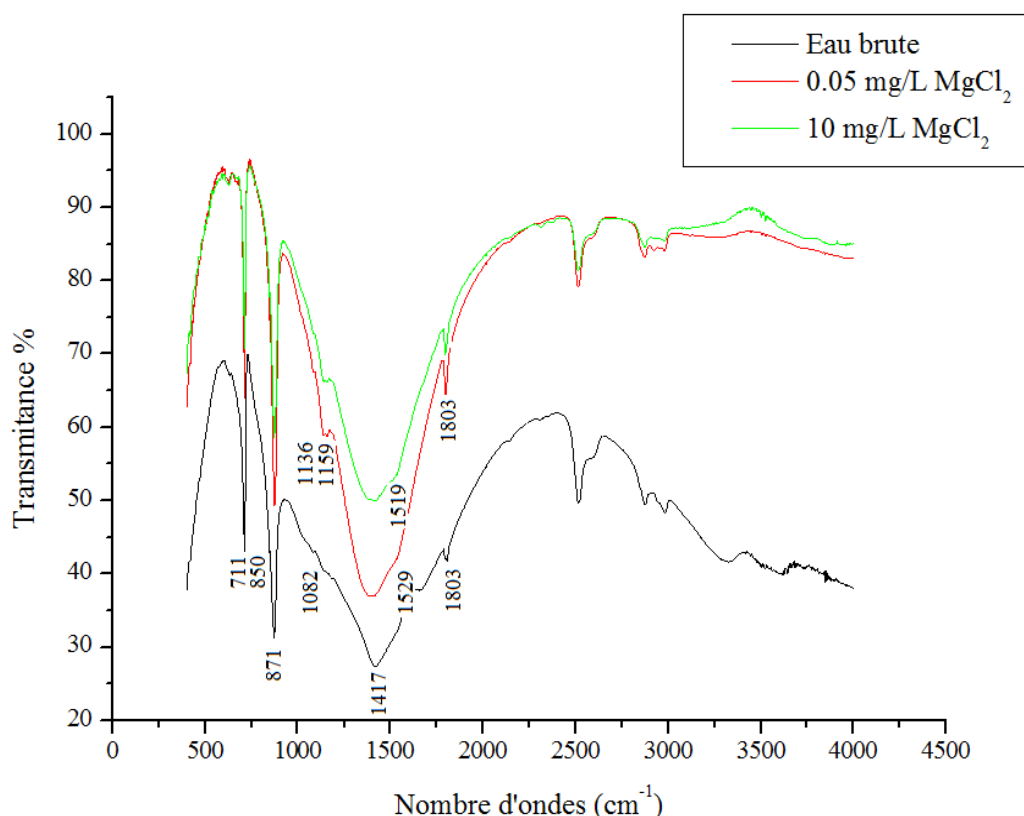


Figure 70: Spectre IR des précipités obtenus en absence et en présence de 0.05 mg/L et de 10 mg/L de MgCl_2 .

Le spectre infrarouge (IR) des précipités formés en absence et en présence du polyacrylate est donné par la (Figure, 71). Pour l'eau brute, la présence simultanée des bandes intenses à 711 et 871 cm^{-1} et une large bande à 1417 cm^{-1} confirme la présence de la calcite. Pour l'eau traitée, l'apparition de nouvelles bandes a été observée à 1160 et 1159 cm^{-1} ont confirmé la présence de carbonate monohydraté, ainsi de nouvelles bandes à 1533 et 1535 cm^{-1} indiquant une augmentation de la quantité d'aragonite. Ces valeurs sont comparées aux données publiées par LOSTE et al. (2003) et GOPI et al. (2013).

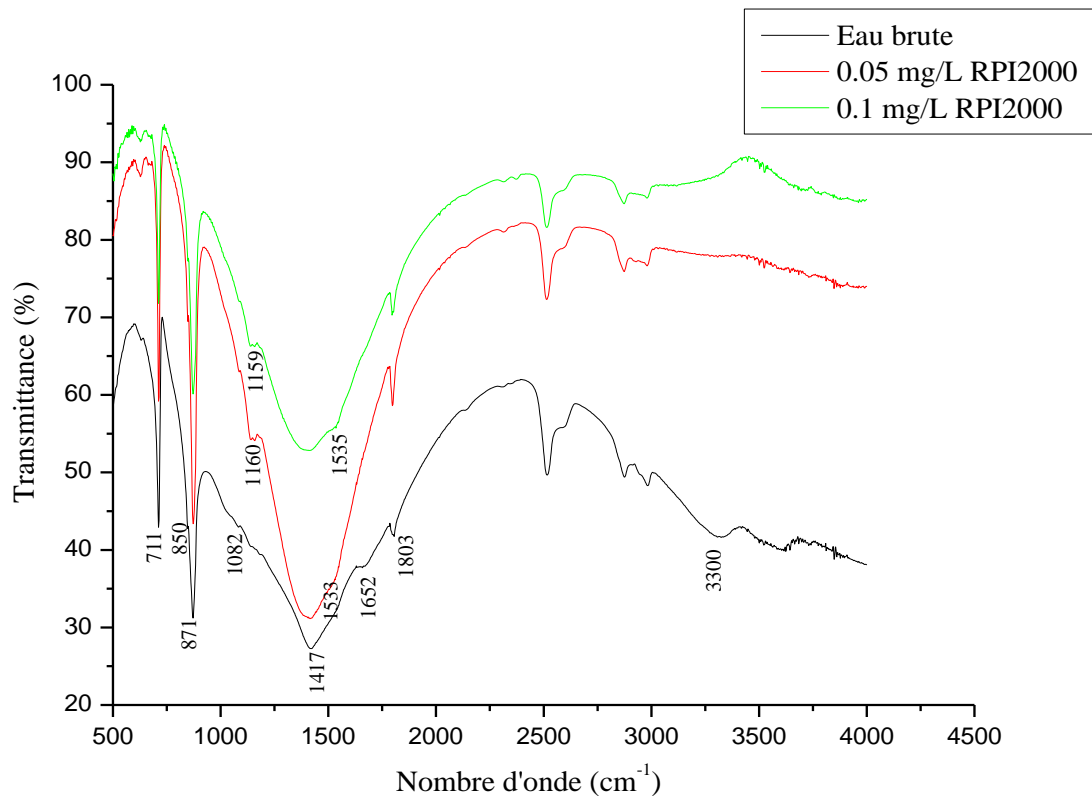


Figure 71: Spectre IR des précipités obtenus en absence et en présence de 0.05 mg /L et de 0.1 mg/L de RPI2000.

La (Figure, 72) donne le spectre infrarouge (IR) des précipités formés en absence et en présence de 1.5 mg/L de RS1600. Pour l'eau brute, les bandes à 711 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} , 871 cm^{-1} reflètent les caractéristiques de la calcite qui est la forme la plus stable thermodynamiquement. En présence de RS1600, le précipité de carbonate de calcium est un mélange de calcite et de vaterite dû à l'apparition de sa bande caractéristique à $\sim 1085 \text{ cm}^{-1}$. Cela confirme qu'en présence des vitamines B1 et B6, la calcite a tendance à se transformer

en vaterite, la forme la moins stable dans les trois formes polymorphes du carbonate de calcium (XYLA et al. (1992)).

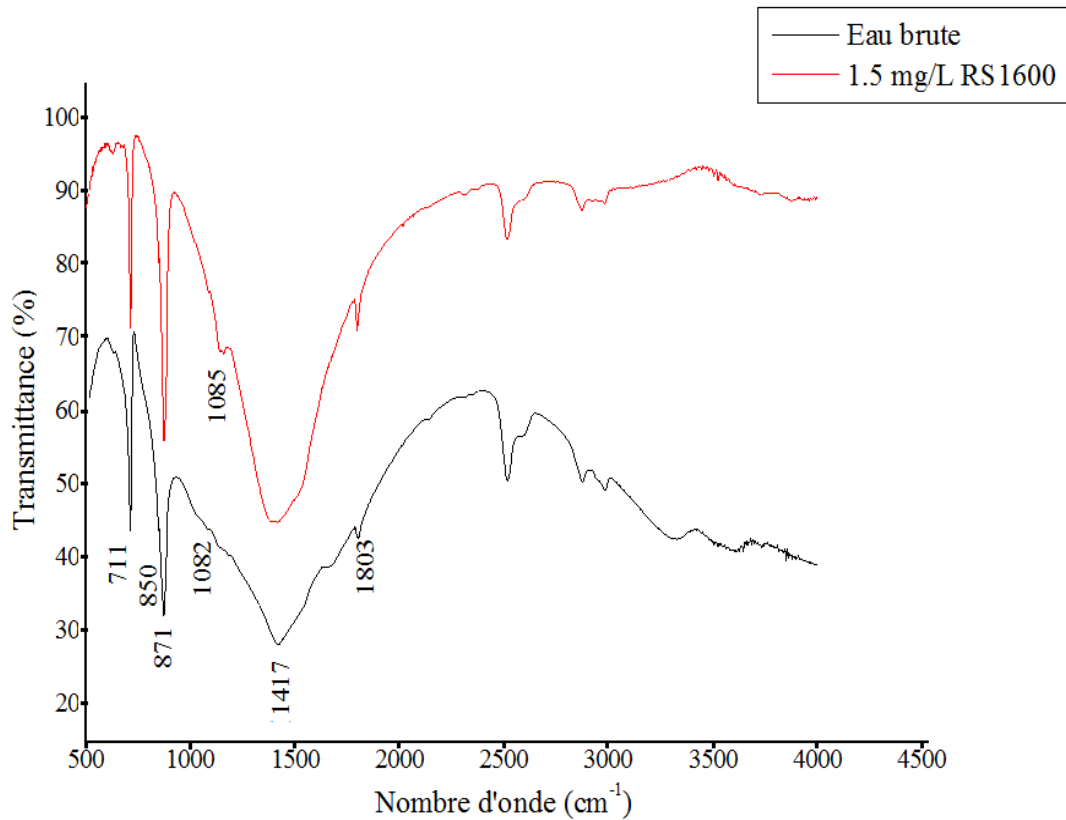


Figure 72: Spectre IR des précipités obtenus en absence et en présence de 1.5 mg/L de RS1600.

VII.2. Analyse des précipités par DRX :

Le diagramme des RX des tartres précipités en absence et en présence de MgCl₂ est représenté par la (Figure, 73). Cette Figure montre qu'en absence du MgCl₂, la calcite est la forme cristalline principale ($2\theta = 23.12^\circ, 29.45^\circ, 36.06^\circ, 39.49^\circ, 43.25^\circ$) mais en présence de MgCl₂ le diffractogramme a montré une différence dans les valeurs.

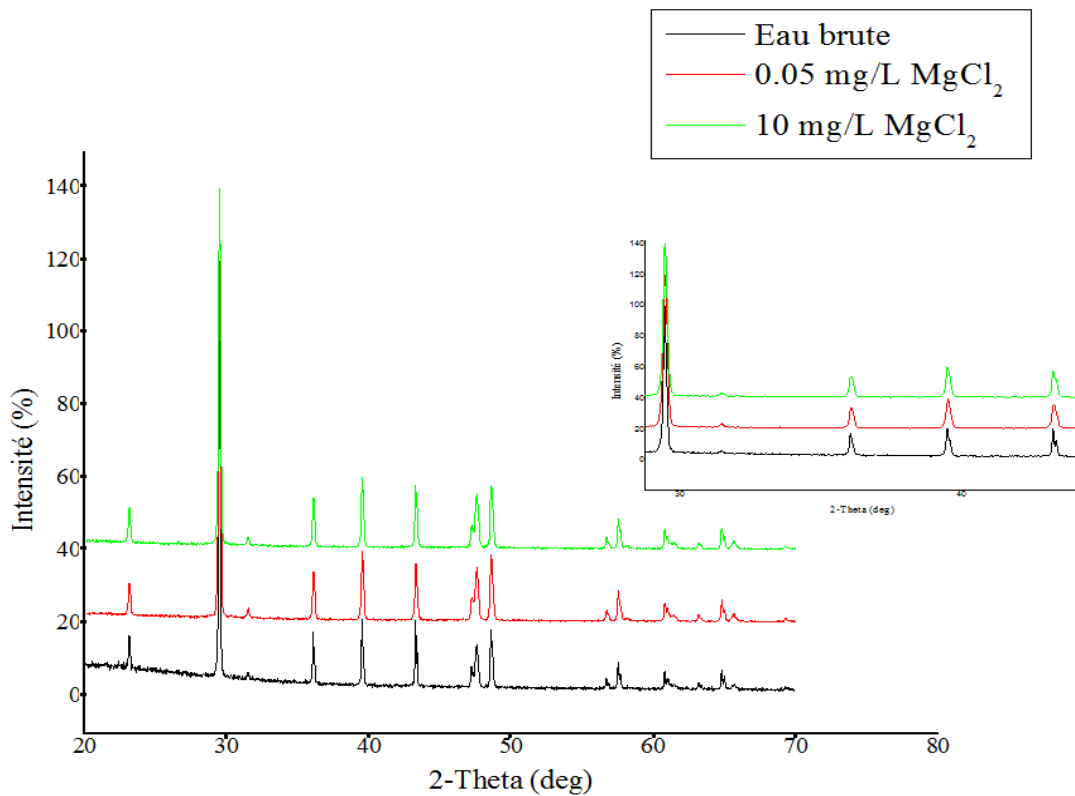


Figure 73: Spectre DRX des précipités formés en absence et en présence de 0.05 mg/L et de 10 mg/L de $MgCl_2$.

Le (Tableau, 27) indique les paramètres cristallographiques obtenus à partir des spectres des RX des précipités formés dans le cas des eaux brutes et traitées. Il est à noter que: les valeurs de position des pics (PP) et d'intensité des pics (IP) ne sont pas exactement les mêmes, indiquant une différence de morphologie cristalline entre les cristaux inhibés et non inhibés. D'après LOSTE et al. (2003), l'augmentation de l'intensité des pics (IP) pour les pics de diffraction de la calcite en présence du magnésium est due à l'augmentation du désordre structurel.

Tableau 27: Valeurs de position des pics (PP) et d'intensités maximales (IP) en absence et en présence de MgCl₂

Précipité formé en absence de MgCl ₂		Précipité formé en présence de 0.05 mg/L de MgCl ₂		Précipité formé en présence de 10 mg/L de MgCl ₂	
PP	IP	PP	IP	PP	IP
23.12	720.17	23.14	721.34	23.12	748.75
29.45	4274.43	29.47	5521.26	29.46	6188.05
36.06	750.44	36.08	898.87	31.45	273.72
39.49	913.84	39.51	1105.16	36.06	831.24
39.60	481.00	43.27	994.37	39.49	1200.43
43.25	878.79	47.22	455.28	43.25	1034.21
47.19	356.91	47.56	949.13	43.35	625.88
47.56	614.02	48.58	1185.46	47.19	442.64
48.56	778.30	56.69	243.92	47.54	866.86
56.67	221.95	57.52	576.87	48.56	1062.11
56.83	169.09	60.78	358.50	56.67	255.23
57.51	413.16	60.95	278.42	57.51	544.52
57.65	261.77	64.80	417.22	57.64	310.80
60.77	298.17	64.96	246.81	60.77	344.75
60.94	210.69	-	-	64.79	413.30
64.79	316.13	-	-	64.95	226.78

La (Figure, 74) présente les spectres des RX pour les dépôts de carbonate de calcium formés en absence et en présence du polyacrylate. Pour l'eau brute, les valeurs de θ correspondent aux valeurs des cristaux de la calcite ($2\theta = 23.12^\circ, 29.45^\circ, 36.06^\circ, 39.49^\circ, 43.25^\circ$). La présence de 0.05 mg/L de polyacrylate conduit à un élargissement des pics. En présence de 0.1 mg/L et 0.2 mg/L, le diffractogramme montre que les pics de diffraction de $23.12^\circ, 29.45^\circ, 36.06^\circ, 39.49^\circ, 43.25^\circ, 47.19^\circ, 47.56^\circ, 48.56^\circ, 56.67^\circ, 57.51^\circ, 57.65^\circ, 60.77^\circ$ et 64.79° sont largement élargis avec une augmentation de leur intensité. Ces changements indiquent que les cristaux de CaCO₃ formés en présence de cet inhibiteur ont des structures cristallines significativement différentes. Par conséquent, le RPI2000 contribue à la déformation des cristaux de CaCO₃. Les paramètres cristallographiques sont donnés par le (Tableau, 28).

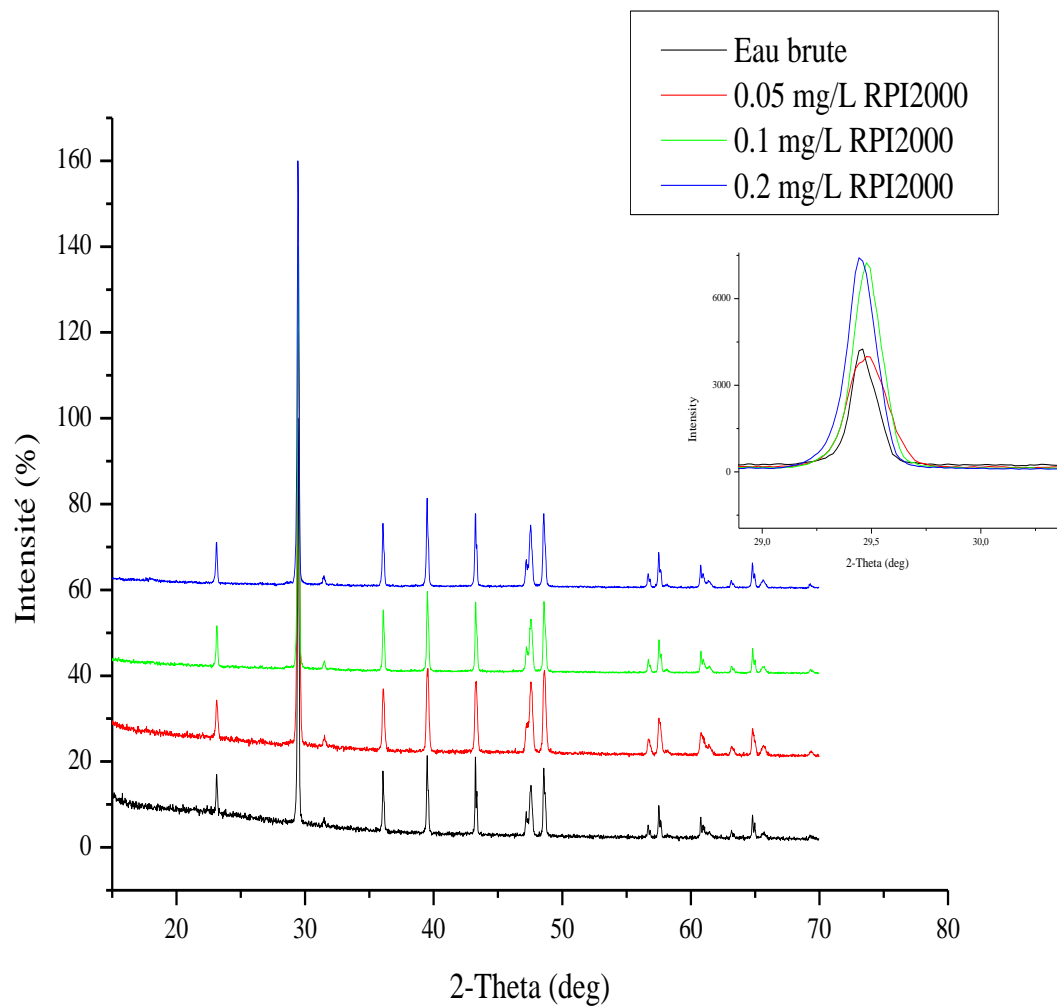


Figure 74: Spectre DRX des précipités formés en absence et en présence de 0.05 mg/L, 0.1 mg/L et 0.2 mg/L de RPI2000.

Tableau 28: Valeurs de position des pics (PP) et d'intensités maximales (IP) en absence et en présence du RPI2000.

Précipité formé en absence de RPI2000		Précipité formé en présence de 0.05 mg/L RPI2000		Précipité formé en présence de 0.1 mg/L RPI2000		Précipité formé en présence de 0.2 mg/L RPI2000	
PP	IP	PP	IP	PP	IP	PP	IP
23.12	720.17	21.78	252.52	23.14	825.36	23.11	846.61
29.45	4274.43	23.13	568.57	29.47	7249.85	29.45	7400.69
36.06	750.44	29.47	3997.36	36.08	1111.12	36.05	1141.44
39.49	913.84	31.51	235.43	39.51	1396.65	39.48	1582.63
39.60	481.00	36.08	677.99	43.26	1232.23	39.60	805.37
43.25	878.79	39.53	832.45	43.39	661.81	43.25	1326.66
47.19	356.91	43.29	728.61	47.21	455.69	43.36	707.00
47.56	614.02	47.56	734.28	47.56	933.01	47.19	505.12
48.56	778.30	48.60	851.42	48.58	1254.01	47.54	1124.39
56.67	221.95	56.71	206.30	48.73	602.98	48.56	1314.86
56.83	169.09	57.52	405.51	56.69	276.75	56.67	280.12
57.51	413.16	60.79	272.29	57.52	606.92	57.50	649.33
57.65	261.77	64.80	306.32	57.67	336.29	57.64	353.25
60.77	298.17	-	-	60.79	416.07	60.77	427.39
60.94	210.69	-	-	64.80	464.57	64.78	462.83
64.79	316.13	-	-	64.98	269.71	64.95	274.52

Les précipités formés en absence et en présence de RS1600 ont été identifiés par diffraction des rayons X (DRX) et les spectres sont présentés par la (Figure, 75).

Cette Figure montre qu'en absence du RS1600, la calcite est la forme cristalline principale ($2\theta = 23.12^\circ, 29.45^\circ, 36.06^\circ, 39.49^\circ, 43.25^\circ$) mais en présence de RS1600 le diffractogramme montre un mélange binaire de calcite et de vaterite ($2\theta = 10.97^\circ$ en présence de 1.5 mg/L de RS1600 et $2\theta = 20.81^\circ, 17.21^\circ$ en présence de 15 mg/L de RS1600).

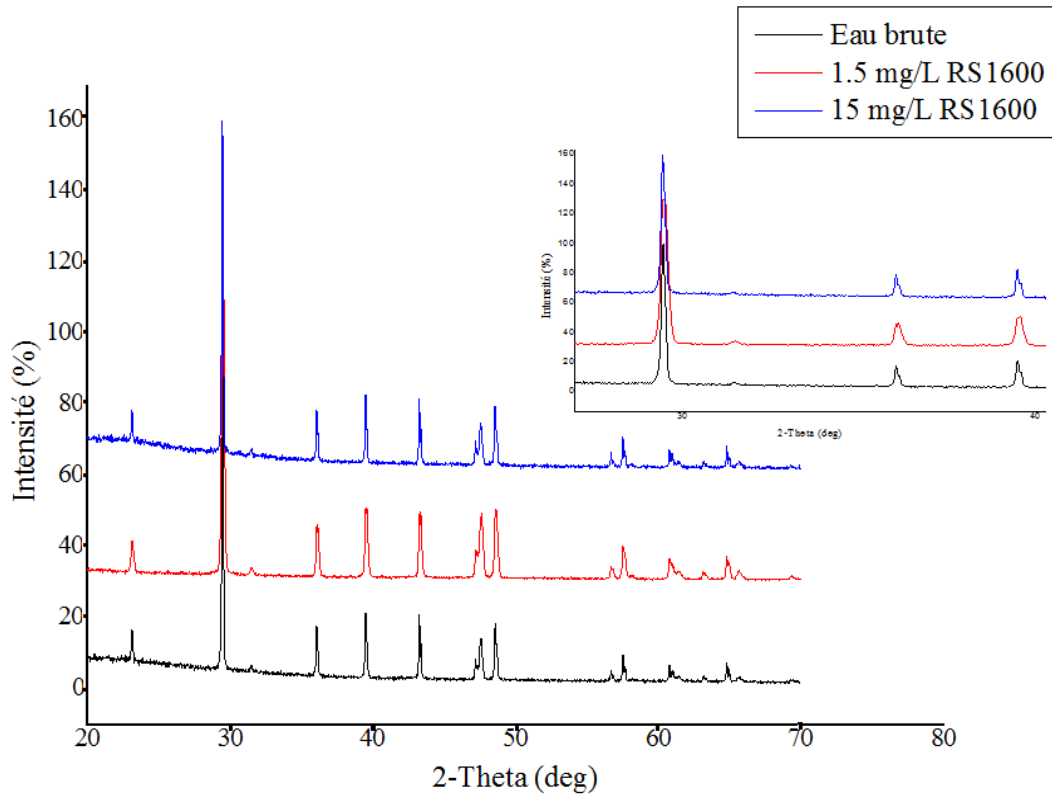


Figure 75 : Spectre DRX des précipités formés en absence et en présence de 1.5 mg/L et de 15 mg/L de RS1600.

Le (Tableau, 29) regroupe les paramètres cristallographiques obtenus à partir des études de DRX des tartres formés en absence et en présence de RS1600. D'après ce dernier, les valeurs de position des pics (PP) et d'intensité des pics (IP) ne sont pas exactement les mêmes, indiquant une différence de morphologie cristalline entre les cristaux inhibés et non inhibés. La réduction de l'intensité maximale (IP) pour les pics de diffraction à 23.12° et 43.25° de la phase calcite en présence de RS1600 peut indiquer une déviation de la structure cristalline hexagonale de la calcite et une diminution de sa propriété d'adhérence. Ce phénomène a été observé aussi par KUMAR et al. (2010) où ils ont étudié l'effet de la vitamine B9 sur la précipitation du carbonate de calcium.

Tableau 29: Valeurs de position des pics (PP) et d'intensités maximales (IP) en absence et en présence de RS1600.

Précipité formé en absence de RS1600		Précipité formé en présence de 1.5 mg/L RS1600		Précipité formé en présence de 15 mg/L RS1600	
PP	PI	PP	PI	PP	PI
23.12	720.17	9.02	300.22	16.92	493.01
29.45	4274.43	10.97	389.00	17.21	490.45
36.06	750.44	23.12	560.56	18.04	493.38
39.49	913.84	29.48	4760.36	19.73	474.53
39.60	481.00	36.12	777.03	20.81	460.93
43.25	878.79	39.55	964.43	21.64	444.62
47.19	356.91	43.25	861.18	23.12	433.02
47.56	614.02	47.20	380.50	29.44	3849.00
48.56	778.30	47.58	926.83	36.05	725.14
56.67	221.95	48.60	949.18	36.15	465.00
56.83	169.09	48.64	960.83	39.48	904.85
57.51	413.16	56.68	214.69	39.58	519.80
57.65	261.77	57.52	486.14	43.25	840.83
60.77	298.17	60.78	316.94	47.19	385.26
60.94	210.69	64.79	350.59	47.54	584.01
64.79	316.13	64.94	274.09	48.55	762.03
-	-	-	-	56.68	262.33
-	-	-	-	57.51	427.13
-	-	-	-	60.77	296.87
-	-	-	-	64.78	324.81

VII.3. Analyse spectroscopique des précipités par RAMAN :

Les résultats des deux méthodes précédentes ont été confirmés par spectroscopie Raman (Figure, 76). L'apparition des nombres d'onde à 1085 cm^{-1} , 153 cm^{-1} , 281 cm^{-1} et à 711 cm^{-1} confirme la présence de calcite obtenue à partir de l'eau brute. En présence du magnésium, on observe un déplacement des pics et une diminution de leur intensité lorsque la concentration en magnésium augmente. Ce qui traduit l'apparition de nouvelles faces sur les bords des cristaux de la calcite rhomboédrique. En plus, ceci confirme que l'ajout de cet inhibiteur à des

concentrations croissantes, provoque une déposition de la calcite déformée. Nos résultats sont en accord avec le résultat obtenu par ZHANG et DAWE (2000).

De leur part, TLILI et al. (2003) ont montré qu'il s'agit d'une substitution du calcium par le magnésium dans la calcite. Ils ont remarqué que la bande de vibration de l'ion carbonate à 1085 cm^{-1} a tendance à se déplacer, s'élargir et à diminuer d'intensité lorsque le rapport $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ augmente.

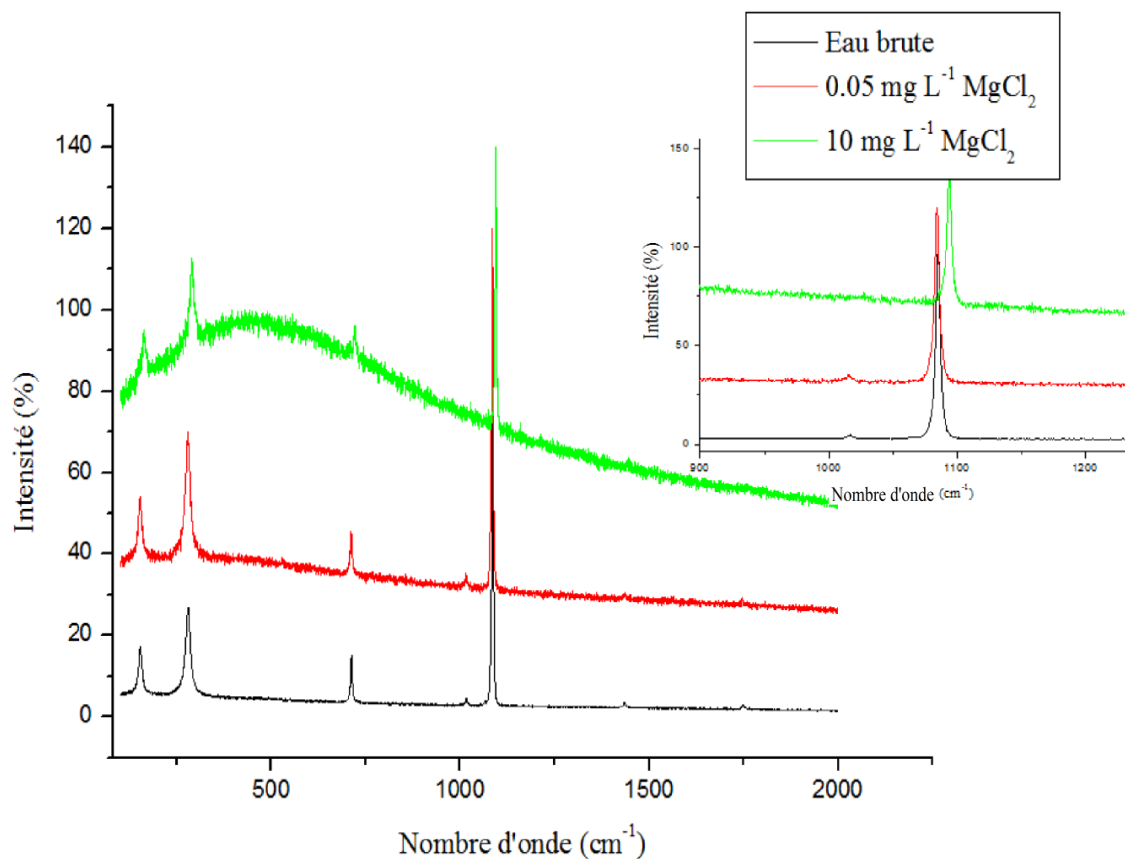


Figure 76: Spectres Raman des précipités formés en absence et en présence de 0.05 mg/L et de 10 mg/L de MgCl_2 .

Les spectres Raman des tartres précipités en absence et en présence du polyacrylate sont représentés par la (Figure, 77). La présence de calcite est toujours confirmée par le dépôt obtenu à partir de l'eau brute par l'apparition des nombres d'onde à 1085 cm^{-1} , 153 cm^{-1} , 281 cm^{-1} et à 711 cm^{-1} . En présence de RPI2000, on observe une diminution de l'intensité des pics lorsque la concentration augmente. Cette réduction peut indiquer une déviation de la structure cristalline rhomboédrique de la calcite et une diminution de sa propriété d'adhérence.

Ces changements indiquent que les cristaux de carbonate de calcium sont modifiés de manière significative dans la forme et la structure.

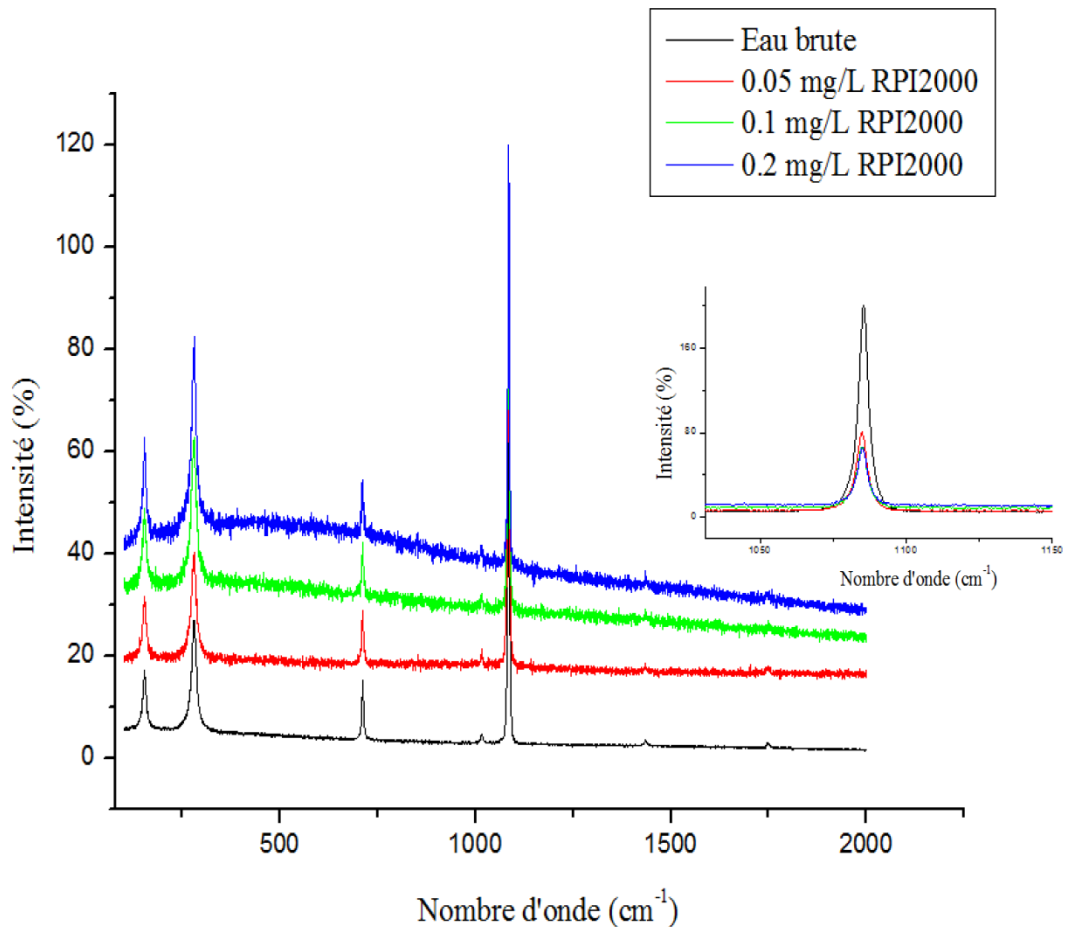


Figure 77: Spectres Raman des précipités formés en absence et en présence de 0.05 mg/L, 0.1 mg/L et 0.2 mg/L de RPI2000.

La (Figure, 78) présente les spectres Raman pour les dépôts de carbonate de calcium formés en absence et en présence du RS1600. Pour le dépôt de l'eau brute, la présence de la calcite a été confirmée. Pour l'eau traitée par les vitamines B1 et B6, le pic relatif à la vaterite peut être observé à 212 cm^{-1} , ce qui confirme la transformation de la calcite en vaterite en présence de 15 mg/L de cet inhibiteur.

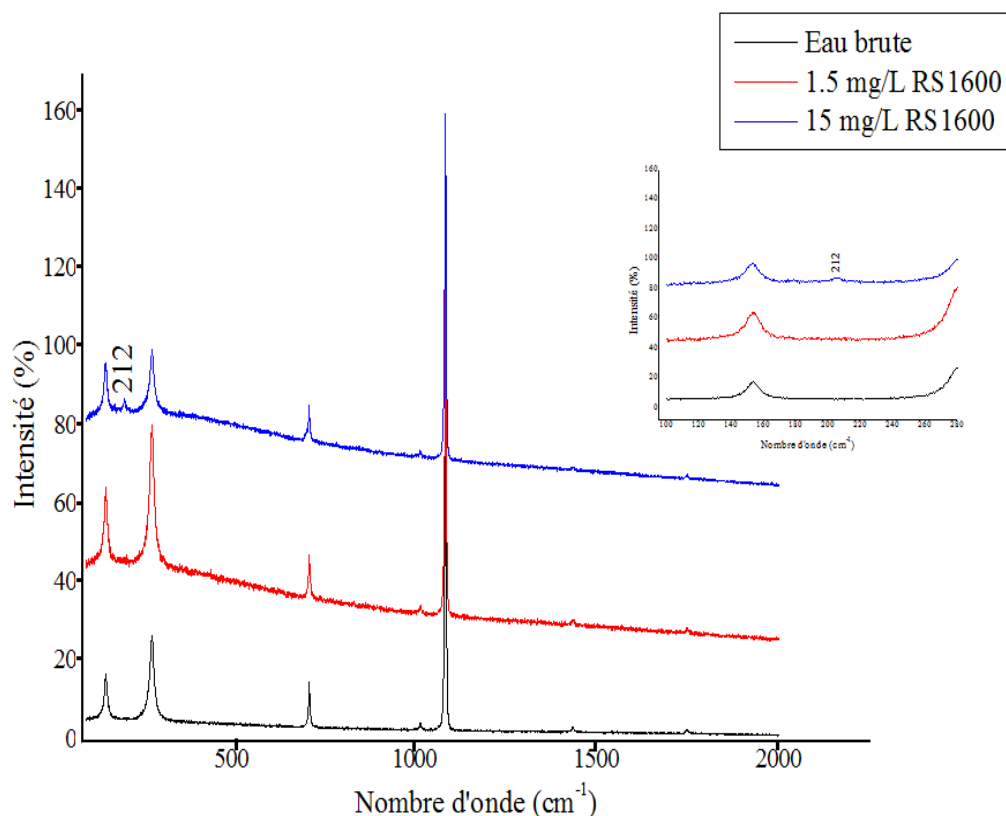


Figure 78 : Spectres Raman des précipités formés en absence et en présence de 1.5 mg/L et de 15 mg/L de RS1600.

VII.4. Analyse spectroscopique des précipités par MEB :

Un examen par microscopie électronique à balayage (MEB) des précipités formés en absence d'inhibiteurs montre que le carbonate de calcium se dépose sous une forme cubique (Figure, 79). Cette forme est associée à la calcite, ce qui justifie la nature adhérente et tenace des dépôts formés. Selon BEN AMOR et al. (2010), elle est la forme la plus stable et elle est observée si sa nucléation et sa croissance ne sont pas inhibées.

L'étude morphologique des cristaux de carbonate de calcium en présence d'inhibiteurs (Figure, 80-82) indique que la fonction de ces derniers semble interférer ou bloquer le processus de croissance des cristaux. Il s'agit d'une incorporation de manière non uniforme sur la surface de la calcite conduit à une adsorption irréversible de ces produits sur les cristaux, entraînant leur blocage par un développement de nouvelles surfaces cristallines moins stables. Ces inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs de distorsion cristalline où les dépôts de tartre deviennent moins ou non adhésifs et peuvent être facilement dispersés.

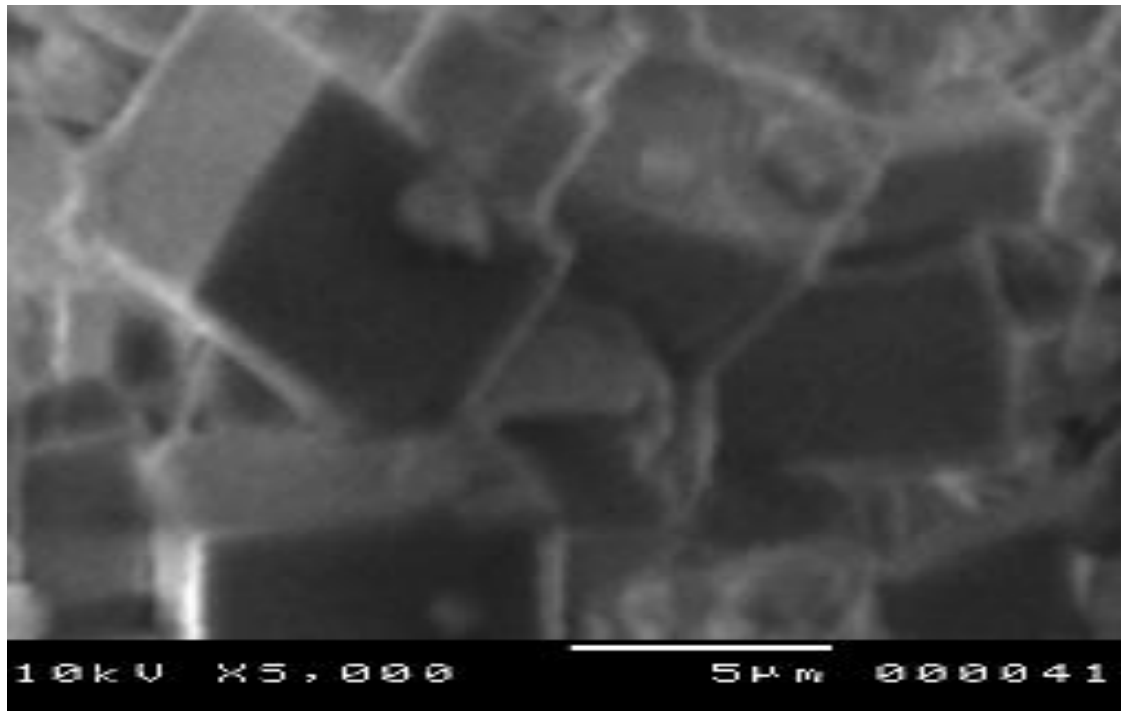


Figure 79 : Photo MEB obtenue des dépôts de tartre de l'eau brute du Hamma.

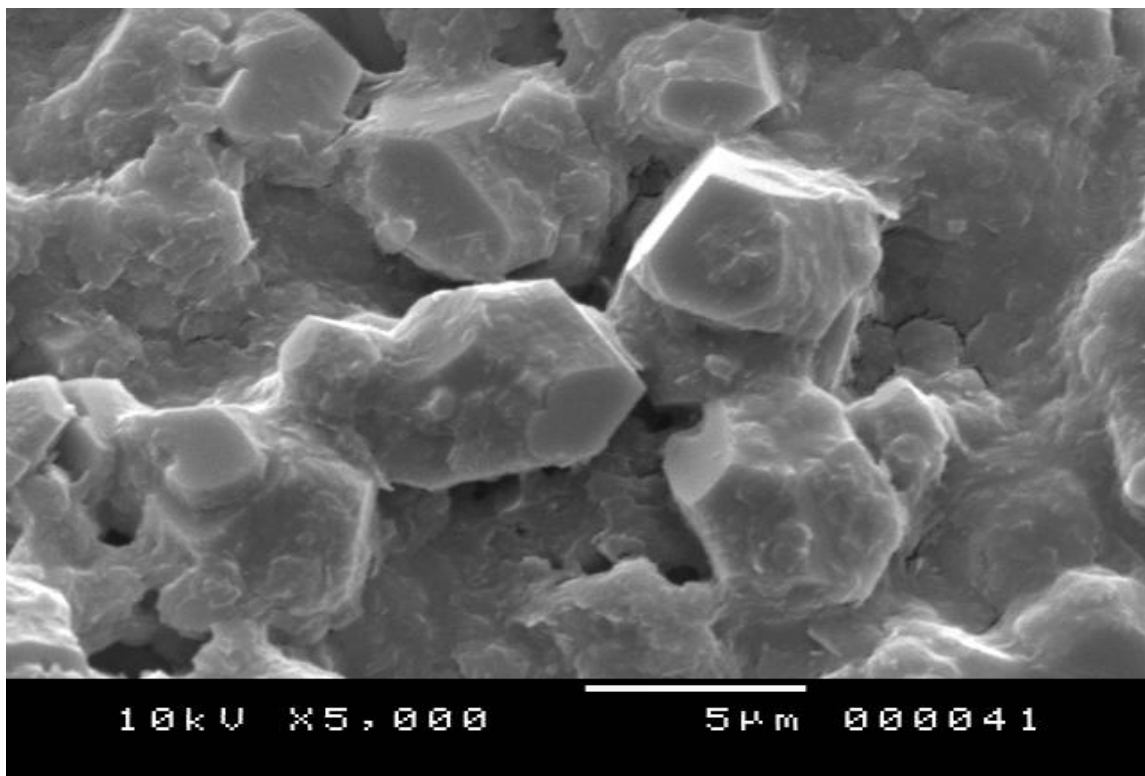


Figure 80 : Photo MEB obtenue des dépôts de tartre de l'eau du Hamma traitée par le magnésium.

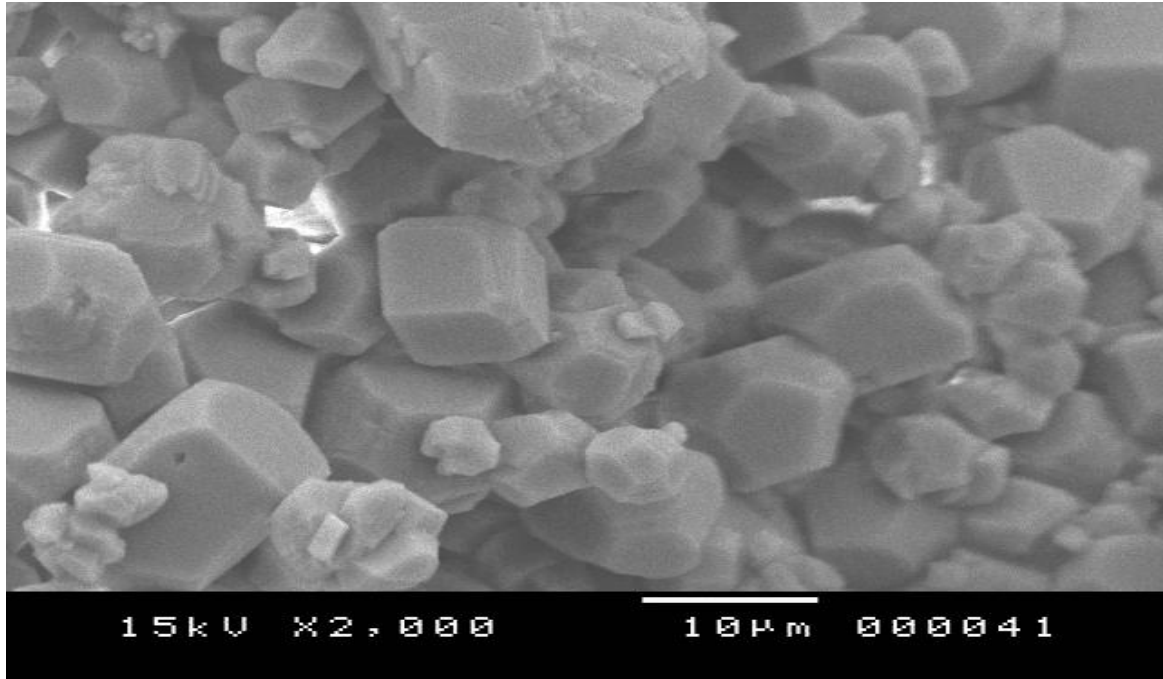


Figure 81 : Photo MEB obtenue des dépôts de tartre de l'eau du Hamma traitée par le RPI2000.

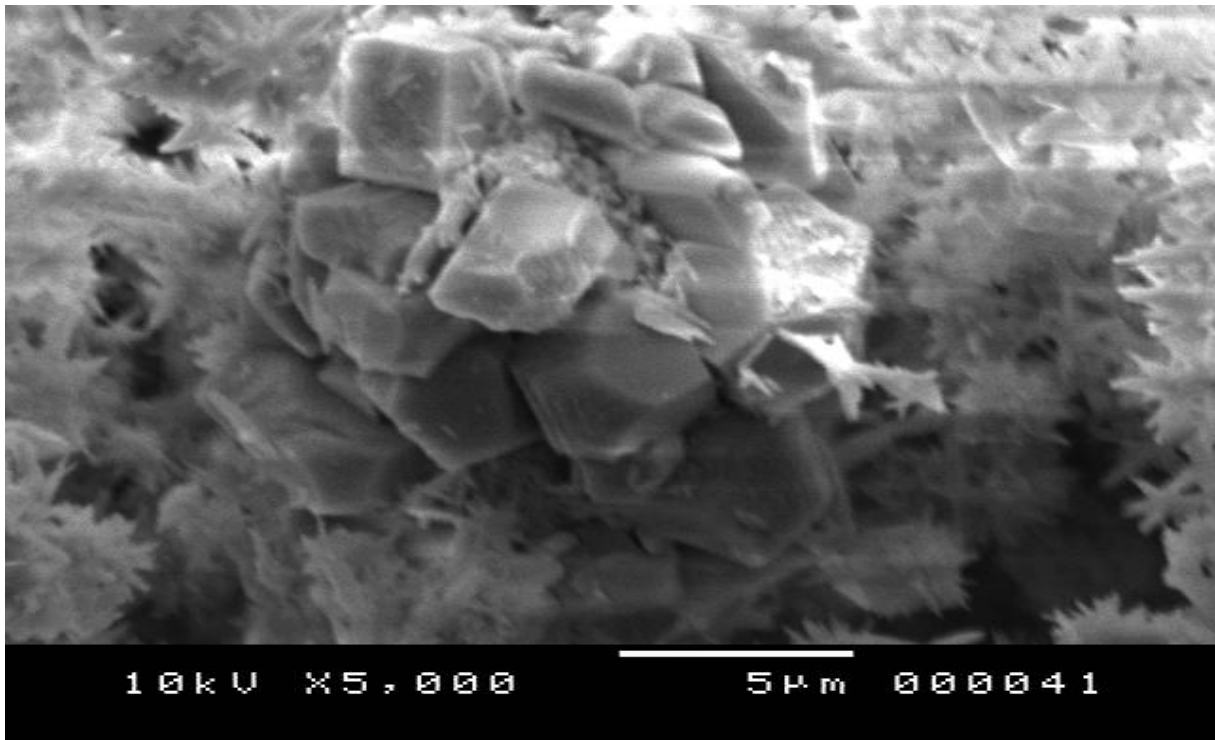


Figure 82 : Photo MEB obtenue des dépôts de tartre de l'eau du Hamma traitée par le RS1600.

VII.5. Conclusion :

D'après toutes les méthodes de caractérisation des précipités appliqués aux dépôts de tartre, les eaux brutes du Hamma précipitent sous la forme de calcite avec la présence d'une petite quantité de calcite magnésienne et d'aragonite. En présence de trois inhibiteurs, le carbonate de calcium change de morphologie vers d'autres formes (vatérite et carbonate de calcium monohydraté) qui n'existent pas dans l'eau brute. Il est à observer aussi une augmentation de la quantité de la forme (Aragonite) dans l'eau brute initiale.

CONCLUSION GENERALE

L'utilisation des eaux souterraines Hamma pour l'alimentation de la ville de Constantine en eau potable a entraîné l'entartrage de toutes les surfaces métalliques et non métalliques qu'elles traversent et a conduit à des conséquences techniques et économiques désastreuses.

En plus, l'élimination du tartre précipité au niveau des conduites par le débouchage ou leur remplacement est très coûteux et difficile à réaliser. Pour cela, l'objectif principal de notre étude a consisté à évaluer et inhiber le pouvoir entartrant de ces eaux par plusieurs techniques qui ont été utilisées à l'échelle du laboratoire.

Pour l'analyse physico-chimique, les résultats ont révélé que ces eaux présentent une valeur élevée de TH (56 °F). Elles sont bien minéralisées (CE = 1020 $\mu\text{s}/\text{cm}$) et naturellement riches en calcium et magnésium. En plus, la température pour ces eaux est élevée, elle est de 30 °C, ainsi, une forte teneur en hydrogénocarbonates (412 ppm) et en calcium (146 ppm). Cette eau contient 82 % en masse de ces ions. Ces derniers sont à des concentrations suffisantes pour entraîner la précipitation du carbonate de calcium. Cela, justifie le pouvoir incrustant très important de ces eaux, d'où vient la nécessité de prévoir des traitements pour lutter contre l'entartrage. Pour ce faire, trois inhibiteurs ont été testés (le magnésium, le RPI2000, le RS1600) par l'utilisation de cinq techniques: la chronoampérométrie, l'impédancemétrie, la méthode de précipitation contrôlée rapide, la précipitation du CaCO_3 par dégazage du CO_2 par agitation et la précipitation du CaCO_3 par dégazage du CO_2 par barbotage d'azote.

Les essais d'électrodéposition effectués en absence d'inhibiteur montrent que le temps d'entartrage (t_E) obtenu est de 12 minutes. Au bout duquel la densité de courant a atteint 88.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ce qui correspond à un précipité compact et adhérent de CaCO_3 sur la surface de l'électrode.

En présence d'inhibiteurs, le temps d'entartrage et le courant résiduel augmentent avec l'augmentation de la concentration, ce qui indique que la vitesse d'électrodéposition est devenue plus lente. L'inhibition totale du carbonate de calcium a été atteinte pour une concentration d'ajout (20 g/L) de magnésium, (10 mg/L) de RPI2000 ou de (1500 mg/L) de RS1600.

D'après ces résultats, le polyacrylate RPI2000 est l'inhibiteur le plus efficace car il agit à une très faible concentration.

La deuxième méthode électrochimique utilisée est l'impédancemétrie. Elle permet d'avoir une idée sur l'épaisseur du dépôt, sa compacité et son adhérence à l'électrode.

Les résistances à haute fréquence ($26650 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et à basse fréquence ($9197 \Omega \cdot \text{cm}^2$) sont plus grandes pour la couche de tartre déposée dans le cas de l'eau brute avec une capacité double couche ($40,45 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) minimale, ce qui entraîne la formation d'un dépôt de carbonate de calcium plus compact et adhérent. Les deux résistances diminuent en fonction de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ajouté, tandis que la capacité double couche augmente. Ces résultats confirment l'efficacité de l'action antitartre des trois inhibiteurs (le magnésium est efficace à 89.59 % pour un ajout de 5 g/L, le polyacrylate est efficace à 81.51 % pour un ajout de 7 mg/L et les vitamines sont efficaces à 66.78 % pour un ajout de 40 mg/L).

L'utilisation de la méthode précipitation contrôlée rapide (PCR) a prouvé que le temps de précipitation du carbonate de calcium croît avec l'augmentation de la concentration des trois inhibiteurs. La capacité d'inhibition de la déposition du carbonate de calcium a été améliorée car la vitesse de précipitation a été considérablement réduite.

Le blocage total du processus de la (germination-croissance) du tartre commence à partir de 100 mg/L pour le magnésium avec une efficacité de 88.22 %, 0.6 mg/L pour le RPI2000 avec une efficacité de 88.5 % et 400 mg/L pour le RS1600 avec une efficacité de 87.04 %. D'après les résultats de PCR, l'effet du polyacrylate est plus marqué que celui du magnésium et des vitamines.

La prévention de l'entartrage est faite efficacement en présence de trois inhibiteurs (Mg^{2+} , RPI2000, RS1600) par la méthode de dégazage du CO_2 par agitation. D'après nos résultats, ils retardent la germination et la croissance cristalline du CaCO_3 .

Le temps de germination atteint l'infini, donc le carbonate de calcium ne précipite plus pour une concentration en magnésium de 100 mg/L, 0.6 mg/L en RPI2000 ou 400 mg/L en vitamines.

Le polyacrylate (RPI2000) a un effet important au niveau des étapes de la germination et de la croissance cristalline par rapport aux deux autres inhibiteurs.

La germination du carbonate de calcium est fortement retardée en présence de cet inhibiteur.

Le dernier procédé appliqué est le dégazage du CO_2 par barbotage d'azote. Afin de comparer les résultats de cette méthode et ceux de la méthode précédente, on a choisi de considérer une seule concentration pour chaque inhibiteur, ce qui nous a permis de mettre en évidence l'influence de la vitesse de dégazage du CO_2 sur le seuil de germination du CaCO_3 .

Nous avons constaté que le temps de germination est très influencé par le mode de dégazage du CO₂. En outre, la germination s'est produite à des pH de plus en plus élevés et par conséquent à des coefficients de sursaturation de plus en plus forts par dégazage par barbotage d'azote.

La précipitation du tartre peut être provoquée par les cinq méthodes de dégazage accéléré et inhibée en présence d'inhibiteurs (Mg²⁺, RPI2000, RS1600). D'après les résultats, nous pouvons classer l'efficacité des trois inhibiteurs utilisés.

En plus, les résultats ont montré que la méthode de précipitation du carbonate de calcium par dégazage de CO₂ par agitation est la méthode la plus efficace car le coefficient de sursaturation que l'on a atteint est plus proche du cas réel évitant par la suite la surestimation des inhibiteurs.

La caractérisation des formes cristallines formées en absence et en présence d'inhibiteurs a été faite par l'IR, DRX, Raman et MEB. Les résultats ont révélé que la calcite est la forme la plus prédominante en absence d'inhibiteurs. Pour les eaux traitées, le carbonate de calcium change de morphologie vers d'autres formes cristallines (vaterite et carbonate de calcium monohydraté).

Finalement, parmi les inhibiteurs utilisés, le polyacrylate reste le meilleur et le plus efficace car pour toutes les techniques appliquées, il agit à la plus faible concentration avec un meilleur rendement d'inhibition du tartre. En plus, il est intéressant sur le plan économique car il a un faible coût.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

ABDEL-GABER A.M, ABD-EL-NABEY B.A, KHAMIS E, ABD-EL-KHALEK D.E

A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution.

Desalination 278 (2011) 337-342.

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 antiscalent for CaCO₃ calcareous deposits.

Desalination 230 (2008) 314-328.

ABOUALI E, JEAN O, LEDION J

Influence of copper and zinc on the scaling properties of water.

Journal Européen d'hydrologie Tome 27, fase 1 (1996) 109-126.

ALBERTY D, COMBY D, LEDION J

Influence d'algues planctoniques sur le pouvoir entartrant de l'eau.

Journal européen d'hydrologie, tome 26, fasc 2 (1995) 135-147.

AL-HAMZAH ALI A, FELLOWS C.M

A comparative study of novel scale inhibitors with commercial scale inhibitors used in seawater desalination.

Desalination 359 (2015) 22-25.

ALIMI F

Traitement antitartre des eaux dures par procédés magnétiques.

Thèse de doctorat, spécialité: Chimie Appliquée (2010).

Université du 7 novembre, Carthage, Tunisie.

BANNOUD A.H

Etude de l'élimination électrochimique de l'hydrogénocarbonate de calcium contenu dans les eaux. Mise au point d'un adoucissement par électrodialyse-électrolyse.

Thèse de doctorat de l'université Montpellier II (1991).

BANNOUD A.H

Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration.

Desalination 137 (2001) 133-139.

BANNOUD A.H, PERSIN F, RUMEAU M

Etude de la mise au point d'un adoucisseur de type électrochimique.

Water Research, No 8, 27 (1993) 1385-1391.

BÉGOVIC M

Contribution à l'étude du système des carbonates en Méditerranée, Distribution et variation spatio-temporelle de la Pression partielle de CO₂ dans les eaux superficielles du bassin Liguro-Provençal.

Thèse de doctorat de l'université Paris VI, France, (2001).

BEN AHMED S

Contribution à l'étude de la prévention de l'entartrage par le sulfate de calcium : application aux unités de dessalement thermique.

Thèse de doctorat de l'université du Tunis El Manar, Tunisie, (2011) 181.

BEN AMOR Y, BOUSSELMIB L, TRIBOLLET B, TRIKI E

Study of the effect of magnesium concentration on the deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior.

Electrochimica Acta 55 (2010) 4820-4826.

BEN SALAH I, TLILI M, BEN AMOR M

Influence of foreign salts on the CaCO₃-CO₂-H₂O system and antiscalants on the adherence of calcium carbonate on the stainless steel.

European Journal of Water Quality, 41 (2010) 51-66.

BERTUZZI M, D'ANGELO G, MORETTI E

Experience with 4 ×5 migd MSF plant in Qatar: report on construction material performances.

Desalination 45 (1983) 175-181.

BISCHOFF J. L, FITZPATRICK J. A, ROSENBAUER R. J

The Solubility and Stabilization of ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) from 0° to 25°C: Environmental and Paleoclimatic Implications for Thinolite Tufa.

The Journal of Geology 101 (1993) 21-33.

BOULAHLIB -BENDAOU Y

Contribution a l'étude des procédés électrochimiques d'adoucissement des eaux dures

Thèse de doctorat de l'université des frères Mentouri-Constantine, Algérie, (2015) 184.

BOULAHLIB -BENDAOU Y, GHIZELLAOUI S, TLILI M

Inhibition of CaCO_3 scale formation in ground waters using mineral phosphates

Desalination and Water treatment 38 (2012) 271-277.

BRECEVIC L, NIELSEN A.E

Solubility of amorphous calcium carbonate.

Journal of Crystal Growth 98 (1989) 504-510.

BROOKS R, CLARK L. M, THURSTON E. F

Calcium Carbonate and Its Hydrates.

Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 243, No. 861 (1950) 145-167.

CAN HATICE KAPLAN, ÜNER GIZEM

Water-soluble anhydride containing alternating copolymers as scale inhibitors.

Desalination 355 (2015) 225-232.

CHAO Y

Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible.

Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, France.

Spécialité: Chimie Physique (2013) 179.

CHAUSSEMIER M, POURMOHTASHAM E, GELUS D, PECOUL N, PERROT H, LEDION J, CHEAP-CHARPENTIER H, HORNER O

State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article
Desalination 356 (2015) 47-55.

CHEN T, NEVILLE A, YUAN M

Assessing the effect of Mg^{2+} on $CaCO_3$ scale formation–bulk precipitation and surface deposition.

Journal of Crystal Growth 275 (2005) e1341-e1347.

CHOLET J.L, LEDION J

Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil antitartre magnétique.

TSM L'eau, Septembre (1988) 435-442.

CRETAL R

Les réseaux privés de distribution d'eau.

TSM l'eau, N° 12 (1988) 666-670.

DEDIEU L, HORT C, MARTIN DOMINGUEZ A, ROLA M, ROQUES H

Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1ere partie : Généralités et méthode d'étude L.C.G.E.

La tribune de l'eau 571(5) (1994) 3-19.

DESLOUIS C, FESTY D, GIL O, MAILLOT V, TOUZAIN S, TRIBOLLET B

Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques, 2 deposit of $Mg(OH)_2$ without $CaCO_3$.

Electrochimica Acta 45 (2000) 1837-1845.

DESLOUIS B, GABRIELLI G, KEDDAM M, KHALIL A, ROSSET R, TRIBOLLET B, ZIDOUN M

Impedance techniques at partially blocked electrodes by scale deposition.

Electrochimica Acta 42, N° 8 (1997) 1219-1233.

DIECKMANN G. S, NEHRKE G, UHLIG C , GOTTLICHER J, GERLAND S, GRANSKOG M. A, THOMAS D. N

Brief communication: ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) discovered in Arctic sea ice.

The Cryosphere Discussions 4 (2010) 227-230.

DRIOUCHE A, MANZOLA A, BEN AMOR M, EL HADEK M, TANOUTI B

Etude de la cinétique d'entartrage des eaux potables du grand Agadir.

Tribune de l'eau, N°610/2 (2001) 57-61.

DUEDALL I.W, BUCKLEY D.E

Calcium carbonate monohydrate in seawater.

Nature, Phys. Sci 234 (1971) 39-40.

DUGNIOLLE E

Le problème général calcaire dans les tuyauteries.

Tribune de l'eau N°567/7 (1994) 6-8.

ELFIL H

Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud tunisien : étude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage.

Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse, France, (1999).

ELFIL H

Etude des mécanismes, de la prévision et de la prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium.

Habilitation universitaire, spécialité: Génie Chimique (2005).

ELFIL H, ROQUES H

Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales. Partie II : étude de l'influence des compagnons de cristallisation.

Journal de la société chimique de Tunisie, 4, N° 9 (2001) 1079-1093.

FISCHBECK R, MULLER G

Monohydrocalcite, hydromagnesite, nesquehonite, dolomite, aragonite, and calcite in speleothems of the Fränkische Schweiz, Western Germany.

Contrib. Mineral. Petrol 33 (1971) 87-92.

FRENIER W.W, WILSON D

Use of highly acid-soluble chelating agents in well stimulation services.

Proceeding of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas (2000) 1-12.

GABRIELLI C, KEDDAM M, KHALIL A, ROSSET R et ZIDOUN M

Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy.

Electrochim Acta 42 (8) (1997) 1207 - 1218.

GABRIELLI C, KEDDAM M, PERROT H, KHALIL A, ROSSET R, ZIDOUNE

Characterization of the efficiency of antiscalant treatments of water PART I, chemical processes.

Journal of Applied Electrochemistry 26 (1996) 1125-1132.

GAL J. Y, GACHE N, FOVET Y

Mécanisme de formation du tartre et influence de la température.

Journal Européen d'Hydrologie, tome 30, fasc 1 (1999) 47-64.

GAUTHIER G, CHAO Y, HORNER O, ALOS-RAMOS O, HUI F, LEDION J, PERROT H

Application of the Fast Controlled Precipitation method to assess the scale-forming ability of raw river waters.

Desalination 299 (2012) 89-95.

GHIZELLAOUI S

Comparaison et optimisation des procédés d'adoucissement chimique, Application aux eaux du Hamma, Thèse de doctorat en science de l'université de Constantine, Algérie, (2006), 158.

GHIZELLAOUI S, CHIBANI A, GHIZELLAOUI S.

The use of the nanofiltration for a partial softening of a high hardness water.

Desalination 179 (2005) 315-322.

GHIZELLAOUI S, SEMINERAS H

Effect of sodium tripolyphosphates on inhibition of scaling water by electrochemical technique and fast controlled precipitation method.

Chemical & Metallurgical Engineering Journal, ISSN:0095-8476 (2017) 101-117.

GIROU A

Traitements antitartre - procédés chimique et physique – approche théorique – application

JIE (1984) 1-30.

GIROU A

Cinétique de précipitation des carbonates de calcium en phase aqueuse.

Thèse Doctorat d'état, Toulouse, France, (1970).

GOMEZ-MORALES J, TORRENT-BURGUES J, RODRIGUEZ-CLEMENTE R

Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions.

Journal of Crystal Growth 169 (1996) 331-338.

GOPI S.P, SUBRAMANIAN V.K, PALANISAMY K

Aragonite-calcite-vaterite: a temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO_3 in the presence of DTPA.

Materials Research Bulletin 48 (2013) 1906-1912.

GUPTA D.V.S

Green Inhibitors: Where are we?

Proceeding of the corrosion, New Orleans (2004) 1-8.

HADFI A

Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du Grand Agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés.

Thèse de doctorat de l'université d'Ibn Zohr, Agadir, Maroc.

Spécialité: Phisyc-Chimie des matériaux à caractères appliqués (2012) 142.

HOLT S, SANDERS J, RODRIGUES K, VANDERHOOF M

Biodegradable alternatives for scale control in oil field application.

Proceeding of the SPE International Symposium on Oil field Chemistry (2009) 1-10.

HOOVER C. P, LANGELIER W. F

Practical application of the langelier method.

American Water Works Association, 30, N° 11 (1938) 1802 -1807.

HUI F, GARCIA – CAMACHO P, ROSSET R

Propriétés, chimie analytique et impact sur l'environnement des polycarboxylates utilisés dans les détergents.

Analysis 23 (1995) 58 - 65.

HUI F, LEDION J

Méthode d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau.

Journal européen d'hydrogéologie, T33, Fasc 1 (2002).

HULL H, TURNBULL A.G

A thermochemical study of monohydrocalcite.

Geochimica et Cosmochimica Acta 87 (1973) 685-684.

JESTIN E

La production et le traitement des eaux destinées à l'alimentation et à la préparation de denrées alimentaires.

Agence de l'eau Seine-Normandie (2006) 1-34.

KAROUH H

Etude de la précipitation du carbonate de calcium dans les eaux salines.

Thèse de Doctorat, de l'INSAT, Tunisie, (2010) 186.

KAZI S.N

Fouling and Fouling Mitigation on Heat Exchanger Surfaces, Heat Exchangers–Basics Design Applications. InTech, ISBN: 978-953-51-0278-6 (2012) 507-532.

KAZMIERCZAK T.F, TOMSON M.B, NANCOLLAS G.H

Crystal growth of calcium carbonate. A controlled composition kinetic study.
Journal of physical chemistry 86 (1982) 103-107.

KETRANE R

Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition : Effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud Algérien, Thèse de doctorat, Béjaia-Caen-Basse Normandie (2010) 178.

KETRANE R, SAIDANI B, GIL O, LELEYTER L, BARAUD F.

Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration.

Desalination 249 (2009) 1397-1404.

KHALIL A, COLIN C, GABRIELLI C, KHEDDAM M et ROSSET R

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

KHALIK A, PRAPTOWIDODO V.S

Nanofiltration of drinking water production from deep well water.

Desalination 132 (2000) 287-292.

KHALIL K, SASSIAT P, COLIN C, MEIGNEN C, GARNIER C, GABRIELLI C, KHEDDAM M, ROSSET R

Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz.

TSM L'eau, N° 5 (1992) 259-263.

KHALIL K, SASSIAT P, COLIN C, MEIGNEN C, GARNIER C, GABRIELLI C, KEDDAM M, ROSSET R

Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz.

C.R. Acad.Sci. Paris, t. 314, Série II (1992) 145-149.

KOHLER N, BAZIN B, ZAITOUN A, JOHNSON T

Green inhibitors for squeeze treatments: A promising alternative.

Proceeding of the Corrosion, New Orleans (2004) 1-19.

KOUTSOUKOS P. G et KONTOYANNIS C. G

Prevention and inhibition of calcium carbonate scale.

Journal of Crystal Growth 69 (1984) 367-376.

KRALJ D et BRECEVIC L

Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 96, 1995, 287-293.

KRAUSS C

Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique.

Thèse de Doctorat, l'Université de CAEN, Basse-Normandie, France, (2009) 173.

KRAUSS F, SCHRIEVER W

Die Hydrate des Calciumcarbonats.

Z. Anorg. Allg. Chem. 188 (1930) 259-273.

KUMAR T, VISHWANATHAM S, KUNDU S.S

A laboratory study on pteroyl-L-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water.

Journal of Petroleum Science and Engineering 71 (2010) 1-7.

LANGELIER W. F

Chemical equilibria in water treatment.

American Water Works Association 38, N° 2 (1946) 169-178.

LEDION J

Rapport sur l'entartrage, (2002) 13 p.

LEDION J, BRAHAM C, HUI F

Antiscaling properties of copper.

Journal of Water Supply. Research and Technology AQUA (2002) 389-398.

LEDION J, FRANCOIS B, VIENNE J

Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide.

Journal Européen d'Hydrologie, tome 28, fasc 1 (1997) 15-35.

LEDION J, LEROY P

Nouvelle méthode d'évaluation des procédés antitartre physiques.

Tribune de l'eau N° 567/7 (1994) 43-49.

LEDION J, LEROY P, LABBE J.P

Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré.

TSM L'eau, Juillet-Août (1985) 323 -328.

LEDION J, LEROY P, LABBE J.P, DURAND G, LE DUIGOU A

L'entartrage par les eaux naturelles et l'action des appareils électriques «antitartre».

Matériaux et techniques (1980) 139-144.

LEDION J, MEBROUK S, SEZNEC C, JULLIEN H

Modification du pouvoir entartrant de l'eau par chauffage micro-ondes.

Journal Européen d'Hydrologie, tome 30, fasc 1 (1999) 13-34.

LEGRAND L, LEROY P

Prévention de la corrosion et de l'entartrage dans les réseaux de distribution d'eau (1995) 355.

LEGRAND L, POIRIER G

Chimie des eaux naturelles : Agressivité, Traitements, Applications numériques, Collection

« Techniques des Sciences municipales » Edition Eyrolles (1976) 312.

LEGRAND L, POIRIER G et LEROY P

Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles Eyrolles, Paris (1981) 176.

LEROY P

Mécanisme de la précipitation du carbonate de calcium.

Tribune de l'eau N° 567/7 (1994) 37-42.

LEROY P, LADEL J, BARON J

Influence des algues planctoniques sur le pouvoir entartrant des eaux.

TSM N° 1, Janvier (1995) 43-48.

LEROY P, LIN W, LEDION J, KHALIL A

Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux à l'aide d'essais d'électrodéposition-étude comparative de plusieurs méthodes.

Journal of water SRT-Aqua, 42, N° 1 (1993) 23-29.

LIOPIZ N et CORNET A

Entartrage du fer dans l'eau de la nappe phréatique d'Alsace. Etude par mesures d'impédance électrochimique.

Matériaux et Techniques, N° 5-6 (1996) 9-16.

LIU D, DONG W, LI F, HUI F, LEDION J

Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods.

Desalination 304 (2012) 1-10.

LIU D, HUI F, LEDION J, LI F

Effectiveness of copper and zinc ions in preventing scaling of drinking water.

Environmental Technology, 32, N° 6 (2011) 609-616.

LOSTE E, WILSON R.M, SESHADRI R, MELDRUM F.C

The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies.

Journal of Crystal Growth 254 (2003) 206-218.

LOY E.J, GUO J, SEVERTSON S.J

Role of adsorption fractionation in determining the CaCO₃ scale inhibition performance of polydisperse sodium polyacrylate

Industrial and Engineering Chemistry Research 43 (2004) 1882-1887.

MACADAM J et PARSONS S. A

Calcium carbonate scale formation and control.

Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 3 (2004) 159-169.

MACIEJEWSKI M, RELLER A

Formation of amorphous CaCO₃, during the reaction of CO₂, with CaO.

Thermochimicu Acta 142 (1989) 175-188.

MARLAND G

The stability of CaCO₃·6H₂O (ikaite).

Geochimica and Cosmochimica Acta 39 (1975) 83-91.

MARTINOD A, NEVILLE A, EUVRAD M, SORBIE K

Electrodeposition of calcareous layer : Effects of green inhibitors.

Chemical Engineering Science 64 (2009) 2413-2421.

MENZRI R, GHIZELLAOUI S

Chronoamperometry study of the inhibition of groundwater scaling deposits in Fourchi.

Energy Procedia 18 (2012) 1523-1532.

MENZRI R, GHIZELLAOUI S, TLILI M

Calcium carbonate inhibition by green inhibitors: Thiamine and Pyridoxine.

Desalination 404 (2017) 147-154.

MEYER H.J

The influence of impurities on the growth rate of calcite.

Journal of Crystal Growth 66 (1984) 639-646.

MIKSIC B.A, KHARSHAN M.A, FURMAN A.Y

Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewable raw materials. The European Symposium on Corrosion Inhibitors (10SEIC), Ferrara, Italy, September (2005).

MUCCI A, MORSE J.W

The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition.

Geochimica et Cosmochimica Acta 47 (1983) 217-233.

MULLIN J. W

Crystallization (4 ème edition).

Butterworth-Heinemann. Oxford (2001) 594.

MUNEMOTO T, FUKUSHI K

Transformation kinetics of monohydrocalcite to aragonite in aqueous solutions.

Journal of Mineralogical and Petrological Sciences 103 (2008) 345-349.

MURE P

L'efficacité des systèmes antitartre mise à l'épreuve.

Chaud Froid Plomberie, N° 594 (1992) 41-44.

NEUMANN M, EPPLE M

Monohydrocalcite and Its Relationship to Hydrated Amorphous Calcium Carbonate in Biominerals.

Eur. J. Inorg. Chem. (2007) 1953-1957.

NISHIYAMA R, MUNEMOTO T, FUKUSHI K

Formation condition of monohydrocalcite from $CaCl_2$ - $MgCl_2$ - Na_2CO_3 solutions.

Geochim. Cosmochim. Acta 100 (2013) 217-231.

OLAJIRE, A.A

A review of oil field scale management technology for oil and gas production
Journal of Petroleum Science and Engineering 135 (2015) 723-737.

PAULY H

Ikaite, a new mineral from Greenland.
Arctic 16 (1963) 263-264.

PLUMMER L. N, BUSENBERG E

The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 °C,
and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃- CO₂-H₂O.
Geochimica et Cosmochimica Acta 46 (1982) 1011-1040.

REDDY M. M

Calcite growth-rate inhibition by fulvic acid and magnesium ion-Possible influence on
biogenic calcite formation.
Journal of Crystal Growth 352 (2012) 151-154.

RODRIGUEZ-BLANCO J.D, SHAW S, BENNING L.G

How to make 'stable' ACC: protocol and preliminary structural characterization.
Mineralogical Magazine 72(1) (2008) 283-286.

RODRIGUEZ-BLANCO J.D, SHAW S, BENNING L.G

The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to
calcite, via vaterite.
Nanoscale 3 (2011) 265-271.

**RODRIGUEZ-BLANCO J.D, SHAW S, BOTS P, RONCAL-HERRERO T, BENNING
L. G**

The role of pH and Mg on the stability and crystallization of amorphous calcium carbonate
Journal of Alloys and Compounds 536S (2012) S477- S479.

**RODRIGUEZ-BLANCO J.D, SHAW S, BOTS P, RONCAL-HERRERO T, BENNING
L.G**

The role of Mg in the crystallization of monohydrocalcite.
Geochim. Cosmochim. Acta 127 (2014) 204-220.

RODRIGUEZ-NAVARRO A.B, MARIE P, NYS Y, HINCKE M.T, GAUTRON J

Amorphous calcium carbonate controls avian eggshell mineralization: a new paradigm for understanding rapid eggshell calcification.
Journal of Structural Biology 190 (2015) 291-303.

ROLA M

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

ROQUES H

Fondements théoriques du traitement chimique des eaux 1 (1990).

ROQUES H, DEDIEU L, HORT C, MARTIN-DOMINGUEZ A, ROLA M

Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage : Généralité et méthode d'étude LCGE.
Tribune de l'eau 571/5 (1994).

ROSSET R

Les procédés physiques antitartre : mythe ou réalité ?
L'actualité chimique (1992) 125-148.

ROSSET R

Les méthodologies d'étude des procédés antitartre.
TSM N° 11, Novembre (1993) 563-569.

ROSSET R, COLIN C, ZIDOUNE M

Mise en évidence de l'effet anti-incrustant d'une «vaccination acide» par chronoampérométrie et chronoélectrogravimétrie.
C.R. Acad. Sci. Paris, t.316, Série II (1993) 1711-1715.

ROSSET R, DOUVILLE S, BEN AMOR M, WALHA K

L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du Sud-Tunisien. Etude sur site
Revue des sciences de l'eau 4 (1999) 753-764.

ROSSET R, MERCIER D, DOUVILLE S

La mesure du pouvoir entartrant des eaux par des méthodes électrochimiques et les procédés
antitartre.

Ann. Fals. Exp. Chim, N° 938, 90 (1997) 41-65.

ROSSET R, ZIDOUNE M, NGUYEN F, MERCIER D

Evaluation de l'effet d'un appareil antitartre Alkal sur les eaux du site de Penne-Saint-
Sylvestre.

TSM N°3 (1996) 174-180.

SANTE CANADA

Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique - Le
nitrate et le nitrite. Bureau de la qualité de l'eau et de l'air, Direction générale de la santé
environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario).
(Numéro de catalogue H144-13/2-2013F-PDF) (2013) 124.

SEMINERAS H, GHIZELLAOUI S

Prevention of CaCO₃ scale in ground waters by quartz crystal microbalance.

Journal of Materials and Environmental Sciences 9, Issue 4, (2018) 1293-1300.

SHAIKH A.M

A new crystal growth form of vaterite, CaCO₃

J. Appl. Cryst 23 (1990) 263-265.

**SOLOTCHINA E.P, PROKOPENKO A.A, KUZMIN M.I, SOLOTCHIN P.A,
ZHDANOVA A.N**

Climate signals in sediment mineralogy of Lake Baikal and Lake Hovsgol during the LGM-
Holocene transition and the 1-Ma carbonate record from the HDP-04 drill core.

Quaternary International 205 (2009) 38-52.

STARK V

Méthode de mesures permettant de caractériser l'effet de traitements physiques antitartre.

Thèse de Doctorat de l'université de haute-Alsace, Mulhouse, France, (1997) 251.

SUESS E, BALZER W, HESSE K.F, MULLER P.J, UNGERER C.A, WEFER G

Calcium carbonate hexahydrate from organic-rich sediments of the Antarctic Shelf: precursors of glendonites.

Science 216 (1982) 1128-1131.

SWAINSON I.P

The structure of monohydrocalcite and the phase composition of the beachrock deposits of Lake Butler and Lake Fellmongery, South Australia.

American Mineralogist 93 (2008) 1014-1018.

TAJ S, PAPA VINASAM S, REVIE R.W

Development of green inhibitors for oil and gas applications.

Proceeding of the Corrosion, San Diego CA (2006) 1-9.

TANG C.C, THOMPSON S.P, PARKER J.E, LENNIE A.R, AZOUGHC F, KATOD K

The ikaite-to-vaterite transformation: new evidence from diffraction and imaging.

Journal of Applied Crystallography 42 (2009) 225-233.

TAYLOR G.F

The occurrence of monohydrocalcite in two small lakes in the south-east of South Australia.

American Mineralogist 60 (1975) 690-697.

TEGHIDET H

Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite.

Thèse de doctorat, spécialité: Electrochimie (2012) 176.

THOMBRE S.M, SARWADE B.D

Synthesis and biodegradability of polyaspartic acid: a critical review
Journal of Macromolecular Science 42 (2005) 1299-1315.

TLILI M

Etude des mécanismes de précipitation de carbonate de calcium. Application à l'entartrage.
Thèse de doctorat de l'université Paris VI, France, (2002) 188.

TLILI M, BEN AMOR M, GABRIELLI C, JOIRET S, ET MAURIN G

Study of electrochemical deposition of CaCO₃ by in situ Raman spectroscopy II. Influence of the solution composition.

Journal of the electrochemical society 150 (2003) C485-C493.

TLILI M, ELFIL H, ET BEN AMOR M

L'inhibition chimique de l'entartrage : détermination de la concentration efficace d'inhibiteurs par les techniques LCGE et CEG.

Cahier de l'association Scientifique Européenne pour l'eau et la santé, 6, N 1 (2001) 29 -39.

VASINA L.G, GUSEVA O.V

Suppression of scale formation by using antiscaling compounds.

Thermal Engineering 46, N° 7 (1999) 564-567.

VOLMER M, WEBER A

Particle formation and particle action as a special case of heterogenous catalysis.

Z. elektrochem 35 (1939) 555-561.

WADA N, KANAMURA K, UMEGAKI T

Effects of carboxylic acids on the crystallization of calcium carbonate

Journal of Colloid Interface Science 233 (2001) 65-72.

WADA N, YAMASHITA K, UMEGAKI T

Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion.

Journal of Crystal Growth 148 (1995) 297-304.

WALHA K

Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien.

Thèse de doctorat, Université de Sfax, Tunisie, (1999) 163.

WALHA K, BEN AMOR M, ROSSET R

La lutte contre l'entartrage des eaux du forage de EL MANSOURA. Etude sur site.

Journal de la société chimique de Tunisie, N°4, 5 (1998) 275-287.

WILMS D.A, VAN DILK J.C

European practice in drinking water softening by crystallization in a pellet reactor.

Water treatment 7 (1992) 269-280.

XYLA A.G, MIKROYANNIDIS J, KOUTSOUKOS P.G

The inhibition of calcium carbonate precipitation in aqueous media by organophosphorus compounds.

Journal of Colloid and Interface Science 153 (1992) 537-551.

ZAOUI A, SEKKAL W

Mechanisms behind the ikaite-to-calcite phase transformation from molecular dynamics calculations.

Geoderma 235-236 (2014) 329-333.

ZHANG Y, DAWE R.A

Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology.

Chemical Geology 163 (2000) 129-138.

ZHANG Z, XIE Y, XU X, PAN H, TANG R

Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite.

Journal of Crystal Growth 343 (2012) 62-67.

ANNEXES

▪ Annexe 1

Détermination du TAC

Définition :

Le titre alcalimétrique complet ou TAC correspond à la teneur de l'eau en alcalis libres, carbonates et bicarbonates.

Méthode volumétrique

Principe

Ces déterminations sont basées sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide minéral dilué, en présence d'un indicateur coloré.

Réactifs

- Acide chlorhydrique N/50.
- Solution de méthylorange à 0.5%.

Mode opératoire

Prélever 100 ml d'eau à analyser dans une capsule de porcelaine blanche de 12 cm de diamètre environ. Ajouter 2 gouttes de solution de méthyle orange et titrer par l'acide jusqu'au virage du jaune au jaune orangé (pH = 4.3). Assurer qu'une goutte d'acide en excès provoque le passage de la coloration du jaune orangé au rose orangé (pH = 4).

Soit V' le nombre de ml d'acide N/50 versés depuis le début du dosage.

Retrancher de ce volume 0.5 ml, quantité d'acide nécessaire pour le virage de l'indicateur, qui est un peu plus faible que le pH de neutralisation exacte du bicarbonate.

Expression des résultats

- $V'-0.5/5$ exprime le titre alcalimétrique complet en milliéquivalents par litre.
- $V'-0.5$ exprime le titre alcalimétrique complet en degrés français.

▪ Annexe 2

Détermination de la concentration totale en calcium et magnésium (méthode titrimétrique à l'EDTA)

1. Principe

Titration molaire des ions calcium et magnésium avec une solution de sel disodique de l'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique (EDTA) à pH10. Le noir ériochrome T, qui donne une couleur rouge foncé ou violette en présence des ions calcium et magnésium, est utilisé comme indicateur.

2. Réactifs

2.1. Solution tampon pH 10

Dissoudre 67.5g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans 570 ml de solution ammoniacale $\text{C}(\text{NH}_3) = 25\%$. Ajouter ensuite 5g de sel disodique de magnésium de l'EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$) et diluer à 1000ml avec de l'eau distillée. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.2. EDTA, solution titrée, $\text{C}(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.01 \text{ mol/L}$.

Dissoudre 3.725g de sel disodique de l'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau et diluer à 1000ml dans une fiole jaugée. A conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.3. Noir ériochrome T, indicateur

Un mélange de 1 g de noir ériochrome T et de 100 g de chlorure de sodium (NaCl) est utilisé comme indicateur.

3. Mode opératoire

A l'aide d'une pipette, introduire 20 ml de l'échantillon dans une fiole conique de 250 ml. Ajouter 4ml de la solution tampon (2.1) et 0.2g de l'indicateur au noir ériochrome (2.3). La solution doit se colorer en rouge foncé ou violet, et son pH doit être de 10.0. Dans le cas où le pH est inférieur à 10, ajouter la quantité de tampon nécessaire.

Doser immédiatement à l'aide de la solution d'EDTA (2.2) en agitant constamment. Verser rapidement au début du dosage puis lentement vers la fin. Ajouter la solution d'EDTA goutte

à goutte dès que la couleur de la solution commence à virer du rouge et du violet au bleu. Le point final de virage est atteint lorsque la dernière nuance rouge a disparu. La couleur ne doit plus changer par addition d'une goutte supplémentaire de la solution d'EDTA.

4. Expression des résultats

La concentration totale en calcium et magnésium C (Ca^{2+} , Mg^{2+}), exprimée en milli moles par litre, est donnée par la formule:

$$C (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 1000 \frac{V_1 \times C}{V_2}$$

C : est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution d'EDTA.

V_1 : est le volume, en millilitres de la solution d'EDTA utilisée pour le titrage.

V_2 : est le volume, en millilitres d'échantillon dosé.

▪ Annexe 3

Dosage du calcium (méthode titrimétrique à l'EDTA)

1. Principe

Dosage des ions calcium avec une solution de sel disodique d'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique (EDTA) à un pH compris entre 12 et 13.

L'acide calcone carboxylique, qui forme un complexe rouge avec le calcium, est utilisé comme indicateur. Le magnésium est précipité sous forme d'hydroxyde et n'interfère pas lors du dosage.

Lors du dosage, les ions calcium réagissent avec l'EDTA ; tout d'abord les ions libres, puis ceux qui se combinent avec l'indicateur qui vire alors de la couleur rouge à la couleur bleu clair.

2. Réactifs

2.1. Hydroxyde de sodium, solution $C(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$.

Dissoudre 8g d'Hydroxyde de sodium dans 100 ml d'eau distillée. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.2. EDTA, solution titrée, $C(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.01 \text{ mol/L}$.

Dissoudre 3.725g de sel disodique de l'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau et diluer à 1000ml dans une fiole jaugée. A conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.3. L'acide calcone carboxylique, indicateur ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

3. Mode opératoire

A l'aide d'une pipette, introduire 20 ml de l'échantillon dans une fiole conique de 250 mL. Ajouter 2 mL de la solution d'hydroxyde de sodium (2.1) et environ 0.2 g de l'indicateur (2.3). Mélanger et doser immédiatement. Ajouter la solution d'EDTA tout en continuant à mélanger. Verser lentement en fin de dosage. Le virage est atteint lorsque la couleur devient nettement bleue. La couleur ne doit plus changer avec l'ajout d'une goutte supplémentaire de la solution d'EDTA.

4. Expression des résultats

La concentration en calcium C (Ca^{2+}), exprimée en milligrammes par litre, est donnée par la formule:

$$C (\text{Ca}^{2+}) = 1000 \times 40.08 \times \frac{V_1 \times C}{V_2}$$

Où :

C : est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution d'EDTA.

V_1 est le volume, en millilitres de la solution d'EDTA utilisée pour le titrage.

V_2 est le volume, en millilitres d'échantillon dosé.

Si l'on exprime la concentration en calcium en milli moles par litre, utiliser la formule :

$$C (\text{Ca}^{2+}) = 1000 \times \frac{V_1 \times C}{V_2}$$

Remarque :

La détermination du nombre de moles de magnésium se fait par différence.

Nombre de moles de $\text{Mg}^{2+} = n(\text{TH}) - n(\text{Ca}^{2+})$

D'où $C (\text{Mg}^{2+}) = \text{nombre de moles de } \text{Mg}^{2+} / \text{L}$

▪ Annexe 4

Dosage de l'oxygène dissous :

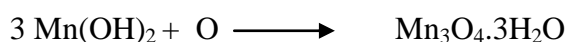
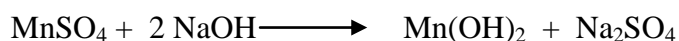
Principe :

Réaction de l'oxygène dissous sur l'hydroxyde de manganèse formé par l'addition de sulfate de manganèse et d'hydroxyde de sodium.

Passage en milieu acide qui permet à l'hydroxyde de manganèse (III) formé d'oxyder l'iodure de potassium préalablement introduit avec libération d'une quantité équivalente d'iode. Dosage de l'iode à l'acide d'une solution titrée de thiosulfate de sodium.

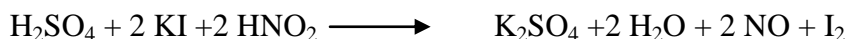
Réactions :

Dosage lui-même

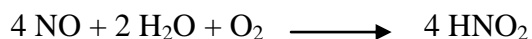


Interférences des nitrites

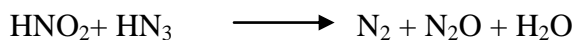
L'action perturbatrice des nitrites est la suivante :



L'agitation en présence d'air, pendant le titrage, régénère les nitrites :



Cette suite de réactions se reproduit indéfiniment et rend impossible l'observation de la fin du dosage. L'addition d'azoture conduit à la destruction des nitrites :



Réactifs :

Les réactifs utilisés devront être d'une pureté analytique reconnue.

- Acide sulfurique concentré ($p_{20} = 1.83 \text{ g/mL}$)
- Fluorure de potassium, solution à 400 g de fluorure de potassium dihydraté par litre
- Réactif alcalin à l'iodure de potassium et à l'azoture de sodium

Préparer une solution, contenant 15 g d'iodure de potassium, 35 g d'hydroxyde de sodium et 1 g d'azoture de sodium pour 100 mL d'eau distillée :

Dissoudre séparément, d'une part, l'iodure de potassium et l'hydroxyde de sodium, d'autre part, l'azoture de sodium, puis mélanger les solutions obtenues pour constituer le réactif alcalin :

Conserver la solution obtenue dans un flacon en verre brun, bouché. Ce réactif ne doit pas après dilution et acidification, produire une coloration en présence d'empois d'amidon.

NOTE : l'azoture est un poison extrêmement violent.

Sulfate de manganèse : Solution à 350 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par litre.

Ce réactif ne doit pas libérer l'iode d'une solution d'iodure acidifiée, ni consommer de l'iode une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

Thiosulfate de sodium, solution titrée N/80

Préparer cette solution le jour de son utilisation (par exemple par dilution d'une solution titrée N/80 conservée en présence de quelques millilitres d'alcool iso-amylque) et établir son titre exact (une solution N/80 contient 3.102 g de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) par litre).

Empois d'amidon, solution à 10 g/L ou thiodène, ou tout autre indicateur convenable.

Appareillage :

Matériel courant au laboratoire, et Flacon ayant une capacité de l'ordre de 100-200 ml spécialement conçu pour le dosage de l'oxygène dissous, en vue de permettre l'introduction de réactifs sans que le contenu du flacon soit mis en contact avec l'air : ce résultat peut être obtenu, par exemple, à l'aide d'un jeu de tubulures et de robinets ou à l'aide d'un flacon spécial (flacon du Dr coin, pipette de Lévy.....).

NOTE : l'introduction dans le flacon, préalablement au prélèvement de l'échantillon, d'un barreau de matière plastique (chlorure de polyvinyle, par exemple) facilite les mélanges ultérieurs.

Echantillon :

Le prélèvement de l'échantillon doit être fait dans le flacon même où sera effectuée, aussitôt que possible après le prélèvement, la fixation de l'oxygène et sans que des bulles d'air puissent favoriser un dégazage ou, au contraire accroître la teneur en oxygène. Pour cela :

Prélèvement d'un robinet :

Utiliser un tube en caoutchouc très souple, fixé au robinet et terminé par un tube de verre coudé, de longueur supérieure à la hauteur du flacon. Purger le tube de l'air qu'il contient, en le maintenant tendu en position haute, robinet ouvert, à faible débit. Introduire ensuite le tube de verre au fond du flacon et laisser couler de façon à renouveler au moins 10 fois le contenu.

Mode opératoire :**Prise d'essai**

La prise d'essai est constituée par la totalité de l'échantillon prélevé en vue du dosage de l'oxygène dissous. Son volume, en règle générale, compris entre 100 et 200 mL, peut être, si nécessaire, déterminé par pesées.

Fixation de l'oxygène :

Aussitôt que possible après le prélèvement, et dans tous les cas où la chose est possible, sur les lieux mêmes de celui-ci, introduire dans le flacon contenant l'échantillon, en opérant à l'abri de l'air, 1 mL de solution de sulfate de manganèse puis, 1 mL de réactif alcalin. Veiller, ce faisant, à ne pas introduire d'air dans le flacon.

Reboucher immédiatement et inverser plusieurs fois le flacon pour mélanger énergiquement son contenu. Laisser le précipité qui se forme se déposer pendant au moins cinq minutes et agiter à nouveau pour obtenir une bonne homogénéisation. Si l'échantillon est riche en chlorures une durée d'agitation d'au moins 10 minutes est nécessaire. Le flacon peut alors être transporté au laboratoire pour dosage selon le processus ci-dessous.

Libération de l'iode et dosage :

Vérifier que le précipité formé est suffisamment décanté pour se trouver dans les deux tiers inférieurs du flacon. Introduire lentement, en opérant à l'abri de l'air, 2 ml d'acide sulfurique puis agiter pour dissoudre tout le précipité et jusqu'à ce que l'iode soit bien répartie. Suivant la teneur présumée en oxygène dissous, prélever une partie aliquote ou transvaser le contenu du flacon dans un bécher en rinçant le flacon, et en recueillant les eaux de lavage dans le bécher et titrer à l'aide de la solution titrée de thiosulfate en présence soit d'empois d'amidon ajouté vers la fin du titrage, soit d'un autre indicateur convenable.

Expression des résultats :

La teneur en oxygène dissous, exprimée en milligrammes d'oxygène par litre, est donnée par l'expression :

$$\frac{8000 \times v_1 \times t \times v_2}{v_0 (v_2 - 2)}$$

Dans laquelle :

v_1 : est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour le dosage.

t : est le titre exact de cette solution, exprimé en normalité.

v_0 : est le volume, en millilitres de la partie aliquote sur laquelle le dosage de l'iode libéré a été fait.

v_2 : est le volume, en millilitres, de la prise d'essai, en l'occurrence la capacité du flacon rempli et fermé sans bulles d'air.

$(v_2 - 2)$: est le volume corrigé pour tenir compte de la perte provoquée par l'addition des deux premiers réactifs (si la technique opératoire utilisée ne provoque pas cette perte, ne pas tenir compte du facteur $(v_2 / (v_2 - 2))$).

▪ **Annexe 5**

Détermination de l'oxygène consommé par les matières organiques dans l'eau

Principe :

L'opération consiste à mesurer, en milieu acide et milieu alcalin, la quantité d'oxygène utilisée pour la réduction du permanganate de potassium par les matières organiques d'origine animale ou végétale contenues dans une eau.

Réactifs:

- Solution d'acide sulfurique à 50%

- Solution de permanganate de potassium N/80

A préparer à partir d'une solution N/10 récemment titrée. Vérifier le titre de cette solution. 1ml de la solution N/80 correspond à 0,1mg d'oxygène.

Solution de sulfate ferreux ammoniacal:

Sulfate ferreux ammoniacal10g

Acide sulfurique (d=1, 83).....10g

Eau distillée.....1000ml

Solution saturée de bicarbonate de sodium.

Mode opératoire:

L'essai doit être fait sur eau limpide. Si elle renferme des matières en suspension, les éliminer au préalable par repos et décantation, par centrifugation ou par filtration sur un filtre exempt de matières organiques soluble.

1. Mesure en milieu acide:

Introduire dans un matras de 1litre, 200ml d'eau à analyser et 10ml d'acide sulfurique dilué à 50 %.

Dans un deuxième matras de 500ml, introduire 100ml d'eau à analyser et 5ml d'acide sulfurique dilué à 50 % .

Ajouter dans chacun des deux récipients 10ml de solution de permanganate de potassium N/80.

Porter les deux matras à ébullition ménagée pendant 10 minutes à partir du moment où les bulles en formation au fond du ballon viennent crever la surface du liquide.

Ajouter dans chaque fiole 10ml de solution de sulfate ferreux ammoniacal pour décolorer.

Revenir immédiatement à la teinte rose faible mais persistante en introduisant dans les deux essais, à l'aide d'une burette graduée, la solution de permanganate de potassium N/80.

Les différences volumétriques de solution de permanganate de potassium trouvée entre les deux essais, représentent le nombre de milligrammes d'oxygène consommé par litre d'eau.

2. Mesure en milieu alcalin:

Introduire dans matras de 1 litre, 200ml d'eau à analyser et 20ml de solution saturée de matras de bicarbonate de sodium.

Dans un deuxième matras de 500ml, introduire 100ml l'eau à analyser et 10ml de solution saturée de bicarbonate de sodium.

Conduire le reste de l'opération comme pour l'essai acide mais en ayant soin toutefois d'ajouter (avec précaution pour éviter les projections dues à l'effervescence du bicarbonate de sodium) après refroidissement et avant l'addition du sel de Mohr, 20ml d'acide sulfurique dilué à 50 dans le premier matras et 10ml dans le second.

La différence entre les volumes de solution de permanganate versés dans le premier et le deuxième essai, représente le nombre de milligrammes d'oxygène consommé par litre d'eau.

Expression des résultats :

Calculer la quantité d'oxygène consommé par 100ml d'eau en utilisant les deux essais. Exprimer le résultat en mg/l.

▪ **Annexe 6**

Dosage des Chlorures

Principe :

Dosage du chlore combiné à l'état de chlorure par le nitrate d'argent, en présence de chromate de potassium comme indicateur.

Réactifs :

- Chromate neutre de potassium : solution environ à 50 g au litre.
- Solution titrée de nitrate d'argent.
- Solution obtenue par dissolution de 4.791 g de nitrate d'argent cristallisé dans un litre d'eau.

Mode opératoire :

Préparation de la prise d'essai :

Le volume de la prise d'essai est fixé à 100 ml et la teneur en chlorures doit être comprise entre 0.5 et 15 mg (soit 5 à 150mg au litre).

Si la teneur de l'eau à analyser est inférieure à 5 mg de chlorures au litre, l'échantillon est concentré de façon à amener sa teneur entre 5 et 150 mg au litre.

Si cette teneur est supérieure à 150 mg de chlorures au litre l'échantillon est dilué par addition d'eau distillée de façon à ramener sa teneur entre les limites précédemment indiquées.

Essai à blanc :

Le volume de nitrate d'argent nécessaire pour produire la teinte des virages est déterminé au préalable par un essai à blanc.

Dosage :

Eaux naturelles neutres à la phénolphtaléine :

Ajouter, à la prise d'essai, 1 ml de solution de chromate de potassium. Doser avec le nitrate d'argent jusqu'à virage de coloration jaune à une très faible teinte brunâtre.

Expression des résultats :

Soient:

v : le nombre de millilitres de solution de nitrate d'argent utilisé.

b : le nombre de millilitres de solution de nitrate d'argent composé par l'essai à blanc.

V : le nombre de millilitres de la prise d'essai (100 ml).

k : un facteur dépendant de la concentration (eau contenant moins de 5 mg de chlorures au litre) ou de la dilution (eaux contenant plus de 150 mg de chlorures au litre) subie par l'échantillon lors de la préparation de la prise d'essai.

La teneur de l'eau en chlorures sera donnée, en milliéquivalents d'ions Cl⁻ au litre, par l'expression :

$$(v - b) \times \frac{1000}{V \times k} \times 0.0282$$

Soit : pour V = 100 ml :

$$(v - b) \times \frac{0.282}{k}$$

Il est rappelé que :

1 meq au litre = 35.5 mg au litre d'ion Cl⁻.

1 mg au litre = 0.0282 meq au litre ou 0.141°F.

▪ **Annexe 7**

Dosage des sulfates :

Principe :

Les sulfates sont précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum, le précipité ainsi obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de « tween 20 » ou de polyvinyl-pyrrolidone. Les suspensions homogènes sont mesurées au spectromètre.

Réactifs :

- Solution d'acide chlorhydrique au 1/10
- Solution de polyvinyl ou de « tween » 20 à 25 %
- Solution de Chlorure de baryum stabilisée :
 - Chlorure de baryum (10 g)
 - Solution de « tween 20 » (20 mL)

ou 5 ml de solution de polyvinyl – pyrrolidone

- Eau distillée q.s.p 100 mL

* Solution étalon de Sulfate de sodium à 120 mg/L de SO_4^{2-} :

- Sulfate de sodium anhydre (0,1775 g)
- Eau distillée q.s.p 1000 mL

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de tubes à essai numérotés, introduire successivement :

Numéros des tubes	T	I	II	III	IV	V	VI
Solution étalon de SO_4^{2-} (mL) eau distillée (mL)	0	1	3	5	7	9	10
Eau distillée (mL)	39	38	36	34	32	30	29
Acide chlorhydrique au 1/10 (mL)	1	1	1	1	1	1	1
solution de chlorure de baryum stabilisée (mL)	5	5	5	5	5	5	5
correspondance en mg/L de SO_4^{2-}	0	3	9	15	21	27	30

Agiter 2 ou 3 fois énergiquement après 15 mn de repos, agiter à nouveau et faire la lecture au spectromètre à la longueur d'onde de 650 nm, construire la courbe d'étalonnage.

Mode opératoire :

Dans un tube à essai, introduire successivement :

Eau à analyser (39 mL)

Acide chlorhydrique au 1/10 (1 mL)

Solution de chlorure de baryum + «tween 20 » ou solution de chlorure de baryum+P.V.P 5 mL.

Préparer dans les mêmes conditions un tube témoin en remplaçant l'eau à analyser par de l'eau distillée, agiter énergiquement et laisser reposer 15 min. Agiter de nouveau et faire les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 650 nm. Tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

Expression des résultats :

Pour une prise d'essai de 39 mL, la courbe donne directement la teneur en sulfates exprimée en mg de SO_4^{2-} par litre d'eau.

Remarque

La prise d'essai doit contenir une quantité de sulfates < 2 mg/L. La courbe représentative étant une droite parfaite pour ces teneurs. Dans le cas d'eaux fortement chargées en SO_4^{2-} , préparer des dilutions en vérifiant chaque fois qu'elles se trouvent dans la zone d'utilisation de la courbe d'étalonnage.

▪ **Annexe 8**

Dosage des nitrates par la méthode au salicylate de sodium :

Principe

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique.

Réactifs :

- Solution de salicylate de sodium 0.0625 % à renouveler toutes les 24 heures.
- Acide sulfurique concentré (d = 1.84)
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium :
 - Hydroxyde de sodium 400 g
 - Tartrate double de sodium et de potassium 60 g
 - Eau distillée 1000 mL
- Solution mère étalon d'azote nitrique à 0.1 g/L
 - Nitrate de potassium anhydre 0.722 g
- Amener 5 ml de la solution mère à 100 mL avec de l'eau distillé

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série des béchers numérotés, introduire successivement :

Numéro des béchers	T	I	II	III	IV
Solution étalon d'azote nitrique à 0.005g/L	0	0.2	0.4	1	2
Eau distillée (mL)	2	1.8	1.6	1	0
Solution de salicylate de sodium (mL)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Correspondance en mg/L d'azote nitrique	0	0.5	1	2.5	5

Evaporer à sec au bain marie au dans une étuve portée à 75-80 °C (ne pas surchauffer, ni chauffer trop longtemps). Laisser refroidir. Reprendre le résidu par 0,4 mL d'acide sulfurique concentré en ayant soin de l'humecter complètement.

Attendre 10 min, ajouter 3 mL d'eau distillée puis 3 mL de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune.

Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm. Soustraire la courbe d'étalonnage.

Mode opératoire

Introduire 10 mL d'eau dans une capsule de 60 ml (pour des teneurs en azote nitrique supérieures à 10 mg/L, opérer une dilution). Alcaliniser faiblement avec la solution d'hydroxyde de sodium. Ajouter 1 ml de solution de salicylate de sodium puis poursuivre le dosage comme pour la courbe d'étalonnage. Préparer de la même façon un témoin avec 10 mL d'eau distillée. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm et tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

Expression des résultats

Pour une prise d'essai de 10 mL, la courbe donne directement la teneur en azote nitrique exprimée en milligrammes par litre d'eau. Pour obtenir la teneur en nitrate (NO_3), multiplier ce résultat par 4.43.

▪ Annexe 9

Dosage des nitrites (la méthode au réactif de Zambelli)

Principe

L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et phénol, forme avec les ions NO_2^- un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites.

Réactifs:

- A ammoniaque pure (d = 1.19) .
- Réactif de Zambelli :
- Acide chlorhydrique pur (d = 1.19) (250 ml)
- Acide sulfanilique(5 g)
- Phénol cristallisé (7.5 g)
- Chlorure ammonium (135 g)
- Eau distillé (625 ml)

Introduire dans une fiole jaugée d'un litre, l'acide chlorhydrique et l'eau distillée. Puis y dissoudre l'acide sulfanilique et le phénol en chauffant légèrement au bain marie.

Après dissolution complète ajouté le chlorure d'ammonium et agité jusqu'à dissolution. Après refroidissement ajuster s'il y a lieu le volume de la solution à 1 litre avec de l'eau distillée.

Solution mère étalon de NO_2^- à 0.23 g/L :

- nitrite de sodium (0.345mg/L)
- eau fraîchement distillée (1000 ml)

Cette solution se conserve mieux si l'on prend la précaution d'y ajouter 1 ml de chloroforme

Solution fille étalon de NO_2^- à 0.0023 g/L

Amener 1 ml de solution mère à 100 ml de l'eau distillée

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de fioles jaugées à 50 ml et numérotés, introduire successivement en agitant après chaque addition :

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV	V
Solution fille étalon de NO ₂ ⁻ à 0.0023 g/L	0	1	05	10	15	20
Eau distillée (ml)	50	49	45	40	35	30
Réactif de Zambelli (ml)	2	2	2	2	2	2

Attendre 10 minutes et ajouter

Ammoniac pure (ml)	2	2	2	2	2	2
Correspondance en mg/l de NO ₂ ⁻	0	0.046	0.23	0.46	0.69	0.92

Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 435 nm. Soustraire la courbe d'étalonnage.

Mode opératoire :

Prélever 50 ml à analyser, ajouter 2 ml de réactif de Zambelli agiter et laisser au repo 10 minutes. Ajouter en suite 2 ml d'ammoniac pure : effectuer la lecture au spectromètre à la longueur d'onde de 435 nm et tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

Expression des résultats : Pour une prise d'essai de 50 ml, la teneur en NO₂⁻, exprime en milligramme par litre d'eau. Cette valeur multipliée par 0.305 donne la teneur en azote nitreux exprimée en mg/l d'eau.

Remarque :

- Opérer le dosage le plus rapidement possible après le prélèvement qui sera conservé au frais (3 à 5 °C).
- La présence de chlore, de peroxyde de chlore, gêne le dosage. S'assurer préalablement de leur absence
- L'eau destinée à l'analyse doit être limpide. Si nécessaire, effectuer un traitement par une suspension d'hydroxyde d'aluminium.
- La coloration ainsi obtenue est stable pendant 24 heures.

▪ Annexe 10

Dosage des orthophosphates

1- Principe

En milieu acide et en présence de Molybdate d'ammonium, les orthophosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui est réduit par l'acide ascorbique, et développe une coloration bleu susceptible d'un dosage spectrophotométrique. Le développement de la coloration est accéléré par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double d'antimoine et de potassium.

2- Réactifs

- Solution d'acide sulfurique (d=1.84 à 15% environ en volume)
- Solution de molybdate d'ammonium à 40g /l
- Solution d'acide ascorbique à 20g/l
- Solution de tartrate double d'antimoine et de potassium à 2.8g/l
- Réactif combiné

Solution d'acide sulfurique 50ml

Solution de tartrate double de potassium et d'antimoine 5ml

Solution de molybdate d'ammonium 15ml

Eau distillée 100ml

- Solution mère étalon à 50mg/l de Phosphore :

Solution fille étalon à 1mg/l

Préparée par dilution au 1/50 la solution précédente avec de l'eau distillée au moment de l'emploi.

- Etablissement de la courbe d'étalonnage de phosphate

Dans des fioles de 25ml, on introduit les solutions étalons ainsi que les différents réactifs

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV
Solution étalon de P (1mg /ml)	0	5	10	20	25
Eau distillée (ml)	25	20	10	5	0
Correspondance en mg de P	0	0,005	0,010	0,015	0.020

Après agitation, 1ml de solution d'acide ascorbique et 4ml de réactif combiné sont ajoutés successivement dans chaque fiole. Les solutions sont soigneusement agitées. Après 30

minutes, le temps de stabilisation de la coloration, les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde de 700 nm en cuve de 1cm.

Après vérification du pH, qui doit être compris entre 2 et 7. Les échantillons sont traités de la même manière que précédemment en utilisant 20ml de solution.

▪ **Annexe 11**

Dosage du fluorure

1- Principe

La mesure de l'activité ionique du fluor dans des conditions expérimentale bien définies permet de déterminer la concentration de cet élément dans l'eau à l'aide d'une électrode spécifique.

Matériel spécial

Potentiomètre équipé d'une électrode spécifique et d'une électrode de référence à cristal de fluorure de lanthane.

Réactifs

- Acide chlorhydrique à 10%
- Solution d'hydroxyde de sodium
- Solution alcoolique de bleu de bromothymol :

Bleu de bromotymol	0,1 g
Ethanol	100 ml
- Solution de sel disodique de l'acide cyclohexylène dinitrilotétraacétique (CyDTA) :

acide cyclohexylène dinitrilotétraacétique	36g
Solution d'hydroxyde de sodium	200ml
- Solution tampon :

Acide acétique à 99%	57ml
Chlorure de sodium	58 ml
Solution CyDTA	20ml
- Solution mère étalon d'ion fluorure à 1g /L :

Fluorure de sodium déshydraté	0,221g
Eau permutée	100 ml
- Solution fille étalon de fluor à 100ml dilué au 1/10 la solution mère étalon.

- Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans des fioles de 100ml, préparer les dilutions suivantes :

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV
Solution étalon à 100mg /l (ml)	0	0,5	1	5	10
Eau permutée (ml)	100	99,5	99	95	90
Correspondance en mg/L de fluor	0	0,5	1	5	10

Introduire dans une série de béchers de 150 ml, contenant chacun un barreau magnétique, 50 ml de chaque dilution, ajouter 50 ml de solution tampon. Agiter en plaçant les béchers sur agitateur magnétique. Au bout de 3minutes, en commençant par les solutions les plus diluées, effectuer la lecture du potentiel en millivolts. Rincer et essuyer la cellule entre chaque mesure. Tracer la courbe d'étalonnage.

Mode opératoire

A un volume de 50 ml d'eau, ajouter une goutte de solution de bleu de bromothymol. Neutraliser avec chlorhydrique jusqu'à virage de l'indicateur. Introduire 50ml de solution tampon. Immerger les électrodes. Agiter au moyen d'un agitateur magnétique et la mesure après stabilisation. Reporter à la courbe d'étalonnage.

Expression des résultats : Pour une prise d'essai de 50 ml, la courbe donne la teneur en fluor, exprimée en milligramme par litre d'eau.

- **Annexe 12 et 13**

Dosage du sodium et du potassium

La photométrie de la flamme est un des procédés les plus rapides et sensibles, d'analyse du sodium et du potassium sous forme de sels. L'analyse se fait en partant de leurs solutions. Les résultats sont donnés directement en mg/l.

▪ **Annexe 14**

Détermination du résidu sec

La détermination des résidus permet d'estimer la teneur en matières dissoutes et en suspension d'une eau. Elle consiste à prélever 100 ml d'eau à analyser dans une fiole jaugée et déverser dans la capsule. Cette est dernière placée à l'étuve à 105°C pendant 24 heures, puis laisser refroidir pendant ¼ d'heure au dessiccateur, et peser immédiatement.

Les résultats sont donnés en mg/l suivant l'expression

$$RS = (PP - PV) 10 \times 1000$$

PP: Poids plein de la capsule

PV: Poids à vide de la capsule

▪ Annexe 15

Traitement:
Concentration:

Hamma+ MgCl₂
0,4 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>H</i>	<i>MgCl₂</i>
0	7	7	992,06	987,17
5	7,45	7,58	994,04	991,08
10	7,9	8,01	1001,00	1000,00
15	8,15	8,22	1007,05	1005,03
20	8,25	8,34	1011,12	1008,06
25	8,32	8,4	1015,23	1010,10
30	8,29	8,45	1018,33	1012,15
35	8,25	8,38	1027,75	1018,33
40	8,14	8,33	1042,75	1028,81
45	8,07	8,19	1058,20	1046,03
50	8,05	8,14	1071,81	1061,57
55	8,06	8,13	1085,78	1075,27
60	8,06	8,13	1098,90	1088,14
65	8,06	8,13	1112,35	1101,32
70	8,07	8,14	1123,60	1111,11
75	8,08	8,14	1136,36	1126,13
80	8,08	8,15	1146,79	1135,07
85	8,09	8,16	1157,41	1146,79
90	8,1	8,17	1168,22	1156,07
95	8,1	8,18	1179,25	1165,50
100	8,11	8,19	1190,48	1176,47

▪ Annexe 16

Traitement:
Concentration:

Hamma+ MgCl₂
40 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	H	MgCl ₂	H	MgCl ₂
0	7	7	987,17	994,04
5	7,23	7,25	990,10	995,02
10	7,56	7,58	995,02	995,02
15	7,77	7,78	1002,00	996,02
20	7,92	7,95	1005,03	997,01
25	8,02	8,05	1008,06	999,00
30	8,11	8,13	1011,12	1000,00
35	8,19	8,21	1014,20	1002,00
40	8,23	8,24	1018,33	1004,02
45	8,25	8,28	1022,49	1004,02
50	8,15	8,29	1033,06	1005,03
55	8,02	8,31	1047,12	1006,04
60	7,98	8,32	1059,32	1006,04
65	7,98	8,32	1069,52	1007,05
70	7,98	8,33	1081,08	1008,06
75	7,99	8,33	1089,32	1009,08
80	7,99	8,34	1098,90	1010,10
85	7,99	8,34	1109,88	1012,15
90	8	8,3	1121,08	1016,26
95	8	8,25	1132,50	1020,41
100	8	8,18	1142,86	1028,81
105	8,01	8,1	1153,40	1037,34
110	8,01	8,06	1164,14	1043,84
115	8,02	8,06	1173,71	1052,63
120	8,02	8,06	1183,43	1060,45
125	8,02	8,06	1193,32	1067,24
130	8,03	8,06	1203,37	1074,11
135	8,03	8,05	1213,59	1081,08
140	8,03	8,05	1223,99	1088,14
145	8,04	8,05	1234,57	1095,29
150	8,04	8,06	1245,33	1101,32
155	8,04	8,06	1256,28	1106,19

▪ Annexe 17:

Traitement:
Concentration:

Hamma+ MgCl₂
40 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>H</i>	<i>MgCl₂</i>
0	7	7	989,12	986,19
5	7,24	7,22	992,06	988,14
10	7,57	7,55	997,01	990,10
15	7,79	7,77	1002,00	993,05
20	7,94	7,92	1006,04	994,04
25	8,04	8,02	1009,08	996,02
30	8,13	8,13	1012,15	998,00
35	8,21	8,21	1015,23	1000,00
40	8,25	8,25	1019,37	1002,00
45	8,26	8,29	1023,54	1004,02
50	8,15	8,3	1034,13	1005,03
55	8,02	8,32	1048,22	1007,05
60	7,98	8,33	1060,45	1009,08
65	7,98	8,34	1069,52	1011,12
70	7,98	8,35	1081,08	1013,17
75	7,99	8,36	1089,32	1015,23
80	7,99	8,37	1098,90	1016,26
85	7,99	8,39	1109,88	1018,33
90	7,99	8,4	1121,08	1020,41
95	7,99	8,41	1132,50	1022,49
100	8	8,41	1142,86	1025,64
105	8,01	8,41	1153,40	1028,81
110	8,02	8,41	1164,14	1031,99
115	8,03	8,41	1173,71	1035,20
120	8,04	8,37	1183,43	1040,58
125	8,05	8,33	1193,32	1046,03
130	8,06	8,28	1203,37	1051,52
135	8,07	8,24	1213,59	1055,97
140	8,08	8,21	1223,99	1061,57
145	8,09	8,18	1234,57	1067,24
150	8,1	8,17	1245,33	1071,81
155	8,11	8,16	1256,28	1076,43
160	8,12	8,15	1265,82	1081,08
165	8,13	8,15	1275,51	1086,96
170	8,14	8,15	1285,35	1092,90

▪ Annexe 18

Traitement:
Concentration:

Hamma+ MgCl₂
100 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>H</i>	<i>MgCl₂</i>
0	7	7	988,14	985,22
5	7,21	7,26	991,08	986,19
10	7,5	7,55	996,02	987,17
15	7,69	7,77	1003,01	988,14
20	7,83	7,9	1006,04	989,12
25	7,97	8,03	1009,08	990,10
30	8,07	8,13	1012,15	990,10
35	8,15	8,21	1015,23	991,08
40	8,2	8,26	1019,37	991,08
45	8,21	8,3	1023,54	991,08
50	8,15	8,31	1034,13	992,06
55	8,02	8,32	1048,22	992,06
60	7,94	8,33	1060,45	993,05
65	7,93	8,34	1070,66	993,05
70	7,92	8,35	1082,25	993,05
75	7,91	8,35	1090,51	994,04
80	7,91	8,35	1098,90	994,04
85	7,91	8,36	1107,42	994,04
90	7,92	8,36	1116,07	995,02
95	7,93	8,37	1124,86	995,02
100	7,94	8,37	1133,79	995,02
105	7,95	8,37	1142,86	996,02
110	7,96	8,38	1150,75	996,02
115	7,97	8,38	1158,75	996,02
120	7,98	8,38	1166,86	996,02
125	7,99	8,38	1175,09	996,02
130	8	8,38	1183,43	996,02
135	8,01	8,39	1191,90	997,01
140	8,02	8,39	1200,48	997,01
145	8,03	8,39	1209,19	997,01
150	8,04	8,39	1218,03	998,00

▪ Annexe 19

Traitement:
Concentration:

Hamma+ RPI2000
0.05 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	H	RPI2000	H	RPI2000
0	7	7	983,28	976,56
5	7,23	7,28	989,12	977,52
10	7,54	7,58	996,02	979,43
15	7,76	7,80	1001,00	981,35
20	7,92	7,94	1005,03	984,25
25	8,02	8,04	1008,06	986,19
30	8,10	8,11	1012,15	988,14
35	8,17	8,19	1014,20	990,10
40	8,19	8,2	1018,33	992,06
45	8,20	8,22	1023,54	994,04
50	8,16	8,23	1033,06	995,02
55	8,04	8,24	1047,12	997,01
60	7,98	8,24	1059,32	1000,00
65	7,98	8,23	1069,52	1002,00
70	7,98	8,21	1081,08	1004,02
75	7,97	8,2	1089,32	1007,05
80	7,97	8,16	1096,49	1011,12
85	7,97	8,11	1104,97	1017,29
90	7,97	8,03	1112,35	1024,59
95	7,97	7,99	1122,33	1033,06
100	7,97	7,99	1132,50	1040,58
105	7,98	7,99	1138,95	1048,22
110	7,98	7,99	1146,79	1054,85
115	7,99	7,98	1152,07	1061,57
120	7,99	7,98	1157,41	1068,38
125	8	7,98	1165,50	1075,27

▪ Annexe 20

Traitement:
Concentration:

Hamma+ RPI2000
0.2 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	H	RPI2000	H	RPI2000
0	7	7	985,22	984,25
5	7,20	7,22	990,10	984,25
10	7,51	7,54	995,02	984,25
15	7,75	7,79	1000,00	984,25
20	7,9	7,94	1005,03	985,22
25	8,02	8,04	1008,06	986,19
30	8,10	8,12	1011,12	987,17
35	8,16	8,18	1014,20	988,14
40	8,19	8,23	1018,33	988,14
45	8,2	8,26	1022,49	989,12
50	8,15	8,28	1033,06	990,10
55	8,03	8,3	1047,12	990,10
60	7,99	8,32	1059,32	991,08
65	7,98	8,34	1069,52	992,06
70	7,98	8,36	1081,08	992,06
75	7,97	8,38	1089,32	992,06
80	7,97	8,4	1096,49	992,06
85	7,97	8,41	1104,97	993,05
90	7,97	8,42	1112,35	993,05
95	7,97	8,43	1122,33	993,05
100	7,97	8,45	1132,50	994,04
105	7,98	8,46	1138,95	994,04
110	7,98	8,48	1146,79	994,04
115	7,99	8,49	1152,07	994,04
120	7,99	8,5	1157,41	994,04
125	8	8,51	1164,14	994,04
130	8	8,52	1172,33	995,02
135	8	8,53	1180,64	995,02
140	8,01	8,53	1187,65	995,02
145	8,01	8,53	1194,74	996,02
150	8,01	8,53	1201,92	996,02
155	8,02	8,53	1209,19	997,01
160	8,02	8,53	1218,03	997,01
165	8,03	8,53	1225,49	998,00
170	8,04	8,53	1233,05	1000,00
175	8,04	8,53	1240,69	1002,00
180	8,05	8,51	1248,44	1004,02
185	8,05	8,47	1256,28	1008,06
190	8,06	8,42	1262,63	1012,15

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	RPI2000	<i>H</i>	RPI2000
195	8,06	8,37	1269,04	1016,26
200	8,07	8,31	1275,51	1020,41
205	8,07	8,25	1283,70	1026,69
210	8,07	8,2	1290,32	1030,93
215	8,07	8,18	1298,70	1035,20
220	8,08	8,18	1308,90	1040,58
225	8,08	8,16	1315,79	1046,03
230	8,08	8,16	1324,50	1050,42
235	8,09	8,16	1331,56	1053,74
240	8,09	8,15	1336,90	1058,20
245	8,10	8,15	1344,09	1061,57
250	8,10	8,15	1349,53	1066,10
255	8,11	8,15	1356,85	1070,66
260	8,11	8,14	1360,54	1076,43
265	8,11	8,14	1366,12	1079,91
270	8,12	8,14	1371,74	1083,42
275	8,12	8,14	1377,41	1084,60
280	8,12	8,14	1383,13	1089,32
285	8,13	8,14	1386,96	1091,70
290	8,13	8,14	1392,76	1098,90

▪ Annexe 21

Traitement:
Concentration:

Hamma+ RPI2000
0.3 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	H	RPI2000	H	RPI2000
0	7	7	982,32	986,19
5	7,22	7,23	988,14	986,19
10	7,55	7,42	995,02	987,17
15	7,77	7,79	1002,00	987,17
20	7,91	7,94	1005,03	988,14
25	8,02	8,04	1008,06	988,14
30	8,1	8,12	1011,12	988,14
35	8,17	8,18	1014,20	988,14
40	8,19	8,24	1018,33	989,12
45	8,2	8,26	1022,49	990,10
50	8,15	8,29	1033,06	991,08
55	8,02	8,3	1047,12	991,08
60	7,98	8,33	1059,32	992,06
65	7,98	8,35	1069,52	992,06
70	7,98	8,36	1081,08	992,06
75	7,97	8,39	1089,32	992,06
80	7,97	8,41	1096,49	992,06
85	7,97	8,43	1104,97	992,06
90	7,97	8,45	1112,35	993,05
95	7,97	8,47	1122,33	993,05
100	7,97	8,48	1132,50	993,05
105	7,98	8,5	1138,95	993,05
110	7,98	8,51	1146,79	993,05
115	7,99	8,52	1152,07	994,04
120	7,99	8,53	1157,41	994,04
125	8	8,54	1164,14	994,04
130	8	8,55	1172,33	994,04
135	8	8,55	1180,64	994,04
140	8,01	8,56	1187,65	994,04
145	8,02	8,56	1194,74	994,04
150	8,02	8,57	1201,92	994,04
155	8,03	8,57	1209,19	994,04
160	8,03	8,57	1218,03	994,04
165	8,04	8,57	1225,49	994,04
170	8,05	8,57	1233,05	994,04
175	8,06	8,57	1240,69	995,02
180	8,06	8,57	1248,44	995,02
185	8,07	8,57	1256,28	995,02
190	8,08	8,57	1262,63	995,02

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	RPI2000	<i>H</i>	RPI2000
195	8,09	8,56	1269,04	996,02
200	8,1	8,56	1275,51	996,02
205	8,1	8,55	1283,70	996,02
210	8,11	8,55	1290,32	997,01
215	8,11	8,53	1298,70	998,00
220	8,12	8,53	1308,90	999,00
225	8,12	8,52	1315,79	1000,00
230	8,13	8,51	1324,50	1001,00
235	8,13	8,49	1331,56	1003,01
240	8,14	8,47	1336,90	1005,03
245	8,15	8,44	1344,09	1008,06
250	8,15	8,42	1349,53	1010,10
255	8,16	8,38	1356,85	1014,20
260	8,16	8,35	1360,54	1017,29
265	8,16	8,33	1366,12	1020,41
270	8,17	8,3	1371,74	1023,54
275	8,17	8,28	1377,41	1026,69
280	8,18	8,25	1383,13	1029,87
285	8,18	8,25	1386,96	1033,06
290	8,18	8,24	1392,76	1036,27
295	8,19	8,24	1396,65	1039,50
300	8,19	8,24	1400,56	1043,84
305	8,2	8,23	1404,49	1048,22
310	8,2	8,23	1408,45	1050,42
315	8,2	8,23	1412,43	1053,74
320	8,21	8,23	1416,43	1057,08
325	8,21	8,23	1420,45	1059,32
330	8,21	8,23	1424,50	1063,83

▪ Annexe 22

Traitement:
Concentration:

Hamma+ RPI2000
0.6 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	H	RPI2000	H	RPI2000
0	7	7	982,32	986,19
5	7,22	7,23	988,14	986,19
10	7,55	7,42	995,02	988,14
15	7,77	7,79	1002,00	991,08
20	7,91	7,94	1005,03	992,06
25	8,02	8,04	1008,06	994,04
30	8,1	8,12	1011,12	996,02
35	8,17	8,18	1014,20	997,01
40	8,19	8,24	1018,33	998,00
45	8,2	8,26	1022,49	999,00
50	8,15	8,28	1033,06	1000,00
55	8,02	8,29	1047,12	1000,00
60	7,98	8,31	1059,32	1001,00
65	7,98	8,32	1069,52	1002,00
70	7,98	8,34	1081,08	1002,00
75	7,97	8,35	1089,32	1004,02
80	7,97	8,37	1096,49	1003,01
85	7,97	8,39	1104,97	1003,01
90	7,97	8,4	1112,35	1003,01
95	7,97	8,42	1122,33	1004,02
100	7,97	8,43	1132,50	1004,02
105	7,98	8,45	1138,95	1004,02
110	7,98	8,46	1146,79	1004,02
115	7,99	8,47	1152,07	1005,03
120	7,99	8,48	1157,41	1005,03
125	8	8,49	1164,14	1005,03
130	8	8,5	1172,33	1005,03
135	8	8,51	1180,64	1005,03
140	8,01	8,52	1187,65	1005,03
145	8,02	8,53	1194,74	1005,03
150	8,02	8,53	1201,92	1005,03
155	8,03	8,54	1209,19	1006,04
160	8,03	8,55	1218,03	1006,04
165	8,04	8,55	1225,49	1006,04
170	8,05	8,56	1233,05	1006,04
175	8,06	8,57	1240,69	1006,04
180	8,06	8,57	1248,44	1006,04
185	8,07	8,58	1256,28	1007,05
190	8,08	8,59	1262,63	1007,05

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	RPI2000	<i>H</i>	RPI2000
195	8,09	8,59	1269,04	1008,06
200	8,1	8,6	1275,51	1008,06
205	8,1	8,61	1283,70	1009,08
210	8,11	8,61	1290,32	1010,10
215	8,11	8,61	1298,70	1010,10
220	8,12	8,62	1308,90	1011,12
225	8,12	8,62	1315,79	1011,12
230	8,13	8,63	1324,50	1012,15
235	8,13	8,63	1331,56	1012,15
240	8,14	8,64	1336,90	1014,20
245	8,15	8,64	1344,09	1014,20
250	8,15	8,65	1349,53	1016,26
255	8,16	8,65	1356,85	1016,26
260	8,16	8,66	1360,54	1016,26
265	8,16	8,66	1366,12	1017,29
270	8,17	8,66	1371,74	1017,29
275	8,18	8,66	1377,41	1017,29
280	8,19	8,67	1383,13	1018,33
285	8,19	8,67	1386,96	1018,33
290	8,2	8,67	1392,76	1019,37
295	8,2	8,68	1396,65	1019,37
300	8,21	8,68	1400,56	1020,41
305	8,22	8,68	1404,49	1020,41
310	8,22	8,68	1408,45	1020,41
315	8,23	8,69	1412,43	1021,45
320	8,23	8,69	1416,43	1021,45
325	8,23	8,69	1420,45	1022,49
330	8,24	8,69	1424,50	1022,49
335	8,24	8,7	1426,53	1024,59
340	8,25	8,7	1430,62	1024,59
345	8,25	8,7	1434,72	1024,59
350	8,26	8,7	1436,78	1025,64
355	8,26	8,7	1440,92	1025,64
360	8,27	8,71	1443,00	1026,69
365	8,27	8,71	1447,18	1026,69
370	8,28	8,71	1449,28	1027,75
375	8,28	8,71	1451,38	1027,75

▪ Annexe 23

Traitement:
Concentration:

Hamma+ RS1600
1.5 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	H	RS1600	H	RS1600
0	7	7	778,21	776,40
5	7,24	7,25	781,25	777,00
10	7,57	7,51	786,16	777,60
15	7,79	7,74	793,02	778,21
20	7,94	7,92	796,18	780,03
25	8,04	8,05	799,36	781,86
30	8,13	8,14	801,92	783,70
35	8,21	8,22	805,15	784,93
40	8,25	8,28	809,06	785,55
45	8,26	8,33	813,67	786,78
50	8,15	8,37	823,72	787,40
55	8,02	8,41	838,22	788,64
60	7,98	8,43	850,34	789,27
65	7,98	8,42	860,59	789,89
70	7,98	8,39	871,84	791,77
75	7,99	8,36	880,28	793,65
80	7,99	8,31	889,68	798,08
85	7,99	8,22	899,28	804,51
90	7,99	8,13	912,41	810,37
95	7,99	8,08	923,36	815,66
100	8	8,05	935,45	821,02
105	8	8,02	946,97	826,45
110	8	8,01	959,69	831,26
115	8,01	7,99	971,82	835,42
120	8,01	7,99	985,22	840,34

▪ Annexe 24

Traitement:
Concentration:

Hamma+ RS1600
15 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	H	RS1600	H	RS1600
0	7	7	778,21	766,28
5	7,24	7,3	781,25	767,46
10	7,57	7,54	786,16	768,64
15	7,79	7,72	793,02	770,42
20	7,94	7,91	796,18	771,60
25	8,04	8,04	799,36	773,40
30	8,13	8,14	801,92	774,59
35	8,21	8,23	805,15	775,80
40	8,25	8,29	809,06	776,40
45	8,26	8,34	813,67	777,60
50	8,15	8,38	823,72	778,21
55	8,02	8,41	838,22	778,82
60	7,98	8,44	850,34	779,42
65	7,98	8,46	860,59	780,64
70	7,98	8,47	871,84	782,47
75	7,99	8,44	880,28	785,55
80	7,99	8,36	889,68	789,89
85	7,99	8,23	899,28	794,91
90	7,99	8,14	912,41	800,64
95	7,99	8,08	923,36	805,80
100	8	8,05	935,45	811,03
105	8	8,03	946,97	816,33
110	8	8,01	959,69	821,69
115	8,01	7,99	971,82	826,45
120	8,01	7,99	985,22	831,26
125	8,02	7,99	1000,00	835,42
130	8,03	7,99	1014,20	839,63

▪ Annexe 25

Traitement:
Concentration:

Hamma+ RS1600
100 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	H	RS1600	H	RS1600
0	7	7	778,21	771,01
5	7,24	7,23	781,25	771,60
10	7,57	7,54	786,16	772,80
15	7,79	7,82	793,02	772,80
20	7,94	7,96	796,18	774,59
25	8,04	8,06	799,36	775,80
30	8,13	8,15	801,92	777,60
35	8,21	8,23	805,15	778,21
40	8,25	8,27	809,06	779,42
45	8,26	8,31	813,67	780,64
50	8,15	8,35	823,72	781,86
55	8,02	8,38	838,22	782,47
60	7,98	8,41	850,34	783,09
65	7,98	8,43	860,59	783,70
70	7,98	8,45	871,84	784,31
75	7,99	8,46	880,28	785,55
80	7,99	8,47	889,68	786,16
85	7,99	8,45	899,28	787,40
90	7,99	8,42	912,41	789,27
95	7,99	8,36	923,36	791,14
100	8	8,29	935,45	794,28
105	8	8,23	946,97	796,81
110	8	8,17	959,69	800,00
115	8,01	8,14	971,82	804,51
120	8,01	8,11	985,22	808,41
125	8,02	8,09	1000,00	811,69
130	8,03	8,08	1014,20	816,33
135	8,03	8,08	1027,75	820,34
140	8,04	8,08	1040,58	823,72
145	8,05	8,08	1054,85	828,50

▪ Annexe 26

Traitement :

Hamma + RS1600

Concentration :

40 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	H	RS1600	H	RS1600
0	7	7	778,21	769,82
5	7,24	7,22	781,25	770,42
10	7,57	7,52	786,16	771,01
15	7,79	7,78	793,02	771,60
20	7,94	7,92	796,18	772,20
25	8,04	8,06	799,36	772,80
30	8,13	8,14	801,92	773,40
35	8,21	8,22	805,15	773,99
40	8,25	8,26	809,06	774,59
45	8,26	8,28	813,67	775,19
50	8,15	8,29	823,72	775,80
55	8,02	8,3	838,22	777,00
60	7,98	8,31	850,34	777,60
65	7,98	8,32	860,59	778,21
70	7,98	8,33	871,84	778,82
75	7,99	8,34	880,28	779,42
80	7,99	8,35	889,68	780,64
85	7,99	8,36	899,28	781,25
90	7,99	8,37	912,41	782,47
95	7,99	8,38	923,36	783,70
100	8	8,39	935,45	784,31
105	8	8,39	946,97	784,93
110	8	8,4	959,69	785,55
115	8,01	8,4	971,82	786,78
120	8,01	8,4	985,22	787,40
125	8,02	8,41	1000,00	788,02
130	8,03	8,41	1014,20	788,64
135	8,03	8,41	1027,75	789,27
140	8,04	8,42	1040,58	789,89
145	8,05	8,42	1054,85	790,51
150	8,06	8,42	1070,66	791,77
155	8,07	8,42	1084,60	792,39
160	8,08	8,43	1097,69	793,02
165	8,08	8,43	1111,11	794,28
170	8,09	8,44	1126,13	794,91
175	8,1	8,44	1141,55	795,54
180	8,1	8,44	1156,07	796,18

RESUMES

Résumé :

Les eaux souterraines Hamma riches en calcium et bicarbonates sont susceptibles de déposer du tartre et conduisent par la suite à l'obstruction des canalisations et le grippage des dispositifs d'arrêt, en plus des pertes financières qui en découlent.

Il est nécessaire, donc d'optimiser un traitement antitartre afin d'éviter les risques de formation des dépôts de tartre dans les diverses installations, aussi pour protéger les équipements en contact avec cette eau. Trois inhibiteurs chimiques ont été testés: $MgCl_2$, polyacrylate et RS1600. Ce dernier est un nouveau inhibiteur vert qui a permis de retarder la formation du tartre. Il s'agit d'un mélange de vitamines B1 et B6 avec un pourcentage de 50 % pour chacun.

Pour optimiser la concentration efficace de chaque produit, nous avons utilisé deux méthodes électrochimiques (la chronoampérométrie et l'impédancemétrie) et trois méthodes chimiques (la précipitation contrôlée rapide, la technique de dégazage de CO_2 par agitation et la technique de dégazage de CO_2 par barbotage d'azote) afin d'identifier le meilleur inhibiteur et la meilleure méthode d'optimisation d'un traitement antitartre.

Les résultats obtenus ont montré que la méthode de précipitation du carbonate de calcium par dégazage de CO_2 par agitation est la méthode la plus efficace car le coefficient de sursaturation que l'on atteint est plus proche du cas réel évitant par la suite la surestimation des inhibiteurs.

Cette étude a montré aussi qu'il est possible de classer les inhibiteurs chimiques selon leurs efficacités contre la formation du carbonate de calcium. Toutes les méthodes utilisées ont révélé que le RPI2000 est l'inhibiteur le plus efficace.

L'IR, la DRX, la spectroscopie Raman et le MEB indiquent que les eaux brutes du Hamma donnent des précipités sous forme de calcite (la forme la plus stable), avec la présence d'une petite quantité de calcite magnésienne et d'aragonite. En présence des trois inhibiteurs, le carbonate de calcium change de morphologie vers d'autres formes (vaterite et carbonate de calcium monohydraté) qui n'existent pas dans le dépôt obtenu à partir de l'eau brute.

Mots clés : Carbonate de calcium, Traitement antitartre, $MgCl_2$, RPI2000 (polyacrylate), RS1600 (vitamines B1 et B6), Chronoampérométrie, Impédancemétrie, Méthode chimique, IR, RX, Raman, MEB.

ملخص:

تتميز المياه الجوفية للحامة بغناها بالكالسيوم والبيكربونات و قد تؤدي الى ترسب الكلس وتؤدي في النهاية إلى انسداد الأنابيب وعرقلة الأجهزة بالإضافة إلى الخسائر المالية الناجمة عن ذلك. ولذلك فمن الضروري وضع العلاج المضاد لتجنب خطر تشكيل الترسبات الكلسية في المنشآت المختلفة، وحماية المعدات المتصلة مع هذه المياه. تم اختبار ثلاثة مثبطات كيميائية : $MgCl_2$ ، RPI2000 و RS1600 هذا الأخير هو المانع الأخضر الجديد الذي من شأنه أن يؤخر تشكيل الكلس وهو خليط من فيتامينات B1 و B6 بنسبة 50% لكل منهما.

لتحقيق أقصى قدر من التركيز الفعال لكل منتج، استخدمنا طريقتين الكهروكيميائيتين (التقنية الكهروكيميائية للتكلس السريع و تقنية قياس المقاومة) و ثلاث طرق كيميائية (تقنية الترسيب السريع الخاضع للرقابة ، تقنية ترسيب الكلس عن طريق ازالة غاز ثاني أكسيد الكربون بضخ غاز الازوت) من أجل تحديد أفضل مثبط وأفضل طريقة للعلاج عن طريق التثبيط الكيميائي.

وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن تقنية ترسيب الكلس عن طريق ازالة غاز ثاني أكسي د الكربون بالتحريك هو الأسلوب الأكثر فعالية لأن معامل فرط التشبع الذي يتم الوصول اليه أقرب إلى الحالة الحقيقية متجنين بعد ذلك المبالغة في تقدير المثبطات.

وأظهرت هذه الدراسة أيضا أنه من الممكن تصنيف المثبطات الكيميائية وفقا لفعاليتها ضد تشكيل كربونات الكالسيوم وكشفت جميع الأساليب المستخدمة أن RPI2000 هو المثبط الأكثر فعالية.

الأشعة تحت الحمراء، الأشعة السينية ، رامن الطيفي و الميكروسكوب الالكتروني للمسح تشير أن المياه الخام حامة تعطي ترسبات في شكل كالكسيت، وهو الشكل البلوري الأكثر استقرارا، مع وجود كمية صغيرة من الكالكسيت المغنيزية والأراغونيت. في وجود الثلاثة مثبطات، كربونات الكالسيوم يتغير مورفولوجيا إلى أشكال أخرى لم تكن موجودة في الواسب الذي تم الحصول عليه من المياه الخام (vaterite) وكربونات الكالسيوم (الأحادي).

كلمات مفتاحية: كربونات الكالسيوم، العلاج المضاد للتكلس، $MgCl_2$ ، RPI2000 ، RS1600 (فيتامينات B1 و B6) ، التقنية الكهروكيميائية للتكلس السريع ، تقنية قياس المقاومة ، الأشعة تحت الحمراء ، الأشعة السينية ، رامن الطيفي ، الميكروسكوب الالكتروني للمسح.

Abstract:

The ground water Hamma rich in calcium and bicarbonate likely to deposit the tartar and subsequently lead to the obstruction of the pipes and the seizing of the stopping devices in addition to the financial losses resulting therefrom.

It is therefore necessary to optimise an antiscaling treatment in order to avoid the risk of formation of tartar deposits in the various installations, and to protect the equipment in contact with this water. Three chemical inhibitors were tested: $MgCl_2$, polyacrylate, and RS1600. The latter is a new green inhibitor that would allow the formation of tartar to be delayed. It is a mixture of vitamins B1 and B6 with a percentage of 50 % for each.

To optimise the effective concentration of each product, we used two electrochemical methods (chronoamperometry and impedance) and three chemical methods (rapid controlled precipitation, the technique of degassing CO_2 by agitation and technique of CO_2 degassing by nitrogen sparge) to identify the best inhibitor and the best method for optimizing antiscaling treatment by chemical inhibition.

The results obtained showed that the method of precipitation of calcium carbonate by degassing CO_2 by agitation is the most effective method because the coefficient of oversaturation that is reached is closer to the real case avoiding thereafter the overestimation of inhibitors.

This study also showed that it is possible to classify the chemical inhibitors according to their efficacy against the formation of calcium carbonate. All methods used revealed that RPI2000 is the most effective inhibitor.

IR, RX, Raman spectroscopy, and SEM indicate that the raw waters of Hamma give precipitates in the form of calcite (the most stable form), with the presence of a small amount of magnesian calcite and aragonite. In the presence of the three inhibitors, calcium carbonate changes morphology to other forms that do not exist in the deposit obtained from the raw water (vaterite and calcium carbonate monohydrate).

Key words: Calcium carbonate, Antiscaling treatment, $MgCl_2$, RPI2000 (polyacrylate), RS1600 (vitamins B1 and B6), Chronoamperometry, Impedancemetry, Chemical method, IR, RX, Raman, SEM.