

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière



Département de Chimie

THÈSE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

Présenté par :

BENSLIMANE Salah

Thème :

ETUDE CHIMIQUE DES EAUX NATURELLES EN ALGERIE (REGION DE BATNA) :
DEVELOPPEMENT DE METHODES EXPERIMENTALES ET DE CALCULS POUR
L'ETUDE DES PROPRIETES (EQUILIBRE CALCO – CARBONIQUE, CORROSION,
DEPOTS, ...) ET DU TRAITEMENT (DEMINERALISATION, CONDITIONNEMENT...)
DE CES EAUX

Spécialité : Chimie Physique

Soutenue le 23 / 05 / 2017

Devant le jury :

Président	A. FERHATI	Professeur	U. de Batna -1
Rapporteur	K. E. BOUHIDEL	Professeur	U. de Batna -1
Examineur	S. BENFARHI	Professeur	U. de Batna -1
Examineur	B. SAIDANI	Professeur	U.A.M. de Béjaia
Examineur	L. MAKHLOUFI	Professeur	U.A.M. de Béjaia
Examineur	A. KAHOUL	Professeur	U.F.A. de Sétif

Dédicaces

A mon cher père et ma chère mère

A ma femme et mes très chers enfants

A mon frère et mes sœurs

A tous mes amis

Je dédie ce travail

Remerciements

Les travaux qui ont fait l'objet de cette thèse ont été effectués aux Laboratoire de Chimie de l'Eau et Chimie de l'Environnement LCCE de l'université **HADJ LAKHDAR de Batna-1** (Algérie), sous la direction de Monsieur le professeur **Kamel-Eddine BOUHIDEL**.

Je tiens à remercier Monsieur **Kamel-Eddine BOUHIDEL**, Professeur à l'université **HADJ LAKHDAR de Batna-1**, qui m'a pris sous son aile depuis le début de la post-graduation et m'a permis d'intégrer son laboratoire et m'a donné la possibilité de réaliser ce travail. Ses avis et ses remarques, ses idées, ses critiques objectives et sans oublier ses qualités humaines, apportés tout au long de ce travail m'ont toujours été très précieux pour le développement de nos travaux. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je souhaite à présent exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour m'avoir permis de soutenir ma thèse et pour l'honneur qu'ils me font de juger mon travail et pour leurs rapports élogieux et critiques, mais toujours constructifs.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur **Azzedine FERHATI**, Professeur à l'université **HADJ LAKHDAR de Batna-1**, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Je remercie vivement Monsieur **Said BENFARHI**, Professeur à l'université **HADJ LAKHDAR de Batna-1**, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Que Monsieur **Boualem SAIDANI**, Professeur à l'université **Abderrahmane Mira de Bejaia**, qui me fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de le juger, accepte mes sincères remerciements.

Je remercie vivement Monsieur **Laid MAKHLOUFI**, Professeur à l'université **Abderrahmane Mira de Bejaia**, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Que Monsieur **Abdelkarim KAHOUL**, Professeur à l'Université **Ferhat-Abbas de sétif**, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury, accepte mes remerciements très respectueux.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Hubert PERROT** directeur de recherche au Laboratoire **Interfaces et systèmes électrochimiques (LISE)** du **CNRS** à l'université **Pierre et Marie Curie** (France) et Monsieur **François HUET** Professeur à l'université **Pierre et Marie Curie** (France).

Marie Curie (France), pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et m'ont permis de compléter mes travaux de recherches.

*Je voudrais également remercier Monsieur **Mohamed BEN AMOR** et **Mohamed Mouldi TLILI** Professeurs à l'INRST de Borj-Cédria (Tunis) pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et m'ont permis de franchir le premier pas dans le domaine de la recherche de l'équilibre calco-carbonique.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **D. MELLAHI** Maître de conférence à l'université de Batna-1 et Monsieur **R. ZERDOUMI** Maître assistant à l'université de Laghouat pour leurs conseils, aides et soutiens qu'ils m'ont apporté au cours de la réalisation de ce travail.*

Je n'oublierai jamais l'ambiance chaleureuse et conviviale que j'ai pu vivre avec les membres du laboratoire LCCE, durant toutes ces années, et à cette occasion je leur dirai merci beaucoup et bonne chance à vous.

Je tiens enfin à remercier ma famille, en particulier ma mère, ma femme mon frère et mes sœurs qui m'ont sans cesse aidé et encouragé durant mes années d'études.

Abréviations

Ag	Argent
Alc _i	L'alcalinité initiale
Alc _{eq}	L'alcalinité à l'équilibre
Al	Aluminium
aq	Aqueuse
Au	Or
CA	Chronoampérométrie
CCA	Carbonate de calcium amorphe
CCH	Carbonate de calcium hexahydraté
CCM	Carbonate de calcium monohydraté
CCP	Calco-carboniquement pure
CCPP	Potentiel de Précipitation de Carbonate de Calcium
CEG	Chronoélectrogravimétrie
CMT	carbone minéral total
Cu	Cuivre
Cv	Carbone vitreux
D	le coefficient de diffusion
ECS	Électrode de calomel saturée
ENH	Electrode normale à hydrogène
F	Constante de Faraday
Fe	Fer
HEDP	Acide hydroxyethylidene 1,1 diphosphonique
<i>I</i>	La force ionique
I _{eff}	L'indice d'efficacité
I _e	L'indice d'entartrage
i _H	La densité de courant d'hydrogène
I ₀	Courant initial
I _{Res}	Courant résiduel
K ₁ , K ₂	Constantes de dissociation de l'acide carbonique
K' ₁ , K' ₂	Constantes apparente de dissociation de l'acide carbonique
K _e	Constante de produit ionique de l'eau

K'_e	Constante apparente de produit ionique de l'eau
K_H	Le constant d'Henry
K_s	Le produit de solubilité
K'_s	Le produit apparente de solubilité
LPL	Legrand-Poirier-Leroy
LSI	L'indice de saturation de Langelier
L&SI	L'indice de saturation de Larson-Skold
M_0	Point figuratif sur l'axe des ordonnées.
M_1	Point figuratif dans le domaine des eaux agressives.
M_2	Point figuratif dans le domaine des eaux calcifiants.
M_e	Point figuratif sur la courbe d'équilibre calco-carbonique.
MEB	Microscopie électronique à balayage
N	La somme des normalités des anions
O&TI	L'indice de saturation d'Oddo-Tomson
P	La somme des normalités des cations
PAPEMP	Acide polyéther polyamino phosphonate de méthylène
Pb	Plomb
PBTCA	Acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic
PCA	Polycarboxyliques acides
P_{CO_2}	La pression de CO_2
pH_{mes}	pH mesuré
pH_s	pH de saturation
PSI	L'indice de saturation de Puckorius
RSI	L'indice de saturation de Ryznar
SIE	La spectroscopie d'impédance électrochimique
S&DSI	L'indice de saturation de Stiff-Davis
TA	Titre alcalimétrique
TAC	Titre alcalimétrique complet
TCa	Titre calcique
t_e	Temps d'entartrage
t_g	Temps de germination
TH	Titre hydrotimétrique
TMg	Titre magnésienne

V_e	Vitesse d'entartrage
Zn	Zinc
Z_i	La valence de l'ion (i)
β	Coefficient de sursaturation.
$^{\circ}\text{F}$	Degré Français
λ	$\lambda = \frac{N - P}{2}$
γ_m	Coefficient d'activité pour l'ion monovalent.
ε	Le constant diélectrique de l'eau
δ_i	L'épaisseur de la couche de diffusion de NERNST
$[i]_{\text{int}}$	La concentration de l'espèce (i) sur la surface de l'électrode.
$[i]_{\infty}$	La concentration de l'espèce (i) au sein de la solution.
(i)	L'activité de l'espèce (i)

Liste des Figures

Chapitre I : Les équilibres calco-carboniques et le phénomène d'entartrage

Figure I.1	Schéma de l'équilibre calco-carbonique	6
Figure I.2	Représentation schématique des échanges de matière aux interfaces et des réactions en phase liquide	6
Figure I.3	Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH	8
Figure I.4	Différents faciès des variétés cristallographiques du carbonate de calcium	12

Chapitre III : Les méthodes d'étude des équilibres calco-carbonique et pouvoir d'entartrage

Figure III.1	Principe de la représentation de Legrand-Poirier-Leroy ; (a : $\lambda > 0$) et (b : $\lambda < 0$).	49
Figure III.2	Figure III.2. L'allure générale de la courbe calco-carbonique, (a : $\lambda > 0$) et (b : $\lambda < 0$).	49
Figure III.3	Figure III.3. Représentation l'état d'une eau (agressive ou calcifiante) par rapport à la courbe d'équilibre calco-carbonique.	50
Figure III.4	La courbes d'équilibre calco-carbonique lorsque le coefficient de sursaturation ($\beta=40$), (a : $\lambda > 0$) et (b : $\lambda < 0$).	51
Figure III.5	Influence de la température sur les courbes d'équilibres calco-carbonique (a : $\lambda > 0$) et (b : $\lambda < 0$).	52
Figure III.6	Diagramme de Caldwell- Lawrence.	59
Figure III.7	Figure III.7. Exemple de la courbe pH et résistivité en fonction du temps (méthode PCR).	61
Figure III.8	Évolutions temporelles types de pH et de la concentration des ions Ca^{2+} au cours d'un essai, par la méthode LCGE.	62
Figure III.9	Courbe type réponse de la méthode de pH critique.	63

Figure III.10	Courbe type chronoampérométrique (CA)	66
Figure III.11	Courbe type chronoélectrogravimétrique (CEG).	67

Chapitre IV : Analyses et caractérisations des eaux de la région de Batna

Figure IV.1	Carte de la région de Batna	76
Figure IV.2	Carte de température des eaux souterraines de la région de Batna.	78
Figure IV.3	Carte de la conductivité des eaux souterraines de la région de Batna.	79
Figure IV.4	Carte de pH des eaux souterraines de la région de Batna.	80
Figure IV.5	Carte de Calcium Ca^{2+} des eaux souterraines de la région de Batna.	80
Figure IV.6	Carte de Magnésium Mg^{2+} des eaux souterraines de la région de Batna.	81
Figure IV.7	Carte de Sodium Na^+ des eaux souterraines de la région de Batna.	82
Figure IV.8	Carte de Potassium K^+ des eaux souterraines de la région de Batna.	83
Figure IV.9	Carte de Bicarbonates HCO_3^- des eaux souterraines de la région de Batna.	84
Figure IV.10	Carte de Sulfates SO_4^{2-} des eaux souterraines de la région de Batna.	85
Figure IV.11	Carte de Chlorures Cl^- des eaux souterraines de la région de Batna.	86
Figure IV.12	Carte de Nitrates NO_3^- des eaux souterraines de la région de Batna.	87
Figure IV.13	Les valeurs de l'indice de saturation de Langelier (LSI) calculé pour les eaux de la région de Batna. (a) : Dans les conditions réelles de température et de pH. (b) : Influence de pH. (c) : Influence de la température. (d) : Comparaison entre le pH et la température.	89
Figure IV.14	. Les valeurs de l'indice de saturation de Stiff-Davis (S-DSI) calculé pour les eaux de la région de Batna.	90

- (a) : Dans les conditions réelles de température et de pH.
 (b) : Influence de pH.
 (c) : Influence de la température.
 (d) : Comparaison entre le pH et la température.
- Figure IV.15** Les valeurs de l'indice de saturation de Ryznar (RSI) calculé pour les eaux de la région de Batna. 92
- (a) : Dans les conditions réelles de température et de pH.
 (b) : Influence de pH.
 (c) : Influence de la température.
 (d) : Comparaison entre le pH et la température.
- Figure IV.16** Les valeurs de l'indice de saturation de Puckorius (PSI) calculé pour les eaux de la région de Batna. 93
- (a) : Dans les conditions réelles de température et de pH.
 (b) : Influence de pH.
 (c) : Influence de la température.
- Figure IV.17** Les valeurs de l'indice de saturation de Larson–Skold (L-SI) calculé pour les eaux de la région de Batna. 94
- (a) : Dans les conditions réelles de température et de pH.
 (b) : Influence de pH.
 (c) : Influence de la température
- Figure IV.18** Les valeurs de Potentiel de Précipitation de Carbonate de Calcium (CCPP) calculé pour les eaux de la région de Batna. 95
- (a) : Dans les conditions réelles de température et de pH.
 (b) : Influence de pH.
 (c) : Influence de la température.
 (d) : Comparaison entre le pH et la température.
- Figure IV.19** Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau de forage n°3 de Merouana. 101
- (a) : dans les conditions réelles.
 (b) : à température ($t_{mes}+15^{\circ}\text{C}$) courbe C2, à température ($t_{mes}+30^{\circ}\text{C}$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.
- Figure IV.20** Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau du forage de Ngaous n°17. 101

- (a) : dans les conditions réelles.
 (b) : à température ($t_{mes}+15^{\circ}C$) courbe C2, à température ($t_{mes} +30^{\circ}C$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.
- Figure IV.21** Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau de forage n°21 de l'usine de cimenterie (Ain Touta). 102
- (a) : dans les conditions réelles.
 (b) : à température ($t_{mes}+15^{\circ}C$) courbe C2, à température ($t_{mes} +30^{\circ}C$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.
- Figure IV.22** Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau du forage n°31 à Chemoura. 103
- (a) : dans les conditions réelles.
 (b) : à température ($t_{mes}+15^{\circ}C$) courbe C2, à température ($t_{mes} +30^{\circ}C$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.
- Figure IV.23** Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau de forage n°36 de Djarma. 104
- (a) : dans les conditions réelles.
 (b) : à température ($t_{mes}+15^{\circ}C$) courbe C2, à température ($t_{mes} +30^{\circ}C$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.
- Figure IV.24** Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau de forage n°38 de Barika. 105
- (a) : dans les conditions réelles.
 (b) : à température ($t_{mes}+15^{\circ}C$) courbe C2, à température ($t_{mes} +30^{\circ}C$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.
- Figure IV.25** Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau de forage n°44 de Gadaine. 106
- (a) : dans les conditions réelles.
 (b) : à température ($t_{mes}+15^{\circ}C$) courbe C2, à température ($t_{mes} +30^{\circ}C$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.
- Figure IV.26** Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau de forage n°45 de Mosquée 1 Novembre Batna. 107
- (a) : dans les conditions réelles.
 (b) : à température ($t_{mes}+15^{\circ}C$) courbe C2, à température ($t_{mes} +30^{\circ}C$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.

Chapitre V : Étude de la précipitation de CaCO_3 par la méthode électrochimique

Figure V.1	Schéma du montage électrochimique utilisé en laboratoire	112
Figure V.2	Évolution du courant en fonction du potentiel dans une solution CCP à 30°F sur différentes électrodes métalliques à 25°C.	114
Figure V.3	Courbe CA obtenues dans une solution CCP à 30°F sur différentes électrodes métalliques à T=25°C. (a) Pour un potentiel imposé de -1V/ECS. (b) Pour un potentiel imposé de -1.5V/ECS.	115
Figure V.4	Variation du temps d'entartrage avec la nature de l'électrode.	116
Figure V.5	Courbes CA obtenues sur une électrode en Zinc dans une solution CCP à 30°F et à différentes températures.	117
Figure V.6	Variation du temps d'entartrage (t_e) en fonction de la température sur une électrode de Zinc dans une solution CCP à 30°F.	117
Figure V.7	Courbes de CA obtenues sur une électrode d'argent dans une solution CCP 30 °F à 25 °C en présence de Zn^{2+} à différentes concentrations.	118
Figure V.8	Variation du temps d'entartrage en fonction de la concentration de Zn^{2+} sur une électrode en Argent dans une solution CCP à 30°F et à T=25°C.	119
Figure V.9	La répartition des espèces présentées en milieu carbonate à 30°F en présence de Zn^{2+} en fonction de pH, obtenues par notre calcul numérique.	123
Figure V.10	Diagramme de répartition des espèces de Zn^{2+} en fonction du pH obtenues par le logiciel Hydra Medusa. Dans le milieu : (a) Zn^{2+} - H_2O . (b) Zn^{2+} - H_2O - CO_3^{2-} .	125

Chapitre VI : Étude de la précipitation de CaCO_3 par la méthode chimique

Figure VI.1	Schéma du montage de la méthode du dégazage contrôlé LCGE.	132
Figure VI.2	Schéma de la cellule de travail.	132
Figure VI.3	Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai.	134

Figure VI.4	Les courbes types de précipitation par la méthode LCGE pour une solution CCP 40°F, $t = 30^{\circ}\text{C}$ et de $8\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de débit de dégazage. (a) Évolution du pH et de la concentration de calcium au cours du dégazage. (b) Évolution du $\text{P}(\text{CO}_2)$ et de la sursaturation β au cours du dégazage.	135
Figure VI.5	Évolution du pH (a) et de la concentration de calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes températures.	137
Figure VI.6	Variation du pH de précipitation pH_p (a) et du temps de précipitation t_p (b) en fonction de la température pour une solution CCP de 40°F.	137
Figure VI.7	Évolution du pH (a) et de la concentration de calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différents débits de dégazage.	138
Figure VI.8	Évolution du pH (a) et de la concentration en calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes concentrations de Zn^{2+} .	139
Figure VI.9	Variation du pH de précipitation pH_p (a) et du temps de précipitation t_p (b) en fonction de $[\text{Zn}^{2+}]$, pour des solutions CCP 40°F à 30°C .	139
Figure VI.10	Courbes logarithmiques (a) et fraction (b) en fonction du pH pour des solutions CCP 40°F contenant des ions Zn^{2+} obtenus par logiciel Hydra –Medusa.	140
Figure VI.11	. Évolution du pH (a) et de la concentration en calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes concentration de Cu^{2+} .	142
Figure VI.12	Variation du pH de précipitation pH_p (a) et temps de précipitation t_p (b) en fonction de $[\text{Cu}^{2+}]$, pour des solutions CCP 40°F à 30°C .	142

Figure VI.13	Courbe logarithmique (a) et fraction (b) en fonction du pH pour des solutions CCP 40°F contient de des ions de Cu^{2+} obtenus par logiciel Hydra –Medusa.	143
Figure VI.14	Évolution du pH (a) et de la concentration de calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes concentration de Mg^{2+} .	144
Figure VI.15	Variation de pH de précipitation pH_p (a) et temps de précipitation t_p (b) en fonction $[\text{Mg}^{2+}]$, pour des solutions CCP 40°F à 30°C.	145
Figure VI.16	Courbe logarithmique (a) et fraction (b) en fonction du pH pour des solutions CCP 40°F contient de des ions de Mg^{2+} obtenus par logiciel Hydra –Medusa.	145
Figure VI.17	Évolution du pH (a) et concentration de calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes concentrations de Co^{2+} .	147
Figure VI.18	Courbe logarithmique (a) et fraction (b) en fonction du pH pour des solutions CCP 40°F contient de Co^{2+} obtenus par logiciel Hydra –Medusa.	147
Figure VI.19	Évolution du pH (a) et concentration de calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes concentrations de Ni^{2+} .	148
Figure VI.20	Courbe logarithmique (a) et fraction (b) en fonction du pH pour des solutions CCP 40°F contient de des ions de Ni^{2+} obtenus par logiciel Hydra –Medusa.	149
Figure VI.21	Évolution du pH (a) et concentration de calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes concentration de Ba^{2+} .	150
Figure VI.22	Courbe logarithmique (a) et fraction (b) en fonction du pH pour des solutions CCP 40°F contient de des ions de Ba^{2+} obtenus par logiciel Hydra –Medusa.	150

Liste des tableaux

Chapitre I : Les équilibres calco-carboniques et le phénomène d'entartrage

Tableau I.1	produit de solubilité et constante d'acidité en fonction de température d'après (Plummer and Busenberg 1982).	9
Tableau I.2	La solubilité des différentes variétés anhydres du carbonate de calcium (Tlili 2002).	10

Chapitre III : Les méthodes d'étude des équilibres calco-carbonique et pouvoir d'entartrage

Tableau III.1	Interprétation des valeurs de l'indice de Langelier (LSI).	55
Tableau III.2	Interprétation des valeurs de l'indice de saturation de Ryznar (RSI).	55
Tableau III.3	Interprétation des valeurs de l'indice de saturation de Larson-Skold (L-SI).	57

Chapitre IV : Analyses et caractérisations des eaux de la région de Batna

Tableau IV.1	Variation des constantes utilisée en fonction de la température, pour des températures comprises entre 0°C et 80°C (L. Legrand et al. 1981; Legrand. L and P 1994).	100
---------------------	---	-----

Chapitre V : Étude de la précipitation de CaCO₃ par la méthode électrochimique

Tableau V.1	Variation du temps d'entartrage et du courant résiduel en fonction de la nature de l'électrode de travail.	116
Tableau V.2	Calcul des fractions des différentes espèces de Zn ²⁺ présentes en milieu carbonate	124
Tableau V.3	Les valeurs des constantes thermodynamiques d'équilibre de certaines réactions dans le milieu Zn ²⁺ -H ₂ O et Carbonate à l'état standard.	124

Chapitre VI : Étude de la précipitation de CaCO_3 par la méthode chimique

Tableau VI.1	Valeurs du temps de précipitation (t_p) et du pH de précipitation (pH_p) d'une eau CCP 40°F à différentes températures.	138
Tableau VI.2	Valeurs du temps de précipitation (t_p) et du pH de précipitation (pH_p) d'une eau CCP 40°F à différents débits de dégazage.	138
Tableau VI.3	Valeur des pH et temps de précipitation des essais sans et avec Zn^{2+} .	140
Tableau VI.4	Valeur des pH et temps de précipitation des essais sans et avec Cu^{2+} .	142
Tableau VI.5	Valeur des pH et temps de précipitation des essais sans et avec Mg^{2+} .	145
Tableau VI.6	Valeur des pH et temps de précipitation des essais sans et avec Co^{2+} .	147
Tableau VI.7	Valeur des pH et temps de précipitation des essais sans et avec Ni^{2+} .	148
Tableau VI.8	Valeur des pH et temps de précipitation des essais sans et avec Ba^{2+} .	150
Tableau VI.9	Valeurs Les valeurs des constantes de complexation $\log K$ des réactions à l'état standard selon (Stumm and Morgan 1996; Puigdomenech and Medusa 2001).	151

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Références bibliographiques	4
 <i>Chapitre I: Les équilibres calco-carbonique et le phénomène d'entartrage</i>	
I.1. LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX NATURELLES	5
I.2. DESCRIPTION DU SYSTEME $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	5
I.2.1. Interactions phase gaz/liquide	7
I.2.2. Phase liquide	7
I.2.3. Interactions phase solide/liquide :	9
I.3. LE TARTRE ET LE CARBONATE DE CALCIUM	10
I.3.1. Les variétés cristallographiques du carbonate de calcium	10
I.3.1.1. La calcite	10
I.3.1.2. L'aragonite	10
I.3.1.3. La vaterite	11
I.3.1.4. Carbonate de calcium amorphe (CCA)	11
I.3.1.5. Carbonate de calcium monohydraté (CCM)	11
I.3.1.6. Carbonate de calcium hexahydraté (CCH)	11
I.3.2. Cristallisation du carbonate de calcium	13
I.3.2.1. La germination	13
I.3.2.2. La théorie de la croissance cristalline	14
Références bibliographiques	15

Chapitre II: Les procédés de traitements contre l'entartrage

II.1. INTRODUCTION	17
II.2. LES TRAITEMENTS CHIMIQUES	17
II.2.1. Vaccination acide	17

II.2.2. Adoucissement par précipitation	18
II.2.2.1. La décarbonatation à la chaux seulement	18
II.2.2.2. Procédé par addition de la chaux et de la soude	18
II.2.2.3. Procédé par addition d'un excès de chaux	19
II.2.2.4. Procédé par addition d'un excès de chaux et de soude.....	19
II.2.3. Adoucissement par échange d'ions	19
II.2.4. Traitement par complexation (séquestration).....	20
II.3. LES TRAITEMENTS PHYSIQUES	21
II.3.1. Traitement magnétique	21
II.3.2. Traitement électrolytique	21
II.3.3. Traitement électrostatique	22
II.3.4. Traitement électromagnétique	22
II.3.5. L'efficacité de ces traitements physiques	22
II.4. LES INHIBITEURS D'ENTARTRAGE	23
II.4.1. Les polyphosphonates ou phosphonates organiques	23
II.4. 2. Les polyphosphates inorganiques.....	24
II.4.3. Les polycarboxylates	24
II.4.4. Les inhibiteurs verts et inhibiteurs biodégradables	25
II.4.5. Influence des ions présents dans les eaux naturelles	25
II.4.5.1. Effet des ions Mg^{2+}	25
II.4.5.2. Effet des ions sulfates.....	27
II.4.5.3. Effet des ions Na^+ , Cl^- et NO_3^-	27
II.4.5.4. Effet des ions Zn^{2+}	28
II.4.5.5. Effet des ions Cu^{2+}	30
II.4.5.6. Effet des ions Fe^{2+}	30
II.4.5.7. Effet des ions Mn^{2+}	31
II.4.5.8. Effet des ions Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Be^{2+} et Pb^{2+}	31

II.5. PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA PRÉCIPITATION DU CaCO₃	32
II.5.1. Influence de la température	32
II.5.2. Influence de la nature de substrat	32
II.5.3. Influence du pH interfacial et du potentiel imposé	32
II.5.4. Influence de la vitesse d'agitation	33
Références bibliographiques	35

Chapitre III: Les méthodes d'étude des équilibres calco-carboniques et pouvoir d'entartrage

III.1. LES MÉTHODES D'ÉVALUATION DU POUVOIR ENTARTRAGE	45
III.1.1. Méthodes d'évaluation du risque d'entartrage	45
III.1.1.1. Méthode graphique de LEGRAND-POIRIER-LEROY	46
III.1.1.2. Méthode graphique de HALLOPEAU et DUBIN (1949).....	52
III.1.1.3. Autres méthodes moins utilisées	53
III.1.1.4. Méthodes basé sur des indices de saturation des eaux	53
III.1.2. Méthodes d'entartrage accéléré.....	60
III.1.2.1. Les méthodes chimiques	60
I.5.2.2. Les méthodes électrochimiques	64
Références bibliographiques	69

Chapitre IV: Analyses et caractérisations des eaux de la région de Batna

IV.1. INTRODUCTION	75
IV.2. PRÉSENTATION DE LA RÉGION DE BATNA	75
IV.3. MATÉRIEL ET MÉTHODES	76
IV.3.1. Prélèvement des échantillons d'eau	77
IV.4. RÉSULTATS ET DISCUSSION	77
IV.4.1. Caractéristiques physico-chimiques des eaux de la région de Batna	77
IV.4.1.1. La carte de la température	77

IV.4.1.2. La carte de conductivité	78
IV.4.1.3. La carte de pH	79
IV.4.1.4. La carte du Calcium Ca^{2+}	80
IV.4.1.5. La carte de Magnésium Mg^{2+}	81
IV.4.1.6. La carte du Sodium Na^+	82
IV.4.1.7. La carte de potassium K^+	83
IV.4.1.8. La carte de Bicarbonates HCO_3^-	84
IV.4.1.9. La carte des Sulfates SO_4^{2-}	85
IV.4.1.10. La carte des chlorures Cl^-	86
IV.4.1.11. La carte des Nitrates NO_3^-	86
IV.4.2. Évaluation du risque d'entartrage	87
IV.4.2.1. La méthode basée sur les indices de saturation	87
IV.4.2.2. La méthode basée sur les courbes d'équilibre calco-carboniques	96
IV.5. CONCLUSION	107
Références bibliographiques	109

Chapitre V: Étude de la précipitation de CaCO_3 par la méthode électrochimique

V.1. INTRODUCTION	111
V.2. MATÉRIELS ET MÉTHODES	112
V.2.1. Préparation des solutions	112
V.2.2. Montage et principe d'entartrage par la méthode électrochimique	112
V.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION	113
V.3.1. Les courbes de polarisation (courant-potentiel)	113
V.3.2. Les courbes chronoampérométrie (Courant-Temps)	115
V.3.3. Influence de la température sur la précipitation de CaCO_3	116
V.3.4. Influence des ions Zn^{2+} sur la précipitation de CaCO_3	118
V.3.5. Le pH interfacial	119
V.3.6. Mécanisme d'inhibition de précipitation de CaCO_3 par les ions Zn^{2+}	120

V.3.7. Calcul et tracé des courbes fraction-pH des espèces Zn^{2+}	123
V.4. CONCLUSION	125
Références bibliographiques	127
 <i>Chapitre VI: Étude de la précipitation de $CaCO_3$ par la méthode chimique</i>	
VI.1. INTRODUCTION	131
VI.2. MATÉRIELS ET MÉTHODES	131
VI.2.1. Description et principe de la méthode du dégazage contrôlé LCGE	131
VI.2.2. Préparation des solutions calco-carboniques	133
VI.2.3. Déroulement d'un essai	133
VI.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION	135
VI.3.1. Les courbes types de précipitation	135
VI.3.2. Étude de l'influence de la température sur la précipitation du $CaCO_3$	136
VI.3.3. Étude de l'influence du débit de dégazage	138
VI.3.4. Étude de l'influence des ions métalliques	139
VI.3.4.1. Influence des ions Zn^{2+}	139
VI.3.4.2. Influence des ions Cu^{2+}	142
VI.3.4.3. Influence des ions Mg^{2+}	144
VI.3.4.4. Influence des ions Co^{2+}	147
VI.3.4.5. Influence des ions Ni^{2+}	148
VI.3.4.6. Influence des ions Ba^{2+}	149
VI.4. CONCLUSION	151
Références bibliographiques	153
CONCLUSION GÉNÉRALE	155
Annexes.....	159

Introduction Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'Algérie a investi des milliards de dollars dans la construction de barrages, l'installation de stations de traitement d'eau potable et de dessalement d'eau de mer. L'objectif initial était de couvrir les besoins quantitatifs des populations ; les résultats sont extrêmement positifs et louables. Malheureusement l'investissement sur la maîtrise de la qualité de ces eaux reste insignifiant; en effet la préservation de l'outil de production, du réseau de distribution (entartrage, corrosion, bio fouling...), des stations de dessalement (colmatage, rendement, coût du m³...), de la santé des populations, et les impacts sanitaires, industriels, domestiques...de ces eaux méritent une plus grande attention. Outre l'indispensable outil analytique, un effort particulier doit être axé sur les recherches scientifiques et technologiques dans ce domaine de la maîtrise des ressources en eau et de leurs infrastructures, coûteuses et sophistiquées.

Cette thèse a donc pour but de contribuer à une meilleure connaissance de la qualité des eaux en Algérie. Plus précisément elle s'intéresse aux volets chimiques et physico-chimiques et à une région spécifique, la wilaya de Batna et ses eaux souterraines, les puits exploités par l'Algérienne des Eaux (ADE) qui servent à l'alimentation partielle de la wilaya en eau potable. Le reste des besoins est assuré par le barrage de Timgad dont la qualité de l'eau est étudiée séparément, sur d'autres thèses de notre laboratoire.

Les eaux de la région de Batna sont, généralement, des eaux dures ou très dures avec des conséquences parfois indésirables et très coûteuses, exigeant ainsi un intérêt plus spécifique à ce volet de l'équilibre calco-carbonique et justifiant l'orientation de cette thèse; en effet l'entartrage (dépôt de CaCO₃) excessif des canalisations du réseau de distribution provoque une multitude de problèmes (pertes de charges et consommation énergétique, diminution du diamètre utile et baisse du débit chez le consommateur, mauvaise alimentation en eau et enfin diminution de la durée de vie et remplacement coûteux des conduites souterraines). Outre le réseau de distribution la qualité chimique de l'eau influe sur les installations domestiques (chauffe eau, chauffage central ...), industrielles (échangeurs de chaleur (Kjellin et al. 2001; Tijjing et al. 2011), chaudières, circuits de refroidissement (El Fil et al. 2003; Tijjing et al. 2010), dessalement et adoucissement (Graveland et al. 1983; Huff 2004, 2006; Cifuentes-Araya et al. 2014; Ben

Salah Sayadi et al. 2015) ...), commerciales (laveries et douches publics, limonaderies...) ou sanitaires (excès de nitrates ou de métaux lourds, pesticides...). Ces quelques exemples montrent l'impact de la qualité de l'eau sur les dépenses publiques, les nuisances engendrées et la nécessité de les prévenir et de les maîtriser. La connaissance approfondie de ces eaux, à travers leur analyse et des recherches appropriées, constitue la principale solution à ces problèmes issus de la qualité des eaux. Dans beaucoup de pays cette gestion de la qualité de l'eau est confiée à des experts ayant de hautes compétences, en regard des conséquences dramatiques d'une mauvaise qualité. L'exemple de la ville de Paris qui gère le gigantesque réseau de distribution de cette mégapole, en est très illustratif; en effet la qualité de l'eau du réseau de cette ville, particulièrement l'entartrage et la corrosion, sont suivis par des scientifiques de haut niveau (Legrand, Poirier, Leroy) dont l'expérience sur le réseau parisien a permis l'édition d'un livre et d'un logiciel (LPL Win du nom des auteurs) sur les dépôts de calcaire, la corrosion des canalisations, et leur prévention. Cette approche est absente dans notre pays, espérant que cette thèse, avec d'autres constituerait un jalon sur cette voie.

Ces digressions internationales mettent plus en valeur l'opportunité de cette thèse qui s'est à la fois penchée sur les aspects très pratiques (évaluation de la qualité de l'eau sur 45 forages de l'ADE) et de recherche avancée (mécanisme d'apparition et surtout d'inhibition du calcaire par les cations bivalents), un problème d'intérêt universel. Les considérations précédentes montrent clairement l'importance de l'équilibre calco-carbonique dans les études de qualité et justifient l'orientation de notre recherche telle que prédite dans le titre de ce manuscrit.

Le but de cette thèse est ainsi :

- D'analyser la composition de l'eau de la région de Batna afin d'établir une carte et de constituer une banque de données.
- D'élaborer des méthodes de simulation, qui permettent partant d'une analyse physico-chimique donnée, de prévoir les propriétés de cette eau et de lui concevoir le traitement le plus approprié et le mieux optimisé afin de la corriger chimiquement pour la distribuer dans les réseaux, de la déminéraliser ou de la dessaler.

- D'effectuer une étude sur les méthodes existantes particulièrement le Logiciel LPLwin.
- D'effectuer une étude approfondie sur l'inhibition et ses mécanismes ; l'accent sera mis sur l'action des métaux lourds.

Cette thèse est ainsi constituée des parties suivantes :

- Une section bibliographique (A) comporte trois chapitres, I à III.
 1. Dans le premier nous avons, tout d'abord, rapporté des généralités sur les équilibres calco-carboniques et le phénomène d'entartrage.
 2. Dans le deuxième nous avons présenté les procédés de traitement contre l'entartrage.
 3. Le troisième est consacré à la revue bibliographique des méthodes d'équilibres calco-carboniques et le pouvoir d'entartrage.
- Une partie expérimentale (B) comporte aussi trois chapitres, numérotés de IV à VI :
 1. Dans le quatrième chapitre nous avons présenté les caractéristiques physicochimiques des eaux de la région de Batna et le tracé de cartes de qualité de l'eau. Nous avons également sélectionné quelques zones de la région étudiée pour tracer les courbes d'équilibre calco-carbonique selon la méthode LPL de LEGRAND-POIRIER-LEROY.
 2. Le cinquième chapitre correspond à l'approfondissement de la compréhension du mécanisme d'entartrage et de son d'inhibition et de tracé des courbes de polarisation et chronoampérométriques (CA) avec différentes électrodes métalliques par la méthode électrochimique.
 3. Le sixième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des cations bivalents Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ... , de la température et du débit de dégazage sur la précipitation du $CaCO_3$ par la méthode chimique de dégazage contrôlé (LCGE).

Enfin les enseignements tirés de ces travaux seront énumérés dans une conclusion générale.

Références bibliographiques

- Ben Salah Sayadi, I., Sistat, P., and Tlili, M. M. 2015 Assess of physical antiscaling treatments on conventional electro dialysis pilot unit during brackish water desalination. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 88, 47-57.
- Cifuentes-Araya, N., Astudillo-Castro, C., and Bazinet, L. 2014 Mechanisms of mineral membrane fouling growth modulated by pulsed modes of current during electro dialysis: Evidences of water splitting implications in the appearance of the amorphous phases of magnesium hydroxide and calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 426, 221-234.
- El Fil, H., Manzola, A. S., and Ben amor, M. 2003 Decarbonation of geothermal waters by seeding with aragonite crystals coupled with air bubbling. *Applied Geochemistry*, 18(8), 1137-1148.
- Graveland, A., Dijk, J. C. v., Moel, P. J. d., and Oomen, J. H. C. M. 1983 Developments in water softening by means of pellet reactors. *Journal (American Water Works Association)*, 75(12), 619-625.
- Huff, G. F. 2004 Use of simulated evaporation to assess the potential for scale formation during reverse osmosis desalination. *Desalination*, 160(3), 285-292.
- Huff, G. F. 2006 Aquifer composition and the tendency toward scale-deposit formation during reverse osmosis desalination — examples from saline ground water in New Mexico, USA. *Desalination*, 190(1-3), 235-242.
- Kjellin, P., Holmberg, K., and Nydén, M. 2001 A new method for the study of calcium carbonate growth on steel surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 194(1-3), 49-55.
- Tijing, L. D., Kim, H. Y., Lee, D. H., Kim, C. S., and Cho, Y. I. 2010 Physical water treatment using RF electric fields for the mitigation of CaCO₃ fouling in cooling water. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(7-8), 1426-1437.
- Tijing, L. D., Yu, M. H., Kim, C. H., Amarjargal, A., Lee, Y. C., Lee, D. H., Kim, D. W., and Kim, C. S. 2011 Mitigation of scaling in heat exchangers by physical water treatment using zinc and tourmaline. *Applied Thermal Engineering*, 31(11-12), 2025-2031.

Chapitre I

*Les équilibres calco-carboniques et le
phénomène d'entartrage*

I.1. LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX NATURELLES

les eaux naturelles acquièrent leurs caractéristiques chimiques par dissolution et par des réactions chimiques avec des solides, des liquides et des gaz avec lesquels ils ont été en contact au cours des différentes parties du cycle hydrologique (Stumm and Morgan 1996). Les eaux naturelles se caractérisent par une immense diversité dans la répartition de leurs principaux composants : les ions, les complexes non chargés, les gaz dissous et les composés solubles et insolubles présents dans l'air (Le Duigou 1982). Les ions sont des éléments et des espèces solvatés dont les proportions caractérisent les divers types d'eaux naturelles, et en constituent la minéralisation. L'eau ruisselle à travers les couches géologiques et se charge en composés organiques et minéraux. Elle contient les espèces chimiques suivantes :

- *Les ions majeurs :*
 - Les cations : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , ...
 - Les anions: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} ...
 - Les gaz dissous : O_2 , N_2 , CO_2 , ...
- *Les ions mineurs :*
 - Les cations : NH_4^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , ...
 - Les anions : HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ...
- Les matières organiques : acides humiques, matières organiques en suspension, ...

I.2. DESCRIPTION DU SYSTEME $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Les gaz et autres substances volatiles sont échangés à l'interface entre l'eau et l'atmosphère. La respiration des organismes aquatiques et terrestres conduit au rejet de CO_2 dans l'atmosphère. Une part essentielle du carbone est transportée dans l'hydrosphère sous forme de CaCO_3 (Sigg et al. 2000).

La figure I.1 montre les équilibres entre l'air, l'eau et les roches. A partir de cette figure on peut dire que l'eau s'équilibre à la fois avec le CO_2 gazeux qui se dissout, et avec le CaCO_3 solide des roches. De ces équilibres résultent les concentrations en solution des différentes espèces ($\text{CO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , H^+ , OH^-).

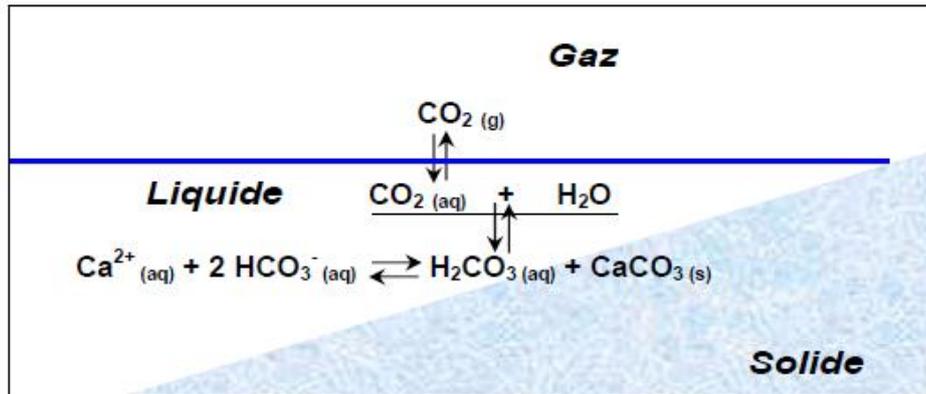
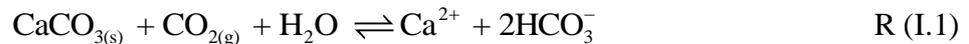


Figure.I.1. Schéma de l'équilibre calco-carbonique

Ces équilibres, sous différentes conditions, représentent la composition des eaux naturelles : lacs, rivières, eaux souterraines et eau de mer, en ce qui concerne ces ions.

Parmi ces différents éléments composant une eau naturelle, certains sont susceptibles de réagir entre eux au sein d'un système que l'on appelle le système calco-carbonique.

La réaction de base, qui illustre toutes ces possibilités de réactions, peut s'écrire :



La réaction (I.1), correspond à un système triphasé : gaz (CO_2), liquide (eau) et solide (CaCO_3). C'est un système doublement hétérogène présentant deux interfaces d'échange à travers lesquelles pourront s'effectuer les transports de matière. Le schéma représenté sur la figure I.2 résume les interactions entre les trois phases.

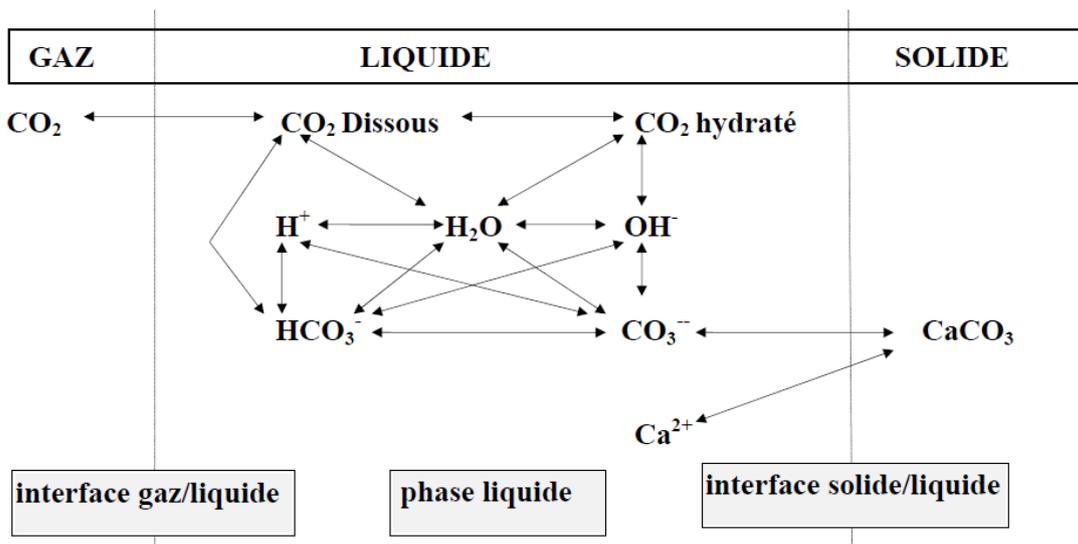


Figure I.2. Représentation schématique des échanges de matière aux interfaces et des réactions en phase liquide (Tlili 2002).

I.2.1. Interactions phase gaz/liquide

La solubilité des gaz peut être estimée par la loi de Henry. Ainsi, à température constante la phase gaz est entièrement dépendante par une seule variable donnant la composition qui peut être la pression partielle de CO₂. Une partie de ce CO₂ va se dissoudre dans la phase liquide, sous la forme H₂CO₃ (Khalil 1994; Hadfi 2012). Cet équilibre de dissolution ou l'évasion du CO₂ sont régis par la loi de Henry (Plummer and Busenberg 1982; Tlili 2002; Ketrane 2010) :



$$K_H = \frac{P_{\text{CO}_2}}{(\text{CO}_{2(aq)})} \quad \text{Eq (I.1)}$$

Avec K_H : constant d'Henry, P_{CO_2} : pression de CO₂ et (CO_2) : activité du CO₂.

I.2.2. Phase liquide

La partie du CO₂ dissous va s'hydrater puis s'ioniser en donnant lieu aux ions HCO₃⁻ et CO₃²⁻ qui seront caractérisés par leurs activités (HCO₃⁻) et (CO₃²⁻) selon les deux réactions suivants :



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

$$K_1 = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{CO}_2)} \quad \text{Eq (I.2)}$$

$$K_2 = \frac{(\text{CO}_3^{2-})(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{HCO}_3^-)} \quad \text{Eq (I.3)}$$

K_1 et K_2 sont, respectivement, les constantes de la 1^{ère} et de la 2^{ème} dissociation de l'acide carbonique.

Il y a lieu de considérer aussi l'eau, qui est dissociée selon la réaction suivante :



$$K_e = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-) \quad \text{Eq (I.4)}$$

K_e : produit ionique de l'eau.

A partir des équations (I.2 et I.3) il est possible de calculer les répartitions des carbonates entre les trois formes : CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} en fonction du pH :

$$(\text{CO}_2)\% = \frac{100}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_1} + 10^{2\text{pH} - \text{pK}_1 - \text{pK}_2}} \quad \text{Eq (I.5)}$$

$$(\text{HCO}_3^-)\% = \frac{100 \cdot 10^{\text{pH} - \text{pK}_1}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_1} + 10^{2\text{pH} - \text{pK}_1 - \text{pK}_2}} \quad \text{Eq (I.6)}$$

$$(\text{CO}_3^{2-})\% = \frac{100 \cdot 10^{2\text{pH} - \text{pK}_1 - \text{pK}_2}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_1} + 10^{2\text{pH} - \text{pK}_1 - \text{pK}_2}} \quad \text{Eq (I.7)}$$

La figure I.3 présente la répartition des espèces carbonatées en fonction du pH, à 25°C.

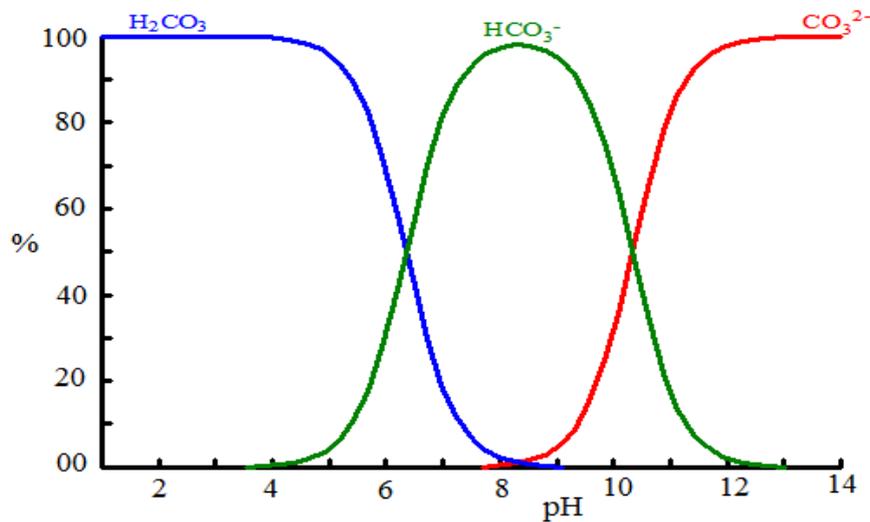


Figure.I.3. Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH

- à $\text{pH} < \text{pK}_1 - 1$, la composition est essentiellement du CO_2 dissous.
- à $\text{pH} = \text{pK}_1$, la solution comporte 50% du CO_2 dissous et 50% des ions HCO_3^-
- à $\text{pH} = \frac{(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)}{2}$ la solution est essentiellement constituée des ions HCO_3^- .

- à $\text{pH} = \text{pK}_2$, la solution comporte 50% des ions HCO_3^- et 50% des ions CO_3^{2-} .
- à $\text{pH} < \text{pK}_2+1$, la composition est essentiellement du CO_3^{2-} .

I.2.3. Interactions phase solide/liquide :

Pour une eau en équilibre avec du carbonate de calcium solide.



Cet équilibre, dit calco-carbonique est régi par la loi d'action de masses, établie entre les activités des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} :

$$K_s = (\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) \quad \text{Eq (I.8)}$$

Le produit de solubilité K_s dépend de la température et de la force ionique, il dépend aussi de la variété cristallographique (Khaled 1999; Hadfi 2012).

En combinant les réactions (I.2, I.3, I.4 et I.6) on obtient l'équilibre fondamental, R(I.1). C'est lui qui explique qu'on peut dissoudre du CaCO_3 par le CO_2 et aussi que la solubilité apparente du carbonate du calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue quand la température s'élève, du fait de l'évasion du CO_2 (moins soluble à chaud) (Khalil 1994; Khaled 1999).

Les valeurs des constantes K_1 , K_2 , K_H et K_s sont formulées en fonction de la température T et sont regroupées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : produit de solubilité et constante d'acidité en fonction de la température d'après (Plummer and Busenberg 1982).

L'équation de constante	Température
$\text{Log } K_H = 108.3865 + 0.01985076T - 6919.53/T - 40.45154 \log T + 669365/T^2$	$0 < T < 100^\circ\text{C}$
$\text{Log } K_1 = -356.3094 - 0.06091964T + 21834.37/T + 126.8339 \log T - 1684915/T^2$	$0 < T < 100^\circ\text{C}$
$\text{Log } K_2 = -107.8871 - 0.032528493 + 5151.79/T + 38.92561 \log T - 563713.9/T^2$	$0 < T < 100^\circ\text{C}$
$\text{Log } K_{\text{Calcite}} = -171.9065 - 0.077993T + 2839.319/T + 71.595 \log T$	$0 < T < 90^\circ\text{C}$
$\text{Log } K_{\text{Aragonite}} = -171.9773 - 0.077993T + 2903.293/T + 71.595 \log T$	$0 < T < 90^\circ\text{C}$
$\text{Log } K_{\text{Vaterite}} = -172.1295 - 0.0779933T + 3074688/T + 71.595 \log T$	$0 < T < 90^\circ\text{C}$

I.3. LE TARTRE ET LE CARBONATE DE CALCIUM

Le dépôt de tartre que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution, est essentiellement constitué de carbonate de calcium.

Le constituant majeur du tartre est le carbonate de calcium (CaCO_3) mais il peut être accompagné de divers sels peu solubles selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subi, la température de travail et la nature des supports avec leurs états de corrosion. (Khalil 1994; Khaled 1999; Hadfi 2012).

I.3.1. Les variétés cristallographiques du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium solide existe sous différentes formes que l'on peut dissocier en deux groupes (Khalil 1994; Khaled 1999; Tlili 2002; Ketrane 2010; Hadfi 2012) :

1. Les formes anhydres : la calcite, l'aragonite et la vatérite ; elles sont peu solubles tableau I.2.
2. Les formes hydratées : le carbonate de calcium amorphe, le carbonate de calcium monohydraté et le carbonate de calcium hexahydraté.

Tableau I.2. La solubilité des différentes variétés anhydres du carbonate de calcium (Tlili 2002).

Carbonate de calcium anhydre	Calcite	Aragonite	Vatérite
Solubilité (mg L^{-1}) à 25°C	15.04	15.15	16.17
Solubilité (mg L^{-1}) à 60°C	14.33	14.40	15.28

I.3.1.1. La calcite

C'est la forme la plus stable du point de vue thermodynamique, donc elle est la plus insoluble des trois formes anhydres. Sa maille élémentaire est rhomboédrique à faces centrées (figure I.4, photo 1).

I.3.1.2. L'aragonite

Elle cristallise dans le système orthorhombique pseudo-hexagonal et se présente en général sous forme d'aiguilles (figure I.4, photo 2). Elle est métastable à la température ambiante et peut se transformer en calcite après précipitation aux températures supérieures à 60°C.

1.3.1.3. La vatérite

Cette variété cristallise dans le système hexagonal et présente une grande sensibilité au contact de l'eau à température ambiante ; ses caractéristiques sont mal connues (Khaled 1999). Cette variété cristallographique se présente généralement en lentilles et parfois en rose de sable (figure I.4, photo 3).

1.3.1.4. Carbonate de calcium amorphe (CCA)

Le carbonate de calcium amorphe ou CCA se présente généralement sous forme colloïdale. C'est le seul polymorphe non cristallisé de CaCO_3 ; il est isotrope à la lumière polarisée (Teghidet 2012).

Le carbonate de calcium amorphe est difficile à stabiliser dans les conditions normales de température et de pression et très soluble (Ogino et al. 1987).

Cette forme peut facilement être obtenue par précipitation très rapide d'une solution de carbonate de calcium ; elle est décrite comme la première phase lors de la précipitation du carbonate de calcium à partir d'une solution fortement saturée en carbonate de calcium (Tlili 2002) (figure I.4, photo 4).

1.3.1.5. Carbonate de calcium monohydraté (CCM)

Le carbonate de calcium monohydraté cristallise dans le système hexagonal. Il semble invariablement précipiter sous forme de sphérulites d'un diamètre voisin de $100\mu\text{m}$ (Kamiya et al. 1977) (figure I.4, photo 5). En milieu naturel, ce composé semble se former de préférence dans les milieux fortement magnésiens (Tlili 2002).

1.3.1.6. Carbonate de calcium hexahydraté (CCH)

Le $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ peut être synthétisé au laboratoire et aussi, peut être rencontré en milieu naturel (Tlili 2002). Ce minéral est également stabilisé par ajout de 400 mg.L^{-1} de polyphosphate de sodium pour une étude aux rayons X sur monocristal (Dickens and Brown 1970). Cette forme cristallise dans le système monoclinique, précipité sous forme de plaquette de taille importante de l'ordre de 4 mm (figure I.4, photo 6).

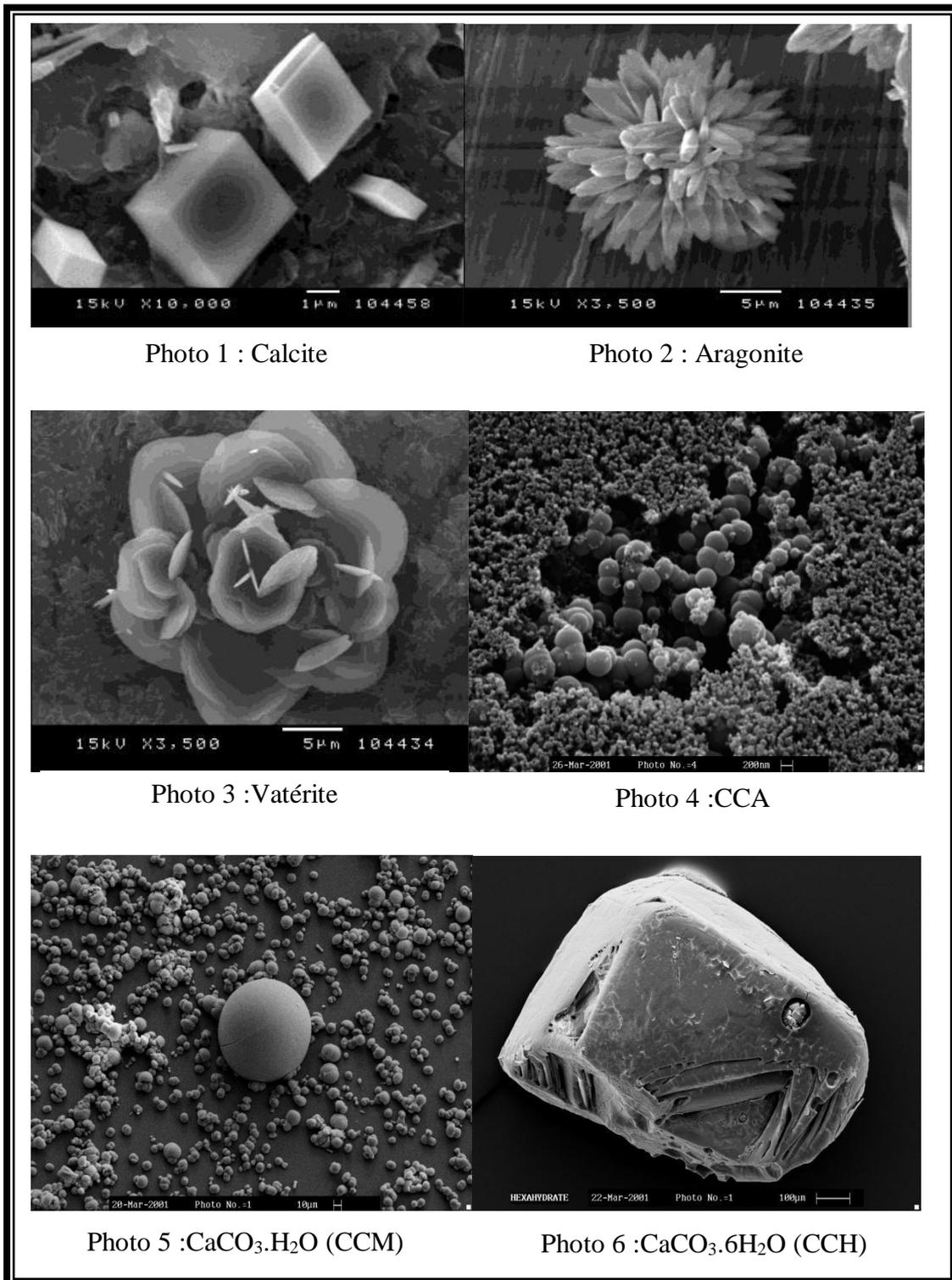


Figure I.4. Différents faciès des variétés cristallographiques du carbonate de calcium.

I.3.2. Cristallisation du carbonate de calcium

La précipitation d'une nouvelle phase solide à partir d'une phase liquide ne peut avoir lieu que si un degré de saturation de la solution est atteint. Ce dernier est un paramètre important qui conditionne tout le processus de cristallisation. Cependant, dans beaucoup de cas, le simple dépassement du produit de solubilité K_s n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt (Ketrane 2010; Teghidet 2012). Si la valeur de sursaturation

$$\beta = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_s} > 1$$

dans ce cas le produit ionique supérieur à K_s , cet écart n'est pas

suffisant pour provoquer l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calcocarbonique ; c'est le phénomène de sursaturation. Une valeur de $\beta > 1$ n'est pas suffisante pour la précipitation de CaCO_3 (L. Legrand et al. 1981; Hort 1994).

Comme dans tout processus de cristallisation, le carbonate de calcium se forme en deux étapes : une étape de germination (nucléation) et une étape de croissance cristalline (Rola 1994).

I.3.2.1. La germination

Un germe est défini comme le premier embryon, d'une taille ne dépassant pas les quelques nanomètres. La germination correspond à la formation d'une phase condensée au sein d'une eau initialement exempte de phase solide de carbonate de calcium.

La germination est, de ce fait, la formation de la première phase solide provenant de l'agglomération d'ions ou molécules dans une solution sursaturée, ayant tendance à croître plutôt que de se dissoudre (Karoui 2010).

Généralement, on distingue deux types de germination : homogène et hétérogène.

- **La germination homogène**

La germination homogène peut se produire au sein de la solution sursaturée si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique créent une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal (Hort 1994; Teghidet 2012).

La germination homogène du carbonate de calcium est observée au sein d'une eau naturelle dont le taux de saturation vis-à-vis de ce composé est supérieur à une valeur de l'ordre de 40 (L. Legrand and Leroy 1994).

- **La germination hétérogène**

La germination est dite hétérogène, si elle s'effectue sur un corps étranger (substrat, solide en suspension, particules étrangères). Plusieurs des cas supposés de germination homogène sont en fait des cas de germination hétérogène (Karoui 2010). Ceci est dans le sens où une contamination par des particules étrangères est très possible.

La germination hétérogène des premiers germes de carbonate de calcium, à l'interface liquide/solide, se produit en général bien avant que la germination homogène ne devienne probable au sein de l'eau. En général, une germination hétérogène est plus facile, donc plus rapide, qu'une germination homogène (Ketrane 2010; Hadfi 2012; Teghidet 2012).

1.3.2.2. La théorie de la croissance cristalline

Les germes stables croissent pour devenir des cristaux dans une solution sursaturée.

La cinétique de croissance d'un cristal et de sa dissolution est traitée également à l'aide de l'exemple du carbonate de calcium.

La croissance cristalline de la calcite comprend les étapes suivantes (Sigg et al. 2000) :

- Le transport des ions ou molécules à la surface du cristal ; la vitesse de transport est proportionnelle au gradient de concentration à l'interface liquide-solide.
- Les réactions de surface (adsorption, déshydratation, nucléation en surface, échange d'ions, etc.) ; lors de ces processus, les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont introduits dans le cristal.
- Le transport des produits de réaction comme H^+ , provenant de HCO_3^- lors de l'introduction de CO_3^{2-} .

D'après (Sigg et al. 2000), la vitesse de croissance cristalline contrôlée par des réactions de surface est généralement dépendante de:

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

Références bibliographiques

- Dickens, B., and Brown, W. E. 1970 Crystal structure of calcium carbonate hexahydrate at about -120.deg. *Inorganic Chemistry*, 9(3), 480-486.
- Hadfi, A. 2012 Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés, Thèse de doctorat Université Ibn Zohr Agadir-Maroc.
- Hort, C. 1994 Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage : influence des solides en contact avec le liquide sur la cinétique de précipitation, Thèse de doctorat INSA de Toulouse, France.
- Kamiya, K., Sakka, S., and Terada, K. 1977 Aragonite formation through precipitation of calcium carbonate monohydrate. *Materials Research Bulletin*, 12(11), 1095-1102.
- Karoui, H. 2010 Etude de la précipitation du carbonate de calcium dans les eaux salines, Thèse de doctorat Centre de Recherche et Technologies des eaux CERTE Tunisie.
- Ketrane, R. 2010 Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition: Effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien, Thèse de doctorat Université de Béjaia, Algérie.
- Khaled, W. 1999 Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien, Thèse de doctorat Université de Sfax, Tunisie.
- Khalil, A. 1994 Méthodologies d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des procédés antitartre, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie Paris VI, France.
- L. Legrand, G. Poirier, and Leroy, P. 1981 Les équilibres carboniques dans les eaux naturelles.
- L. Legrand, and Leroy, P. 1994 Prévention de la corrosion et de l'entartrage dans les réseaux de distribution d'eau, CIFEC; Neuilly.
- Le Duigou, A. 1982 Contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage. Application aux appareils antitartre électriques., Thèse de doctorat L'école Nationale Supérieure d'arts et Métiers Paris, France.
- Ogino, T., Suzuki, T., and Sawada, K. 1987 The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10), 2757-2767.

- Plummer, L. N., and Busenberg, E. 1982 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(6), 1011-1040.
- Rola, M. 1994 Contribution à l'étude des mécanismes de l'entartrage : recherche des conditions d'une germination homogène par ensemencement, Thèse INSA de Toulouse France.
- Sigg, L., Behra, P., and Stumm, W. 2000 *Chimie des milieux aquatiques-chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, DUNOD, Paris.
- Stumm, W., and Morgan, J. J. 1996 *Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in natural Waters*, John Wiley-Sons, New York.
- Teghidet, H. 2012 Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite, Thèse de doctorat Université Bejaia-Algerie.
- Tlili, M. 2002 Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage, Thèse de doctorat Université Paris V France.

Chapitre II

*Les procédés de traitements contre
l'entartrage*

II.1. INTRODUCTION

La formation de dépôt de tartre qui se fixe sur les surfaces en contact avec une eau naturelle, constitue un problème industriel et domestique de grande importance, principalement quand les produits de recouvrement deviennent adhérents.

Le principal constituant des tartres est le carbonate de calcium. C'est en effet son produit de solubilité qui est le premier atteint dans les conditions les plus courantes de formation de dépôts. La genèse du carbonate de calcium en milieu naturel a fait l'objet de très nombreuses études depuis Langelier (Langelier 1936) et Ryznar (Ryznar 1944).

Si un traitement antitartre est nécessaire, alors se pose la question sur le type de procédé à adopter. Les procédés de traitement contre l'entartrage peuvent être choisis selon la composition de l'eau et aussi à l'usage auquel elle est destinée.

II.2. LES TRAITEMENTS CHIMIQUES

Les traitements chimiques sont très couramment employés. Ils agissent soit sur la germination, soit sur la croissance des germes de CaCO_3 .

Pour éviter la germination il faut éviter que le produit $(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$ dépasse le produit de solubilité K_s .

Pour bloquer la germination ou empêcher la croissance du tartre déjà formé, on utilise divers produits antitartre, les « inhibiteurs d'entartrage ».

II.2.1. Vaccination acide

La vaccination acide permet de diminuer la valeur du coefficient de sursaturation β vis-à-vis de l'équilibre calco-carbonique, en jouant principalement sur la baisse du pH et accessoirement sur la baisse du TAC (Titre Alcalimétrique Complet) ; elle consiste simplement à transformer les anions hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone.

Les centrales à fort risque d'entartrage concernant surtout les réseaux de distribution d'eau chaude, il est alors facile de corriger la composition de cette eau par addition d'un acide fort tel que l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou l'acide chlorhydrique (HCl).

L'ajout de l'acide fort HA déplace l'équilibre $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ vers la formation du dioxyde de carbone selon la réaction suivante :



Le dioxyde de carbone produit s'échappe spontanément dans l'atmosphère, limitant ainsi la formation du carbonate de calcium. L'utilisation de l'acide HCl présenterait de nombreux inconvénients par rapport à H₂SO₄ (coût, corrosion).

On peut aussi vacciner au dioxyde de carbone (acide faible), ce qui a pour avantage de ne pas introduire de contre-ions (chlorures, sulfates) en solution. Cette méthode est souvent moins efficace et surtout largement plus coûteuse (Chao 2013).

II.2.2. Adoucissement par précipitation

Les principaux procédés d'adoucissement par précipitation sont les suivants (Desjardins 1997) :

- Procédé par addition de la chaux éteinte Ca(OH)₂ seulement
- Procédé par addition de la chaux éteinte et de la soude caustique
- Procédé par addition d'un excès de la chaux éteinte
- Procédé par addition d'un excès de la chaux éteinte et de la soude caustique.

II.2.2.1. La décarbonatation à la chaux seulement

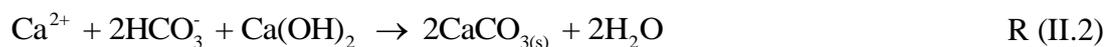
La décarbonatation par addition de chaux seulement, n'élimine que les ions calcium liés aux bicarbonates, n'exerce aucune influence sur la dureté non carbonatée et sur la dureté magnésienne. Pour des raisons économiques et de commodité la chaux est le réactif alcalin le plus utilisé pour introduire des ions OH⁻ (Hadfi 2012). L'équation chimique qui régit la réaction sur laquelle repose ce procédé est la suivante :



II.2.2.2. Procédé par addition de la chaux et de la soude

Pour les eaux particulièrement chargées en dureté permanente (CaSO₄, CaCl₂ ...), il est nécessaire de faire une décarbonatation à la chaux Ca(OH)₂ et adoucissement à la soude caustique qui agit sous forme de carbonate de sodium Na₂CO₃.

Les équations chimiques qui régissent les réactions sur lesquelles repose ce procédé sont les suivantes :





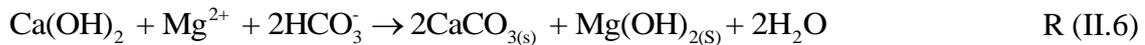
Ce procédé est divisé en deux étapes :

Une première étape, c'est l'étape de décarbonatation à la chaux classique, (réduction de la dureté calcique carbonaté).

Dans la deuxième étape, l'addition de carbonate de sodium Na_2CO_3 réalise une réaction d'échange entre le calcium et le sodium, permet cette étape la réduction de la dureté non carbonatée.

II.2.2.3. Procédé par addition d'un excès de chaux

L'addition d'un excès de chaux permet de réduire la dureté des eaux affectées d'une dureté carbonatée associée à du calcium et à du magnésium, par précipitation de l'hydroxyde de magnésium selon la réaction suivante :



II.2.2.4. Procédé par addition d'un excès de chaux et de soude

Ce procédé de traitement est le plus général, il permet de réduire à la fois la dureté temporaire par addition d'un excès de chaux et la dureté permanente par addition de la soude caustique. On combine, donc ici, les deux procédés présentés précédemment.

II.2.3. Adoucissement par échange d'ions

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

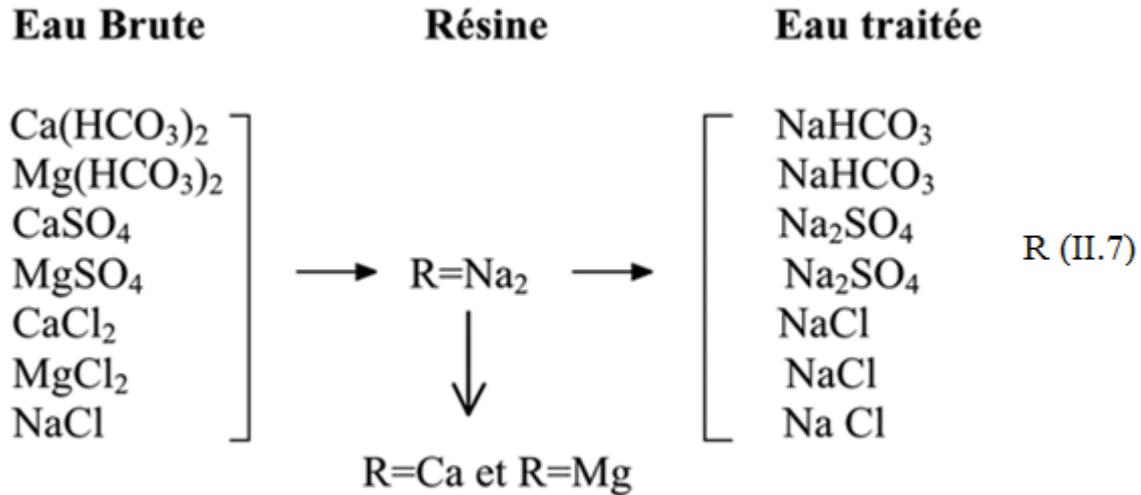
Suivant la « forme » de la terminaison radicalaire, on aura :

- Des « acides forts » : $\text{R-SO}_3\text{H}$ (résine cationique forte)
- Des « acides faibles » : $\text{R-CO}_2\text{H}$ (résine cationique faible)
- Des « bases fortes » : R-OH (résine anionique forte)
- Des « bases faibles » : $\text{R-NH}_3 + \text{OH}$ (résine anionique faible).

Les résines échangeuses d'ions sont très largement utilisées pour déminéraliser les eaux (Maurel 2001).

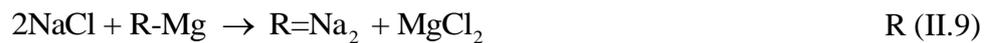
Pour une diminution de la dureté totale de l'eau en utilisant un échangeur « résines » sous forme cationique, préalablement chargée d'ions sodium (Na^+) sous la forme (R-Na) ou (R= Na_2).

L'échange d'ions correspond aux équilibres suivants :



A l'issue de ce procédé, l'eau traitée est chargée en sels de sodium et son titre hydrométrique est pratiquement nul (Khaled 1999).

Lorsque la résine est saturée d'ions calcium et magnésium, la régénération se fait avec une solution concentrée de chlorure de sodium (NaCl) selon les réactions suivantes :



II.2.4. Traitement par complexation (séquestration)

Les ions ayant des propriétés complexantes (par exemple l'EDTA), conduisent en présence du calcium à des complexes très stables.



Ces complexes jouent un rôle dans la prévention de l'entartrage. Ce type de traitement ne peut que rarement être mis en œuvre pour des raisons économiques et des problèmes liés à la toxicité de ces complexants pour l'environnement (Khaled 1999; Hadfi 2012).

II.3. LES TRAITEMENTS PHYSIQUES

On appelle traitement physique tout traitement basé sur une grandeur physique (magnétique, électrostatique, électromagnétique, électrolytique...) sans apport de réactif chimique. Les traitements physiques ne modifient pas de façon appréciable la composition de l'eau (Stark 1997; Audisio et al. 2010). L'avantage de ces procédés est que leur fonctionnement est peu coûteux une fois l'investissement réalisé, et peuvent équiper toutes les installations d'eau (industrielles et domestiques).

II.3.1. Traitement magnétique

Le traitement magnétique antitartre des eaux dures est actuellement utilisé pour empêcher l'accumulation de dépôts sur les parois des systèmes industriels, et dans les équipements domestiques (Fathi et al. 2006; Alimi et al. 2007).

(Barrett and Parsons 1998; Chibowski et al. 2003) ont observé qu'un traitement magnétique appliqué sur une eau dure a diminué la quantité de tartre déposé sur les parois.

(Lundager Madsen 2004) a étudié la cristallisation du carbonate de calcium dans un champ magnétique. L'application du champ magnétique est capable de changer l'orientation du spin du proton et de perturber les phénomènes de déshydratation en empêchant le transfert du proton à une molécule d'eau.

(Gabrielli et al. 2001) ont montré que l'intensité du champ, la composition et la vitesse d'écoulement de l'eau ont un effet significatif sur le taux d'entartrage.

En outre, Alimi et coll (Fathi et al. 2006; Alimi et al. 2007) ont étudié le traitement magnétique sur la précipitation de CaCO_3 , et ont montré que le traitement magnétique augmente la quantité totale de précipité et favorise la nucléation homogène en fonction de traitement de l'eau, augmentation du pH et la vitesse d'écoulement de l'eau.

II.3.2. Traitement électrolytique

Ce traitement consiste à produire un champ électrique entre deux électrodes immergées dans l'eau à traiter.

Dans une étude expérimentale évaluée par diverses techniques, chronoampérométrie, chronoélectrogravimétrie et impédance électrochimique (Khalil et al. 1999) ont constaté que le procédé électrolytique génère des noyaux de CaCO_3 en suspension dans l'eau, ce qui provoque l'entartrage homogène. Ils constatent que le traitement électrolytique antitartre est plus efficace que le traitement magnétique.

II.3.3. Traitement électrostatique

En raison du coût élevé du traitement chimique, il y a plusieurs développements liés aux moins chers et moins dangereux moyens pour traiter des systèmes industriels, appelé traitement électrostatique (Liu et al. 2008).

Ce type de traitement distribue un champ électrique dans un système industriel.

En conséquence de ce champ électrique, le traitement électrostatique de l'eau est appliqué pour éliminer le tartre de carbonate de calcium préexistante et d'empêcher, en outre, le dépôt de carbonate de calcium sur les surfaces des systèmes industriels.

Ce procédé du traitement ne consomme pas beaucoup d'énergie, fournit un traitement continu et sans effets secondaires sur l'environnement.

II.3.4. Traitement électromagnétique

Le traitement électromagnétique consiste à appliquer un champ électromagnétique d'une capacité adéquate. Ce traitement de l'eau favorise la cristallisation exclusivement des sels minéraux présents dans l'eau sous forme d'aragonite. Ce changement de la forme cristalline du calcaire diminue sa force d'accrochage.

II.3.5. L'efficacité de ces traitements physiques

L'efficacité de ce type de traitement est sans doute plus aléatoire que celle des traitements chimiques. Dans l'état actuel des connaissances, on peut définir plusieurs conditions nécessaires à l'efficacité du traitement (Audisio et al. 2010):

1. L'eau doit être traitable.
2. Le traitement doit être appliqué à une eau calcifiante (sursaturation $\beta > 1$).
3. Les germes formés ne doivent pas être inhibés par floculation avec d'autres germes de charges négatives « particules d'argile » ou par la présence de substances organiques.
4. Les germes doivent être suffisamment "gros" pour ne pas être eux-mêmes piégés par des parois isolantes.
5. Dans le réseau et les installations à protéger, la sursaturation de l'eau ne doit pas atteindre des valeurs exagérées.

II.4. LES INHIBITEURS D'ENTARTRAGE

Un inhibiteur de tartre est un produit chimique qui peut retarder ou réduire la formation des cristaux de carbonate de calcium, et sont largement utilisés dans de nombreux domaines. L'addition des inhibiteurs chimiques dans les eaux entartrantes est la méthode la plus efficace pour le contrôle de la cristallisation (MacAdam and Parsons 2004b).

La recherche d'inhibiteurs a commencé à partir du polymère naturel, depuis la fin des années 60 au début des années 70 du dernier siècle (Liu 2011). La recherche des inhibiteurs d'entartrage est motivée par des problèmes industriels, l'efficacité énergétique et les motivations commerciales. En effet l'inhibition de formation de CaCO_3 dans les échangeurs de chaleurs, tours de refroidissement, procédés de dessalement et adoucissement de l'eau constitue un énorme marché, mais aussi une recherche puissante (Kjellin et al. 2001; El Fil et al. 2003; Tijing et al. 2010; Tijing et al. 2011) (Huff 2004, 2006; Cifuentes-Araya et al. 2014; Ben Salah Sayadi et al. 2015).

Les inhibiteurs d'entartrage habituellement utilisés sont dérivés des trois familles chimiques : poly-phosphates, organophosphates et polyélectrolytes. Classiquement, sont considérés comme inhibiteurs d'entartrage les produits inorganiques tels que l'hexamétaphosphate de sodium, poly-phosphate de sodium, le pyrophosphate de sodium ou organiques tels que les esters de phosphate et phosphonates (Hasson et al. 2011).

Les phosphates inorganiques sont très instables en solution aqueuse, et en conséquence, ils s'hydrolysent, ou réagissent avec l'eau.

Les produits organiques du phosphore sont également soumis à l'hydrolyse.

Les poly-phosphates ont été largement remplacés par d'autres polymères [tels que les acides poly-acrylique et poly-malique)] qui sont plus stables à des températures de fonctionnement élevées et plus résistants à la dégradation chimique et biologique.

II.4.1. Les polyphosphonates ou phosphonates organiques

Après les années 1960, la recherche d'inhibiteurs se concentre sur les inhibiteurs de corrosion de l'acide phosphorique organiques et les inhibiteurs de copolymère (Liu 2011).

Les phosphonates organiques caractérisés par un ou plusieurs groupements d'acide phosphorique H_2PO_3 .

L'acide phosphorique organique (phosphonates) comme l'acide hydroxyethylidene 1,1 diphosphonique (HEDP) (Nancollas and Sawada 1982; Garcia et al. 2001), l'acide polyéther polyamino phosphonate de méthylène (PAPEMP) (Gill 1999), Phosphonates

(SECAL) (Ketrane et al. 2009) ont une bonne stabilité chimique, une bonne résistance à la température d'eau élevée, de haute alcalinité et sont difficiles à hydrolyser. Ils ont également d'excellentes performances d'inhibition à la précipitation de CaCO_3 . Jonasson et al (Jonasson et al. 1996) ont montré que les phosphonates sont stables à des températures allant de 25 à 200°C.

II.4. 2. Les polyphosphates inorganiques

Dans les compositions des phosphates inorganiques le phosphore a une structure en association avec quatre atomes d'oxygène occupant les quatre sommets du tétraèdre.

Les poly-phosphates inorganiques ont été utilisés dans le traitements des eaux pendant plusieurs décennies (Lin and Singer 2005).

Des études récentes indiquent que plus de la moitié des installations de traitement de l'eau potable aux États-Unis ont adopté l'utilisation des additifs contenant des phosphates (Casale 2001) et des additifs tels l'orthophosphate, orthophosphate de zinc, le polyphosphate et divers mélanges de phosphate (McNeill and Edwards 2002).

L'inconvénient des poly-phosphates inorganiques dans le traitement des eaux est leur hydrolyse rapide en ions orthophosphates qui sont nocifs pour l'environnement (Khaled 1999; Ketrane 2010).

Le mécanisme proposé pour cette inhibition est l'adsorption de phosphate sur les sites actifs de la surface de la calcite, qui bloque de croissance cristalline (Lin and Singer 2005).

II.4.3. Les polycarboxylates

Les acides polycarboxyliques (PCA) sont des polymères organiques linéaires ou cycliques caractérisés par la présence de nombreux groupements carboxyliques (Verraest et al. 1996; Reddy and Hoch 2001), l'acide poly-acrylique, l'acide poly-maléique, acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic (PBTCA) (Yang et al. 2001). Ils sont obtenus principalement par la polymérisation de l'acide acrylique.

Le mode d'action proposé pour ces inhibiteurs d'entartrage est le suivant (Khaled 1999; Ketrane 2010) :

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

II.4.4. Les inhibiteurs verts et inhibiteurs biodégradables

Il y a plusieurs rapports sur les nouveaux inhibiteurs d'entartrage chimiques et des produits qui sont plus acceptables pour l'environnement par rapport aux inhibiteurs classiques (Demadis et al. 2005; Mavredaki et al. 2007; Akin et al. 2008; Ketsetzi et al. 2008; Belarbi et al. 2014; Chaussemier et al. 2015).

À la fin des années 80 à 90, le développement de la chimie verte a émergé avec le développement de plusieurs inhibiteurs de polymères respectueux de l'environnement. La large diffusion et la sensibilisation à la chimie verte, aux inhibiteurs de corrosion non phosphorés respectueux de l'environnement et biodégradables deviennent la direction principale de la recherche en traitement des eaux industrielles (Liu 2011). Les polymères biodégradables sont dégradés dans des environnements bioactifs par action enzymatique des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les algues (Gross and Kalra 2002). Leurs chaînes de polymère peuvent également être décomposées par des procédés non enzymatiques tels que l'hydrolyse chimique.

La biodégradation convertit ces matières en CO₂, CH₄, eau, biomasse, matière humique, et d'autres substances naturelles. Les polymères biodégradables sont ainsi recyclés naturellement par des processus biologiques (Hasson et al. 2011).

II.4.5. Influence des ions présents dans les eaux naturelles

Il est maintenant admis que les ions majoritaires de l'eau tel que Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, K⁺, Na⁺, Cl⁻..., et les impuretés tel que Fe²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Mn²⁺, Ni²⁺..., qui font partie de l'eau, sont susceptibles de jouer un rôle important aussi bien sur la germination que sur la croissance du carbonate de calcium (Tlili 2002; Ketrane 2010).

II.4.5.1. Effet des ions Mg²⁺

L'ion magnésium est le cation divalent le plus abondant dans les cellules vivantes et le plus présent dans l'eau de mer (Bentov and Erez 2006; Vidolin et al. 2007). L'influence des ions Mg²⁺ sur le phénomène d'entartrage a fait l'objet de plusieurs études (Katz 1973; Mucci and Morse 1983; Compton and Brown 1994; Deslouis et al. 2000; Meldrum and Hyde 2001; Tai and Chien 2002; Chen et al. 2005, 2006; Devos et al. 2009; Ben Amor et al. 2010; Ketrane et al. 2010). Dans ces études ils ont montré que l'ajout de sels de magnésium dans la solution de travail, retardent la précipitation en allongeant le palier de germination et en diminuant la vitesse de précipitation.

(House et al. 1988) montrent que la présence de Mg^{2+} à des rapports $[Mg]/[Ca]$ entre 0.1 et 0.5 provoque une réduction de 50% de la croissance de la calcite.

(Karoui 2010) a étudié l'effet de Mg^{2+} sur la phase de germination du $CaCO_3$ en présence de NaCl et conclu que l'effet du magnésium sur la phase de germination est fortement amplifié par la présence du NaCl.

Pour une concentration suffisante de Mg^{2+} , elle entraîne généralement la précipitation d'aragonite, le type de polymorphe formé dépendait aussi de la vitesse de croissance du minéral, elle-même dépendante de plusieurs autres caractéristiques de la solution de précipitation, telles que les conditions de sursaturation et la concentration en carbonates (Meldrum and Hyde 2001).

En outre (Chen et al. 2006) ont observé que :

- L'ion Mg^{2+} s'adsorbe sur les cristaux déposés.
- Le rapport de Mg^{2+} dans le dépôt formé sur la surface métallique est proportionnel au rapport Mg/Ca dans la solution étudiée.
- Les ions Mg^{2+} accélèrent la transformation du cristal de vaterite vers celui de la calcite, et s'adsorbait sur la surface des vaterite et calcite provoquant ainsi la déformation des cristaux.

Dans les eaux de mer enrichie de Mg^{2+} , le dépôt d'aragonite a été presque totalement inhibée (Barchiche et al. 2003), par contre et à partir des solutions synthétiques équivalentes à l'eau de mer standard (Karoui et al. 2008) ont observé que les ions magnésium ont été insérés dans la structure cristalline de l'aragonite en substituant les ions calcium. (Tai and Chien 2002; Chen et al. 2005, 2006) ont montré que le temps d'induction augmente avec l'augmentation de la concentration des ions Mg^{2+} dans la solution.

L'ion Mg^{2+} en solution aqueuse a tendance à organiser les molécules d'eau autour de lui : il forme aussi avec l'eau un complexe structuré en une sphère d'hydratation interne de 6 molécules d'eau liées par des liens électrostatiques (Gunther 2006).

II.4.5.2. Effet des ions sulfates

Les sulfates sont des anions très répandus dans les eaux naturelles et les eaux de mer. Une forte teneur en ces ions dans les eaux destinées à la consommation peut avoir un effet néfaste sur la santé humaine (Teghidet 2012).

La présence du sulfate agit sur la nature de la phase cristalline du carbonate de calcium précipité. (Tlili et al. 2003a) ont observé que les sulfates favorisent la précipitation de CaCO_3 sous forme de vaterite, et inhibent partiellement la formation de calcite. (Barchiche et al. 2004) ont également montré que les sulfates retardent la déposition de calcaire. (Zidoune 1996) a montré par la méthode d'électrogravimétrie que pour un rapport de $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ca}^{2+}]=1$ on provoque une faible augmentation de la vitesse de précipitation et une germination plus rapide. (Elfil 1999; Khaled 1999) ont également montré que la présence des sulfates a bien freiné la cinétique de précipitation, et a augmenté légèrement le temps de germination. La présence de CaSO_4 affaiblit le tartre de CaCO_3 qui perd sa force et devient moins adhérent, et aussi, la présence de SO_4^{2-} en solution augmente la constante de solubilité de CaCO_3 (Sheikholeslami 2001).

(Karoui et al. 2008) ont utilisé la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et l'analyse par spectroscopie d'émission optique pour étudier l'effet des ions magnésium, calcium et sulfate sur la cinétique de précipitation et la microstructure du carbonate de calcium formé. Ils ont observé que les ions sulfates peuvent être adsorbés sur les surfaces de l'aragonite ou inhibent la substitution du calcium par le magnésium, suivant les concentrations ajoutées.

II.4.5.3. Effet des ions Na^+ , Cl^- et NO_3^-

Tlili a étudié l'influence de NaCl sur la précipitation de CaCO_3 et a montré que (Tlili 2002) :

- Aucun effet sur le temps et le pH de germination, pour des concentrations inférieures à 1g/L. Ce résultat a été obtenu aussi par (Elfil 1999) observant que la salinité due à NaCl de 0.03mol/L n'a aucun effet sur la cristallographie et intervient seulement sur l'augmentation de la force ionique.
- Le temps de germination est multiplié par 3 pour une concentrations de 10mg/L.
- L'apparition de la vaterite pour de faible concentrations de NaCl , et l'aragonite pour de grandes concentrations.

D'autre part, (Tai and Chien 2002) ont observé que la présence de Na^+ dans la solution a peu d'influence sur le temps d'induction. En effet, une solution de CCP de 30°F additionnée de 0.5 ou 1g/L en NaCl donne deux courbes presque confondues (Khaled 1999).

Les ions nitrates (NO_3^-) favorise la précipitation de CaCO_3 , en diminuant le temps de germination (Zidoune 1996).

II.4.5.4. Effet des ions Zn^{2+}

Le zinc est un métal moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec les acides dilués en dégageant de l'hydrogène (Kadouche 2013). Les minerais de zinc les plus répandus dans la nature sont la sphalérite (ZnS) et la smithsonite $\text{Zn}(\text{CO}_3)$. Le zinc fait partie des éléments essentiels pour l'homme, les animaux et les plantes. Il est contenu dans certaines enzymes et il est indispensable pour beaucoup de processus biologiques et biochimiques (Hlavackova 2005). La concentration maximale admissible de zinc dans les eaux potables est de 5mg/L, au-delà de cette limite admissible, le zinc est considéré comme toxique (Barczak et al. 2010).

Le facteur le plus important et le plus influant sur le comportement du zinc dans les sols est le pH. Le Zn^{2+} libre prévaut dans les eaux pour des conditions environnementales de $\text{pH} < 8$ (Zhang and Muhammed 2001). Tandis que à $\text{pH} > 8$ (basique) peut précipiter sous forme smithsonite (ZnCO_3), hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$), ou hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) (Ashley 1996; Stumm and Morgan 1996). Il forme aussi, plusieurs complexes en milieu carbonaté comme ZnHCO_3^- , ZnOH^+ , $\text{ZnCO}_3^{\circ}_{3(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})^{\circ}_{2(\text{aq})}$ et $\text{Zn}(\text{CO}_3)^{2-}_2$ (Stumm and Morgan 1996).

Sur l'aspect environnement, plusieurs études effectuées sur la sorption des métaux bivalents sur la calcite, ont montré que les ions de Zn^{2+} restent sur la surface de la calcite sous forme de complexes. Ces complexes sont incorporés dans la structure de la calcite par des réactions de substitution (Zachara et al. 1988; Zachara et al. 1991; Cheng et al. 1998; Elzinga and Reeder 2002; Elzinga et al. 2006).

L'influence des ions de Zn^{2+} sur la précipitation de CaCO_3 et sur l'entartrage a été déjà étudiée par plusieurs des auteurs :

- (Glasner and Weiss 1980) ont étudié la précipitation de la calcite en présence des ions Zn^{2+} et ont montré que pour des quantités relativement importantes de Zn^{2+}

ajoutées au mélange avec un rapport de $\left(m_{\text{Zn}^{2+}}/m_{\text{CO}_3^{2-}}\right) > 0.04$, la masse totale du précipité de CaCO_3 n'a atteint que le taux de 13.6% de la masse initiale dissoute.

- D'après (Meyer 1984) la concentration de 2.10^{-7} mol/L des ions Zn^{2+} peut réduire le taux de croissance de cristaux de calcite de 80 %.
- (Coetzee et al. 1996; Coetzee et al. 1998) ont également observé que des trace des ions Zn^{2+} peut inhiber sensiblement la vitesse de nucléation de CaCO_3 (augmentation de temps d'induction) et était beaucoup plus efficace en présence des ions de cuivre et de magnésium, tandis que les niveaux de concentration de Mg^{2+} requis est 1000 fois plus grand pour produire des effets similaires à Zn^{2+} .
- (Macadam and Parsons 2004a) ont étudié l'effet de la concentration du fer, cuivre et du zinc sur la précipitation de CaCO_3 , et ont montré que la précipitation de CaCO_3 est sensible à ces ions pour des concentrations de traces. Ils ont trouvé aussi que le zinc est l'inhibiteur le plus efficace : pour une concentration de 5ppm la précipitation a été réduite à 35%. Les mêmes auteurs, dans une autre étude (MacAdam and Parsons 2009) ont étudié l'effet des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} sur la précipitation de CaCO_3 sur une surface chauffée à 42°C et 70°C, et ont trouvé que les ions Zn^{2+} sont efficaces pour inhiber la formation de tartre sur la surface en particulier à 42°C. Pour une concentration de 0.1mg/L et de 5mg/L de Zn^{2+} l'entartrage a été réduit de 43 % et de 74% respectivement. tandis que les ions Cu^{2+} étaient moins efficaces.
- L'analyse aux RX montre que l'effet inhibiteur du zinc est traduit par la formation de carbonates mixtes de calcium et zinc de type $\text{Zn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ (Ghizellaoui et al. 2004; Ghizellaoui et al. 2007).
- (Lisitsin et al. 2005; Yang 2006) ont étudié l'inhibition de l'entartrage des membranes de l'osmose inverse (OR) par des ions Zn^{2+} : une concentration de l'ordre de 2ppm en Zn^{2+} est capable de masquer la précipitation de CaCO_3 et peut protéger les membranes contre l'entartrage pour une eau de dureté moyenne.
- Une étude récente menée par (Liu et al. 2011) a confirmé l'efficacité de l'inhibition d'entartrage par des faibles concentrations de Zn^{2+} et Cu^{2+} , une efficacité d'inhibition de 100% (temps d'induction 70min) pour une concentration de 0.4ppm de Zn^{2+} , et 0.9ppm de Cu^{2+} .

II.4.5.5. Effet des ions Cu^{2+}

Le cuivre est un élément chimique présent dans la nature sous forme sulfurée ou oxydée. C'est un métal qui est beaucoup utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleur, et aussi dans la fabrication des câbles électriques (Kadouche 2013). Le cuivre reste Cu^{2+} jusqu'à $\text{pH}=6$; pour $7 < \text{pH} < 8$ il y a formation de $\text{CuCO}_{3(\text{aq})}$, et pour des $\text{pH}>8$ il y'a formation des hydrocomplexes. Comme le zinc, le cuivre donne des complexes avec les espèces carbonatées (Stumm and Morgan 1996).

De nombreux auteurs ont étudié les propriétés inhibitrices des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} pour le phénomène d'entartrage (précipitation de CaCO_3 , croissance de cristaux, vitesse de nucléation, ...) et trouvent que ces ions métalliques sont des inhibiteurs très efficaces à faible concentration (Wada et al. 1995; Macadam and Parsons 2004a; Ghizellaoui et al. 2007; Wen-jun et al. 2008; MacAdam and Parsons 2009; Zeppenfeld 2010; Liu et al. 2011).

Les analyses effectuées par MEB et IR indiquent que ces ions peuvent affecter la morphologie cristalline du CaCO_3 . En effet, au cours de la formation de carbonate de calcium, les ions de cuivre et zinc prennent part directement dans la réaction chimique (Liu et al. 2011). Les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} peuvent être associés aux ions Ca^{2+} pour former des carbonates mixtes de type $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ ou $\text{Zn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ (Ghizellaoui et al. 2007; Liu 2011).

Une étude basée sur la chimie des complexes (Parsiegla and L. Katz 2000) a montré que l'inhibition de la croissance de calcite par les ions Cu^{2+} n'est pas une simple fonction du $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}}$ dissous ou de $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{libre}}$, mais elle est fortement lié aux complexes de cuivre $\text{CuCO}_{3(\text{aq})}$, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^-$, $\text{Cu}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_3^-$, CuOH^+ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}^\circ$ qui sont impliqués dans l'inhibition de la croissance.

II.4.5.6. Effet des ions Fe^{2+}

L'utilisation de canalisations anciennes non revêtues en acier ou en fonte entraîne l'augmentation de la teneur en fer de l'eau véhiculée.

L'acier noir n'est plus utilisé dans les réseaux récents pour le transport des eaux destinées à la consommation humaine. Cependant sur les réseaux anciens comme sur certaines parties des réseaux modernes, il existe toujours des zones où des métaux ferreux (fontes, aciers, ...) se trouvent au contact de l'eau. La corrosion du fer et de la fonte, entraîne l'enrichissement des eaux en ions Fe^{2+} .

La plupart des auteurs indiquent que les ions Fe^{2+} jouent un rôle important dans l'inhibition d'entartrage (Meyer 1984; Pernot et al. 1998), mais pour certains auteurs, ils favorisent l'entartrage (Bornhauser et al. 2000).

(Meyer 1984) a observé que l'ajout de 10^{-8} mol/L seulement est suffisante à réduire de moitié le taux de croissance du tartre. Ces observations ont été confirmées par (Peters and Stevens 1982; Dromgoole and Walter 1990).

(Wada et al. 1995) a étudié l'influence de 7 différents cations bivalents sur la nucléation, la croissance et la transformation de CaCO_3 polymorphes où il a montré que la présence d'impuretés cationiques du Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , et Co^{2+} dans le milieu réactionnel favorisait la formation de l'aragonite.

II.4.5.7. Effet des ions Mn^{2+}

L'excès de Mn dans l'eau peut causer la cirrhose du foie chez l'homme (Salvarredy Aranguren 2008).

Les ions Mn^{2+} inhibent la croissance de calcite et peut provoquer la formation de l'aragonite (Meyer 1984). Par contre (Pernot et al. 1998) ont observé que le Mn^{2+} ralentit seulement la cinétique de précipitation du carbonate de calcium au cours de la première heure. Cependant, après cette période initiale, le manganèse n'a aucun effet significatif.

II.4.5.8. Effet des ions Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Be^{2+} et Pb^{2+}

(Meyer 1984) A étudié l'effet de 34 additifs différents sur le taux de croissance de calcite. Il a montré dans son étude que les ions d'impuretés inhibent la croissance de calcite et peut provoquer la formation de l'aragonite.

(Wada et al. 1995) ont étudié l'influence des impuretés de 7 cations métalliques bivalents (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) sur la nucléation, la croissance et la transformation des polymorphes de carbonate de calcium. Ils ont trouvé que la présence de ces ions dans le milieu réactionnel favorisent la formation de l'aragonite, alors que les ions Cd^{2+} n'a aucun effet significatif. Ils ont, aussi, expliqué la formation de l'aragonite par deux mécanismes :

- (1) l'inhibition de la croissance de la phase métastable (aragonite) par adsorption des cations.
- (2) la formation de la phase solide instable de la calcite par la transformation de l'aragonite.

II.5. PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA PRÉCIPITATION DU CaCO_3

II.5.1. Influence de la température

L'augmentation de l'entartrage avec la température est due à la diminution de la solubilité du CaCO_3 et CO_2 (Plummer and Busenberg 1982).

Lorsque la température augmente, l'entartrage devient plus rapide (Khalil 1994) Ce résultat est largement observé lors des essais d'entartrage par voie chimique (Technique de dégazage contrôlé LCGE (Ben Amor et al. 2004; Hadfi 2012)) et Technique de précipitation contrôlée rapide PCR (Liu 2011)) et par voie électrochimique (Barchiche et al. 2004; Ketrane et al. 2009; Teghidet 2012).

II.5.2. Influence de la nature de substrat

L'étude de l'influence de la nature de quatre substrats (polychlorure de vinyle PVC, polyamide PA, acier inoxydable et chrome) sur la précipitation de carbonate de calcium dans des solutions calco-carboniques pures (CCP) a montré que (Ben Amor et al. 2004) :

- Pour une solution CCP de faible dureté à 20°F (1°F=10mg/L CaCO_3) à une température de 30°C, le temps de germination obtenu est de 14 minutes pour l'inox, 23 minutes pour le chrome, 45 minutes pour le polychlorure de vinyle (PVC) et 90 minutes pour le polyamide (PA).
- Pour une solution CCP de dureté 40°F le temps de germination est entre 9 et 10 minutes pour les quatre substrats.

Donc on conclut que la nature de substrat n'influe pas sur la cinétique de précipitation pour les eaux dures.

Une étude de précipitation de CaCO_3 sur l'or, le bronze et l'acier inoxydable (Jaouhari et al. 2000) pour une eau douce synthétique et eau de mer a montré que le taux de précipitation du carbonate de calcium augmente dans l'ordre de l'acier inoxydable, le bronze et l'or quelle que soit la composition de l'eau.

II.5.3. Influence du pH interfacial et du potentiel imposé

L'application d'un potentiel adéquat permet d'augmenter le pH au voisinage de l'électrode. (Tlili et al. 2003b) ont étudié l'influence du pH de la solution (pH_{sol}) calco-carbonique pure de 40°F sur le pH interfacial (pH_{int}) d'une électrode de quartz recouverte d'or, et pour un potentiel imposé $E = -1\text{V}/\text{ECS}$, a montré que les pH interfaciaux correspondant aux pH de

solutions 6.04, 6.4, 6.6, 6.9 et 7.2 sont respectivement 6.5, 7.5, 8.5, 8.9 et 9.2. Ce qui implique la sursaturation, et donc la précipitation de CaCO_3 .

L'analyse morphologique menée par (Tlili 2002; Tlili et al. 2003b) montre que le CaCO_3 précipite sous la variété vaterite à plus de 90% pour la solution à $\text{pH}_{\text{sol}} = 6,04$. Plus le pH_{sol} augmente, plus la fraction de calcite devient importante et elle devient majoritaire à $\text{pH}_{\text{sol}} = 7,2$. (Touzain 1996) a étudié la déposition du calcaire sur l'or dans des eaux de mer artificielles observant que les dépôts de calcaire sont formés dans des solutions où les ions magnésium ont été supprimés pour des potentiels compris entre $-0.9\text{V}/\text{ECS}$ à $-1.2\text{V}/\text{ECS}$. Le même auteur a étudié l'influence du potentiel imposé sur le pH interfacial pour des solutions :

[NaCl, NaCl + carbonates, NaCl + carbonates + Ca^{2+} et NaCl + carbonates + Mg^{2+}]. Il a constaté que le pH_{int} augmente avec l'augmentation du potentiel imposé. Ainsi, la déposition de CaCO_3 est légèrement accélérée lorsque le potentiel devient plus cathodique du fait de l'élévation de la sursaturation de CaCO_3 à l'interface métal-solution.

Pour chaque métal ou alliage il existe un potentiel optimal (Le Duigou 1982).

II.5.4. Influence de la vitesse d'agitation

Les conditions hydrodynamiques (écoulement, débit de liquide, l'agitation ou rotation de l'électrode) ont une influence sur la précipitation de CaCO_3 . L'agitation favorise la vitesse des réactions chimiques et électrochimiques, par l'augmentation du transfert de matière, et ainsi elle conduit à l'accélération de la précipitation de CaCO_3 .

L'étude de l'influence du débit sur la cinétique d'entartrage par la méthode électrochimique (électrogravimétrique) a montré que (Khalil 1994) :

- Pour un débit nul la vitesse d'entartrage est très faible.
- Pour un débit de 130ml/min la vitesse d'entartrage augmente de façon importante et l'on atteint alors une masse six fois plus grande.

Les résultats obtenus par (Touzain 1996; Deslouis et al. 1998) par chronoampérométrie à potentiel imposé (0.9 et 1.2V/ECS) sur une électrode en inox ont montré que quel que soit le potentiel appliqué, le même comportement est observé ; plus la vitesse de rotation est élevée, plus la formation de tartre est rapide. Ils ont aussi obtenu, pour des vitesses de rotation inférieures ou égales à 360tr/min les courbes chronoampérométriques sont différentes pour chaque vitesse, par contre pour les vitesses supérieures à 360tr/min les courbes sont presque identiques.

Par la même méthode, dans des solutions calco-carboniques pures et pour une vitesse, de l'électrode tournante d'or, comprise entre 400 et 1500Tr/min ([Ketrane 2010](#)) ont montré que le temps d'entartrage diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode par un loi polynomiale de 2^{ème} ordre.

Références bibliographiques

- Akın, B., Öner, M., Bayram, Y., and Demadis, K. D. 2008 Effects of Carboxylate-Modified, “Green” Inulin Biopolymers on the Crystal Growth of Calcium Oxalate. *Crystal Growth & Design*, 8(6), 1997-2005.
- Alimi, F., Tlili, M., Ben Amor, M., Gabrielli, C., and Maurin, G. 2007 Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation. *Desalination*, 206(1–3), 163-168.
- Ashley, J. T. F. 1996 Adsorption of Cu(II) and Zn(II) by estuarine, riverine and terrestrial humic acids. *Chemosphere*, 33(11), 2175-2187.
- Audisio, S., Béranger, G. r., Derrien, F. o., Moran, F., and Tache, G. 2010 *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.
- Barchiche, C., Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., Refait, P., Touzain, S., and Tribollet, B. 2003 Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3—Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II). *Electrochimica Acta*, 48(12), 1645-1654.
- Barchiche, C., Deslouis, C., Gil, O., Refait, P., and Tribollet, B. 2004 Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature. *Electrochimica Acta*, 49(17–18), 2833-2839.
- Barczak, M., Skwarek, E., Janusz, W., Dąbrowski, A., and Pikus, S. 2010 Functionalized SBA-15 organosilicas as sorbents of zinc(II) ions. *Applied Surface Science*, 256(17), 5370-5375.
- Barrett, R. A., and Parsons, S. A. 1998 The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation. *Water Research*, 32(3), 609-612.
- Belarbi, Z., Gamby, J., Makhlofi, L., Sotta, B., and Tribollet, B. 2014 Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea*. *Journal of Crystal Growth*, 386, 208-214.
- Ben Amor, M., Zgolli, D., Tlili, M. M., and Manzola, A. S. 2004 Desalination Strategies in South Mediterranean Countries Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation. *Desalination*, 166, 79-84.

- Ben Amor, Y., Bousselmi, L., Tribollet, B., and Triki, E. 2010 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(16), 4820-4826.
- Ben Salah Sayadi, I., Sstat, P., and Tlili, M. M. 2015 Assess of physical antiscaling treatments on conventional electro dialysis pilot unit during brackish water desalination. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 88, 47-57.
- Bentov, S., and Erez, J. 2006 Impact of biomineralization processes on the Mg content of foraminiferal shells: A biological perspective. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(1), n/a-n/a.
- Bornhauser, F., Revault, E., Baron, J., Ledion, and J. 2000 Influence des ions Fe[2+] sur le pouvoir entartrant de l'eau. *Journal européen d'hydrologie*, 31(2).
- Casale, R. J. 2001 Improving chemical handling procedures can help reduce associated treatment problems. *American Water Works Association* 93(9), 95-106.
- Chao, Y. 2013 Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible, Thèse de doctorat, L'université Pierre et Marie Curie.
- Chaussemier, M., Pourmohtasham, E., Gelus, D., Pécou, N., Perrot, H., Lédion, J., Cheap-Charpentier, H., and Horner, O. 2015 State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article. *Desalination*, 356, 47-55.
- Chen, T., Neville, A., and Yuan, M. 2005 Assessing the effect of Mg²⁺ on scale formation—bulk precipitation and surface deposition. *Journal of Crystal Growth*, 275(1–2), e1341-e1347.
- Chen, T., Neville, A., and Yuan, M. 2006 Influence of Mg²⁺ on CaCO₃ formation—bulk precipitation and surface deposition. *Chemical Engineering Science*, 61(16), 5318-5327.
- Cheng, L., Sturchio, N. C., Woicik, J. C., Kemner, K. M., Lyman, P. F., and Bedzyk, M. J. 1998 High-resolution structural study of zinc ion incorporation at the calcite cleavage surface. *Surface Science*, 415(1–2), L976-L982.
- Chibowski, E., Hołysz, L., and Szczeń, A. 2003 Adhesion of in situ precipitated calcium carbonate in the presence and absence of magnetic field in quiescent conditions on different solid surfaces. *Water Research*, 37(19), 4685-4692.

- Cifuentes-Araya, N., Astudillo-Castro, C., and Bazinet, L. 2014 Mechanisms of mineral membrane fouling growth modulated by pulsed modes of current during electro dialysis: Evidences of water splitting implications in the appearance of the amorphous phases of magnesium hydroxide and calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 426, 221-234.
- Coetzee, P., Yacoby, M., and Howell, S. 1996 The role of zinc in magnetic and other physical water treatment methods for the prevention of scale. *Water SA*, 22, 319-326.
- Coetzee, P., Yacoby, M., Howell, S., and Mubenga, S. 1998 Scale reduction and scale modification effects induced by Zn and other metal species in physical water treatment. *Water SA*, 24, 77-84.
- Compton, R. G., and Brown, C. A. 1994 The Inhibition of Calcite Dissolution/Precipitation: Mg²⁺ Cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165(2), 445-449.
- Demadis, K. D., Neofotistou, E., Mavredaki, E., Tsiknakis, M., Sarigiannidou, E.-M., and Katarachia, S. D. 2005 Inorganic foulants in membrane systems: chemical control strategies and the contribution of “green chemistry”. *Desalination*, 179(1–3), 281-295.
- Desjardins, R. 1997 *Le traitement des eaux*, Ecole polytechnique de Montréal, Canada
- Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., Maillot, V., Touzain, S., and Tribollet, B. 2000 Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of Mg(OH)₂ without CaCO₃. *Electrochimica Acta*, 45(11), 1837-1845.
- Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., Rius, G., Touzain, S., and Tribollet, B. 1998 Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques—I. Deposit of CaCO₃ without Mg(OH)₂. *Electrochimica Acta*, 43(12–13), 1891-1901.
- Devos, O., Jakab, S., Gabrielli, C., Joiret, S., Tribollet, B., and Picart, S. 2009 Nucleation-growth process of scale electrodeposition – influence of the magnesium ions. *Journal of Crystal Growth*, 311(18), 4334-4342.

- Dromgoole, E. L., and Walter, L. M. 1990 Iron and manganese incorporation into calcite: Effects of growth kinetics, temperature and solution chemistry. *Chemical Geology*, 81(4), 311-336.
- El Fil, H., Manzola, A. S., and Ben amor, M. 2003 Decarbonation of geothermal waters by seeding with aragonite crystals coupled with air bubbling. *Applied Geochemistry*, 18(8), 1137-1148.
- Elfil, H. 1999 Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud tunisien : étude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrages, Thèse de doctorat, INSA de Toulouse.
- Elzinga, E. J., and Reeder, R. J. 2002 X-ray absorption spectroscopy study of Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(22), 3943-3954.
- Elzinga, E. J., Rouff, A. A., and Reeder, R. J. 2006 The long-term fate of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Pb^{2+} adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(11), 2715-2725.
- Fathi, A., Mohamed, T., Claude, G., Maurin, G., and Mohamed, B. A. 2006 Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate. *Water Research*, 40(10), 1941-1950.
- Gabrielli, C., Jaouhari, R., Maurin, G., and Keddam, M. 2001 Magnetic water treatment for scale prevention. *Water Research*, 35(13), 3249-3259.
- Garcia, C., Courbin, G., Ropital, F., and Fiaud, C. 2001 Study of the scale inhibition by HEDP in a channel flow cell using a quartz crystal microbalance. *Electrochimica Acta*, 46(7), 973-985.
- Ghizellaoui, S., Euvrard, M., Ledion, J., and Chibani, A. 2007 Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes. *Desalination*, 206(1), 185-197.
- Ghizellaoui, S., Lédion, J., Ghizellaoui, S., and Chibani, A. 2004 Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré. *Desalination*, 166(0), 315-327.
- Gill, J. S. 1999 A novel inhibitor for scale control in water desalination. *Desalination*, 124(1-3), 43-50.

- Glasner, A., and Weiss, D. 1980 The crystallization of calcite from aqueous solutions and the role of zinc and magnesium ions—I. Precipitation of calcite in the presence of Zn^{2+} ions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 42(5), 655-663.
- Gross, R. A., and Kalra, B. 2002 Biodegradable polymers for the environment. *Science*, 297(5582), 803-7.
- Gunther, T. 2006 Concentration, compartmentation and metabolic function of intracellular free Mg^{2+} . *Magnes Res*, 19(4), 225-36.
- Hadfi, A. 2012 Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés, Thèse de doctorat Université Ibn Zohr Agadir-Maroc.
- Hasson, D., Shemer, H., and Sher, A. 2011 State of the Art of Friendly “Green” Scale Control Inhibitors: A Review Article. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(12), 7601-7607.
- Hlavackova, P. 2005 Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies, ISAL France.
- House, W. A., Howson, M. R., and Pethybridge, A. D. 1988 Crystallisation kinetics of calcite in the presence of magnesium ions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 84(8), 2723-2734.
- Huff, G. F. 2004 Use of simulated evaporation to assess the potential for scale formation during reverse osmosis desalination. *Desalination*, 160(3), 285-292.
- Huff, G. F. 2006 Aquifer composition and the tendency toward scale-deposit formation during reverse osmosis desalination — examples from saline ground water in New Mexico, USA. *Desalination*, 190(1-3), 235-242.
- Jaouhari, R., Buenbachir, A., Guenbour, A., Gabrielli, C., Garcia-Jareno, J., and Maurin, G. 2000 *Influence of water composition and substrate on electrochemical scaling*, Electrochemical Society, Pennington, NJ, ETATS-UNIS.
- Jonasson, R. G., Rispler, K., Wiwchar, B., and Gunter, W. D. 1996 Effect of phosphonate inhibitors on calcite nucleation kinetics as a function of temperature using light scattering in an autoclave. *Chemical Geology*, 132(1-4), 215-225.
- Kadouche, S. 2013 Utilisation des biomateriaux dans le traitement des eaux, Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie.

- Karoui, la, Korchef, Atef, Tlili, M. M., Mosrati, Henda, Gil, Otavio, Mosrati, Ridha, and Amor, M. B. 2008 *Effects of Mg²⁺, Ca²⁺ and SO₄²⁻ ions on the precipitation kinetics and microstructure of aragonite*, Lavoisier, Cachan, FRANCE.
- Karoui, H. 2010 Etude de la précipitation du carbonate de calcium dans les eaux salines, Thèse de doctorat Centre de Recherche et Technologies des eaux CERTE Tunisie.
- Katz, A. 1973 The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25–90°C and one atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(6), 1563-1586.
- Ketrane, R. 2010 Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition: Effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien, Thèse de doctorat Université de Béjaia, Algérie.
- Ketrane, R., Leleyter, L., Baraud, F., Jeannin, M., Gil, O., and Saidani, B. 2010 Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation. *Desalination*, 262(1–3), 21-30.
- Ketrane, R., Saidani, B., Gil, O., Leleyter, L., and Baraud, F. 2009 Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. *Desalination*, 249(3), 1397-1404.
- Ketsetzi, A., Stathoulopoulou, A., and Demadis, K. D. 2008 European Desalination Society and Center for Research and Technology Hellas (CERTH), Sani Resort 22–25 April 2007, Halkidiki, Greece Being “green” in chemical water treatment technologies: issues, challenges and developments. *Desalination*, 223(1), 487-493.
- Khaled, W. 1999 Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien, Thèse de doctorat Université de Sfax, Tunisie.
- Khalil, A. 1994 Méthodologies d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des procédés antitartre, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie Paris VI, France.
- Khalil, A., Rosset, R., Gabrielli, C., Keddami, M., and Perrot, H. 1999 Characterization of the efficiency of antiscalant treatments of water. Part II: Physical processes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29(3), 339-346.
- Kjellin, P., Holmberg, K., and Nydén, M. 2001 A new method for the study of calcium carbonate growth on steel surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 194(1–3), 49-55.

- Langelier, W. F. 1936 THE ANALYTICAL CONTROL OF ANTI-CORROSION WATER TREATMENT. *Journal (American Water Works Association)*, 28(10), 1500-1521.
- Le Duigou, A. 1982 Contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage. Application aux appareils antitartre électriques., Thèse de doctorat L'école Nationale Supérieure d'arts et Métiers Paris, France.
- Lin, Y.-P., and Singer, P. C. 2005 Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. *Water Research*, 39(19), 4835-4843.
- Lisitsin, D., Yang, Q., Hasson, D., and Semiat, R. 2005 Inhibition of CaCO₃ scaling on RO membranes by trace amounts of zinc ions. *Desalination*, 183(1–3), 289-300.
- Liu, D. 2011 Research on Performance Evaluation and Anti-Scaling Mechanism of Green Scale inhibitors by Static and Dynamic Methods, Thèse de doctorat, L'école Nationale Supérieure d'arte et Méters Spécialité "Mecanique Materiaux" (PIMM), Paris Tech. France.
- Liu, D., Hui, F., Ledion, J., and Li, F. 2011 Effectiveness of copper and zinc ions in preventing scaling of drinking water. *Environmental Technology*, 32(6), 609-616.
- Liu, W. J., Hui, F., Lédion, J., and Wu, X. W. 2008 Inhibition of Scaling of Water by the Electrostatic Treatment. *Water Resources Management*, 23(7), 1291-1300.
- Lundager Madsen, H. E. 2004 Crystallization of calcium carbonate in magnetic field in ordinary and heavy water. *Journal of Crystal Growth*, 267(1–2), 251-255.
- Macadam, J., and Parsons, S. 2004a Calcium carbonate scale control, effect of material and inhibitors. *Water Science & Technology*, 49(2), 153-159.
- MacAdam, J., and Parsons, S. 2004b Calcium carbonate scale formation and control. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology*, 3(2), 159-169.
- MacAdam, J., and Parsons, S. A. 2009 The Effect of Metal Ions on Calcium Carbonate Precipitation and Scale Formation. *Sustainability in Energy and Buildings*, Springer, 137-146.
- Maurel, A. 2001 *Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres*, Londres-Paris-New York.
- Mavredaki, E., Stathouloupoulou, A., Neofotistou, E., and Demadis, K. D. 2007 Environmentally benign chemical additives in the treatment and chemical cleaning of process water systems: Implications for green chemical technology. *Desalination*, 210(1–3), 257-265.

- McNeill, L. S., and Edwards, M. 2002 Phosphate inhibitor use at US utilities. *Journal (American Water Works Association)*, 94(7), 57-63.
- Meldrum, F. C., and Hyde, S. T. 2001 Morphological influence of magnesium and organic additives on the precipitation of calcite. *Journal of Crystal Growth*, 231(4), 544-558.
- Meyer, H. J. 1984 The influence of impurities on the growth rate of calcite. *Journal of Crystal Growth*, 66(3), 639-646.
- Mucci, A., and Morse, J. W. 1983 The incorporation of Mg²⁺ and Sr²⁺ into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(2), 217-233.
- Nancollas, G. H., and Sawada, K. 1982 Formation of Scales of Calcium Carbonate Polymorphs: The Influence of Magnesium Ion and Inhibitors. *Journal of Petroleum Technology*.
- Parsiegla, K. I., and L. Katz, J. 2000 Calcite growth inhibition by copper(II): II. Effect of solution composition. *Journal of Crystal Growth*, 213(3-4), 368-380.
- Pernot, B., Euvrard, M., and Simon, P. 1998 Effects of iron and manganese on the scaling potentiality of water. *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, 47(1), 21-29.
- Peters, R., and Stevens, J. 1982 Effect of iron as a trace impurity on the water softening process. *AIChE Symposium Series*, 78(215), 46-67.
- Plummer, L. N., and Busenberg, E. 1982 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(6), 1011-1040.
- Reddy, M. M., and Hoch, A. R. 2001 Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235(2), 365-370.
- Ryznar, J. W. 1944 A new index for determining amount of calcium carbonate scale formed by water. *J. Am. Water Work Assoc*, 36, 472-486.
- Salvarredy Aranguren, M. M. 2008 Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique, Université Paul Sabatier - Toulouse III.

- Stark, V. 1997 Méthodes de mesures permettant de caractériser l'effet de traitements physiques antitartre, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse
- Stumm, W., and Morgan, J. J. 1996 *Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in natural Waters*, John Wiley-Sons, New York.
- Tai, C. Y., and Chien, W.-C. 2002 Effects of operating variables on the induction period of CaCl₂-Na₂CO₃ system. *Journal of Crystal Growth*, 237-239, Part 3, 2142-2147.
- Teghidet, H. 2012 Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite, Thèse de doctorat Université Bejaia-Algerie.
- Tijing, L. D., Kim, H. Y., Lee, D. H., Kim, C. S., and Cho, Y. I. 2010 Physical water treatment using RF electric fields for the mitigation of CaCO₃ fouling in cooling water. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(7-8), 1426-1437.
- Tijing, L. D., Yu, M. H., Kim, C. H., Amarjargal, A., Lee, Y. C., Lee, D. H., Kim, D. W., and Kim, C. S. 2011 Mitigation of scaling in heat exchangers by physical water treatment using zinc and tourmaline. *Applied Thermal Engineering*, 31(11-12), 2025-2031.
- Tlili, M. 2002 Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage, Thèse de doctorat Université Paris V France.
- Tlili, M. M., Amor, M. B., Gabrielli, C., Joiret, S., Maurin, G., and Rousseau, P. 2003a Study of Electrochemical Deposition of CaCO₃ by In Situ Raman Spectroscopy : II. Influence of the Solution Composition. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(7), C485-C493.
- Tlili, M. M., M. Benamor, C. Gabrielli, H. Perrot, and Tribollet, a. B. 2003b Influence of the Interfacial pH on Electrochemical CaCO₃ Precipitation. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(11), 765-771.
- Touzain, S. 1996 Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens formés en présence d'écoulements. Application à la protection cathodique en milieu marin, Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle, France
- Verraest, D. L., Peters, J. A., Bekkum, H., and Rosmalen, G. M. 1996 Carboxymethyl inulin: A new inhibitor for calcium carbonate precipitation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(1), 55-62.

- Vidolin, Denilton, Santos-Gouvea, A., I., Freire, and A., C. 2007 *Differences in ion regulation in the sea urchins Lytechinus variegatus and Arbacia lixula (Echinodermata: Echinoidea)*, Cambridge University Press, Cambridge, ROYAUME-UNI.
- Wada, N., Yamashita, K., and Umegaki, T. 1995 Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion. *Journal of Crystal Growth*, 148(3), 297-304.
- Wen-jun, L., Hui, F., Lédion, J., and Xing-wu, W. 2008 The influence of metal ion on the scaling in the mineral water tests. *Ionics*, 14(5), 449-454.
- Yang, Q. 2006 Inhibition of CaCO₃ Scaling in Reverse Osmosis System by Zinc Ion. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14(2), 178-183.
- Yang, Q., Liu, Y., Gu, A., Ding, J., and Shen, Z. 2001 Investigation of Calcium Carbonate Scaling Inhibition and Scale Morphology by AFM. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240(2), 608-621.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E., and Resch, C. T. 1991 Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6), 1549-1562.
- Zachara, J. M., Kittrick, J. A., and Harsh, J. B. 1988 The mechanism of Zn²⁺ adsorption on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(9), 2281-2291.
- Zeppenfeld, K. 2010 Prevention of CaCO₃ scale formation by trace amounts of copper (II) in comparison to zinc (II). *Desalination*, 252(1-3), 60-65.
- Zhang, Y., and Muhammed, M. 2001 Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions: VI. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Zn²⁺ at 298.15 K. *Hydrometallurgy*, 60(3), 215-236.
- Zidoune, M. 1996 Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques, Thèse de doctorat, université Paris VI, France.

Chapitre III

*Les méthodes d'étude des équilibres calco-
carboniques et pouvoir d'entartrage*

III.1. LES MÉTHODES D'ÉVALUATION DU POUVOIR ENTARTRAGE DES EAUX

L'entartrage est un phénomène complexe qui se manifeste à long terme dans les conduites des installations domestiques, industrielles et agricoles. Les grandeurs thermodynamiques ne permettent pas de prévoir la vitesse de formation du tartre. Différentes méthodes ont été élaborées pour évaluer la vitesse et le pouvoir entartrant d'une eau.

Ces méthodes peuvent être classées en deux grandes familles :

III.1.1. Méthodes d'évaluation du risque d'entartrage

Depuis plus d'un demi-siècle, différentes méthodes graphiques ont été utilisées afin de représenter le comportement thermodynamique des eaux. Au cours de leur transport dans les réseaux, ces eaux en contact avec des matériaux divers : fonte, acier, revêtements en mortier de ciment, revêtements organiques, béton armé, acier galvanisé, cuivre, laiton, acier inoxydable, matières plastiques (L. Legrand and Leroy 1994).

De nombreux auteurs ont développé leurs méthodes : Tillmans, Kanko, Hoover, Frankin et Maréquaux, Pourbaix, Hallopeau et Dubin, Legrand – Poirier et Leroy sont parmi les plus connus. L'objectif est toujours le même : Définir un plan de représentation avec des axes liés à un paramètre (pH) ou à une somme de paramètres (TAC/Carbone total) et sur ce plan, tracer le point représentatif des eaux (à l'équilibre calco-carbonique) : ce point dit courbe d'équilibre, délimite le plan en deux parties, les eaux agressives ou entartrantes. Le grand nombre de méthodes graphiques publiées montre l'intérêt permanent pour l'équilibre calco-carbonique, il s'est avéré, ensuite, que certaines des premières méthodes graphiques étaient imparfaites.

La méthode de Legrand-Poirier est utilisée actuellement en France. On procède au calcul informatique des conditions d'équilibre calco-carbonique, et les représentations graphiques sont utilisées pour visualiser les évolutions de l'eau sous l'effet des traitements.

Les indices de saturation ou de stabilité telles que : LSI de Langelier, RSI de Ryznar, S&DSI de Stiff-Davis, PSI de Puckorius, L&SI de Larson-Skold et O&TI de Oddo-Tomson, renseignent sur la quantité de CaCO_3 qui peut être précipitée ou dissoute CCPP.

Les méthodes les plus utilisées sont celles de présentées par Legrand-Poirier et Hallopeau-Dubin. D'autres, plus anciennes sont moins utilisées.

III.1.1.1. Méthode graphique de LEGRAND-POIRIER-LEROY

Pour protéger les parois métalliques contre la corrosion et aussi éviter l'entartrage des réseaux, Legrand-Poirier-Leroy ont proposé une méthode pour définir l'état d'une eau à partir de la position du point représentatif de cette eau par rapport à une courbe dite courbe d'équilibre calco-carbonique. Le graphique porte en abscisse la concentration en Ca^{2+} et en ordonnée la concentration en CO_2 total ou carbone minéral total (CMT) qui est la somme des concentrations des espèces carbonatées (CO_2 libre, hydrogénocarbonate HCO_3^- et carbonate CO_3^{2-}) (L. Legrand et al. 1981; L. Legrand and Leroy 1994; Rodier. J et al. 2009). La méthode a l'avantage d'être applicable à la plupart des types d'eaux douces et elle prévoit les caractéristiques d'une eau après divers traitements de mise à l'équilibre (Hadfi 2012). En 1981 Legrand-Poirier-Leroy ont publié un ouvrage qui comportait des listings de programmes adaptés à des calculettes et un logiciel en basic. Ils sont les premiers à distinguer les éléments fondamentaux et les éléments caractéristiques.

- **Les éléments fondamentaux et les éléments caractéristiques**

Les éléments fondamentaux sont les éléments qui apparaissent dans les équilibres carboniques, l'équilibre de dissociation de l'eau, l'équilibre de l'eau avec le carbonate de calcium et l'équilibre de l'eau avec le dioxyde de carbone atmosphérique, sont donc les suivants : CO_2 (libre), HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_3O^+ , OH^- et Ca^{2+} . Les éléments caractéristiques sont les éléments ioniques qui n'appartiennent pas à la catégorie des éléments fondamentaux et n'apparaissent pas dans aucun des équilibres précédents, sont donc les suivants : Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- et NO_3^- (L. Legrand et al. 1981; L. Legrand and Leroy 1994).

- **Représentation graphique**

On considère les eaux de même température et qui possèdent la même concentration en éléments caractéristiques. Ces eaux ne diffèrent donc les unes des autres que par leur concentration en éléments fondamentaux, c'est à dire ceux qui apparaissent directement dans l'écriture de l'équilibre calco carbonique. La représentation graphique de ces eaux se fait dans un espace à deux dimensions matérialisé par :

- En ordonnée, Carbone minéral total (CMT) qui est la concentration total en espèces carboniques.

$$\text{CMT} = [\text{CO}_2]_{\text{Total}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Eq (III.1)}$$

- En abscisse, la concentration en ion calcium [Ca^{2+}].

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

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] + \text{P} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + \text{N} \quad \text{Eq (III.2)}$$

Dans cette relation on définit :

$$\text{P} = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] \quad \text{Eq (III.3)}$$

$$\text{N} = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] \quad \text{Eq (III.4)}$$

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

$$\text{CMT} = 0 \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

La relation de neutralité électrique devient alors :

$$2[\text{Ca}^{2+}] + \text{P} = \text{N} \quad \text{Eq (III.5)}$$

Soit :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{\text{N} - \text{P}}{2} \quad \text{Eq (III.6)}$$

On pose

$$\lambda = \frac{\text{N} - \text{P}}{2} \quad \text{Eq (III.7)}$$

Il résulte de ce qui précède que des eaux qui présentent la même concentration en chacun des éléments caractéristiques possèdent la même valeur de λ .

En appliquant à l'équation (III.2) on obtient :

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

Toutes les eaux naturelles satisfont à l'équation (III.8).

Considérons les eaux ayant une même concentration en éléments caractéristiques et la même température.

- ***Cas de λ positif, l'eau est acide***

Si on considère une eau ne contenant ni CMT ni Ca^{2+} et contenant que les des éléments caractéristiques, on peut atteindre la neutralité $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$.

L'eau est alors représentée par le point S d'abscisse λ .

On peut montrer que la droite passant par S et de pente 2 a des propriétés singulières. Avec la verticale passant par S, elle délimite trois régions figure (III.1a).

Région I : Elle est située à gauche de la demi-droite SY parallèle à l'axe des ordonnées.

Les eaux dont les points figuratifs appartiennent à cette région sont caractérisées ainsi :

Le CMT est uniquement constitué de H_2CO_3 , les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} étant en concentrations négligeables ($\text{CMT} = [\text{H}_2\text{CO}_3]$).

Les ions H^+ sont présents en concentration non négligeable, contrairement aux ions OH^- ; ($[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$).

Ces eaux ont un TA et un TAC nuls.

Région II : Elle est située entre la demi-droite SY parallèle à l'axe des ordonnées et la demi-droite SX de la pente 2.

Les eaux dont les points figuratifs appartiennent à cette région sont caractérisées ainsi :

Le CMT constitué de H_2CO_3 et des ions HCO_3^- , les ions CO_3^{2-} étant en concentration négligeable ($\text{CMT} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$).

Les ions H^+ et OH^- sont en concentration négligeables.

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

Région III : Elle est située à la droite de la demi-droite SX de pente 2.

Les eaux dont les points figuratifs appartiennent à cette région sont caractérisées ainsi :

Le CMT est constitué des ions CO_3^{2-} et éventuellement des ions HCO_3^- .

Les ions OH^- sont susceptibles d'être présents en concentration non négligeable ($[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$).

Ces eaux ont un TA et un TAC non nuls.

- **Cas de λ négatif, l'eau est basique**

La concentration des ions calcium ne peut évidemment pas être négative. Il est toutefois possible de représenter, sur la figure (III.1.b), le point S d'abscisse λ ainsi que les régions II et III qui correspondent aux régions II et III de la figure (III.1.a).

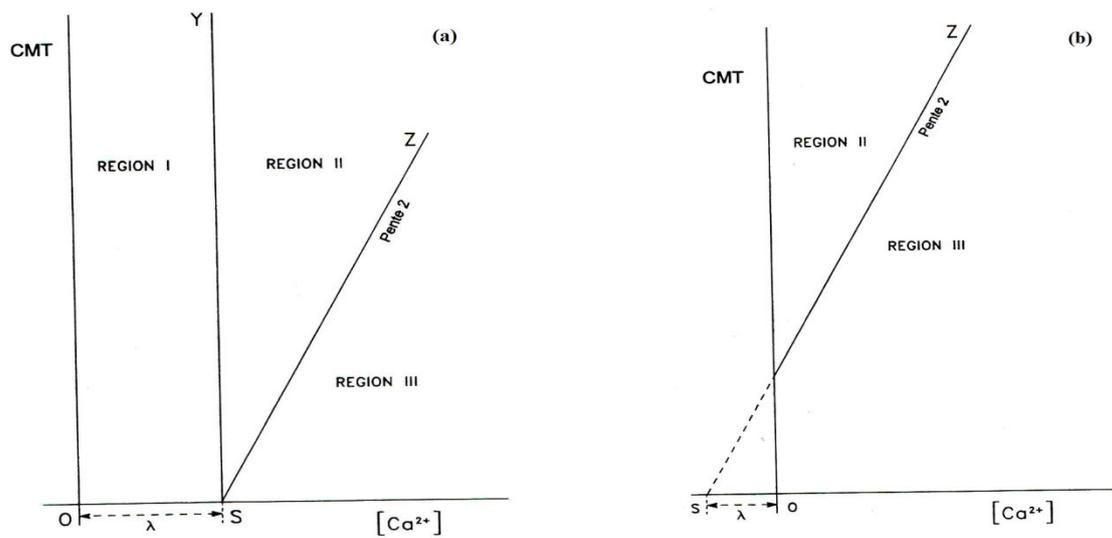


Figure III.1. Principe de la représentation de Legrand-Poirier-Leroy ;
(a : $\lambda > 0$) et (b : $\lambda < 0$).

• **Forme de la courbe d'équilibre**

L'allure générale de la courbe calco-carbonique est donnée sur la figure (III.2.a) et (III.2.b) pour les deux cas de λ , positif et négatif respectivement.

Quel que soit le signe de λ , la courbe d'équilibre C comprend une branche ascendante et une branche descendante qui se raccordent en P sur la demi-droite SZ de pente 1 (L. Legrand et al. 1981; Khalil 1994).

La branche ascendante se développe dans les régions II et III, la branche descendante se développe dans la région III, principalement au voisinage de l'axe des abscisses.

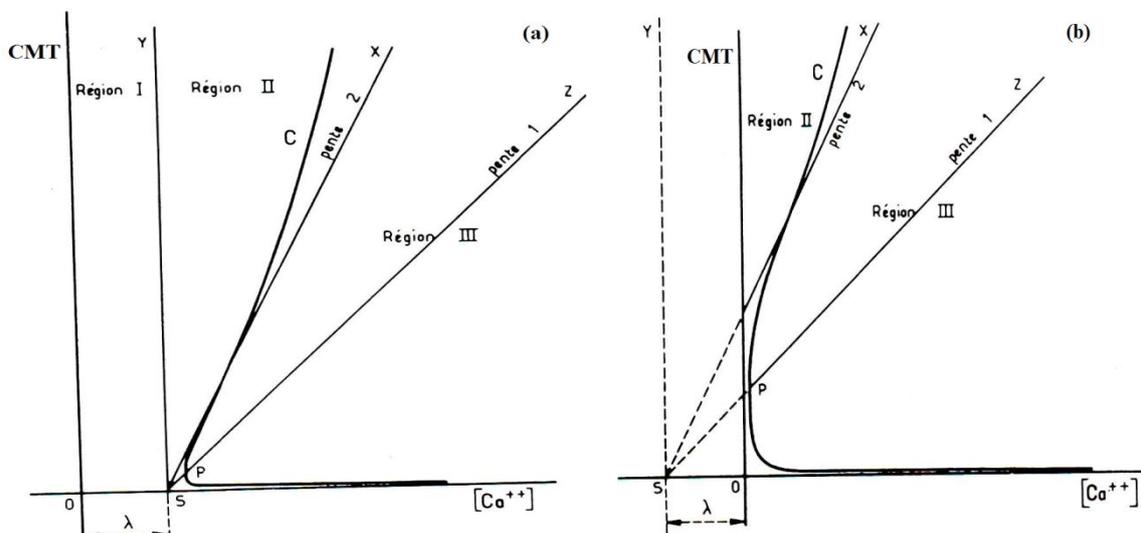


Figure III.2. L'allure générale de la courbe calco-carbonique, (a : $\lambda > 0$) et (b : $\lambda < 0$).

• Domaines des eaux agressives et des eaux calcifiantes

On considère une eau dont le point figuratif M_0 est situé sur l'axe des ordonnées figure (III.3). Pour une telle eau le produit $(Ca^{2+})(CO_3^{2-})$ est évidemment nul.

On ajoute à cette eau une certaine quantité de chaux. Après cette addition, l'eau est figurée sur la demi-droite, issue de M_0 , parallèle à l'axe des abscisses.

Plus la quantité de chaux ajoutée est importante, plus le produit $(Ca^{2+})(CO_3^{2-})$ est élevé.

1. Pour une quantité de chaux introduite plus faible, le produit $(Ca^{2+})(CO_3^{2-}) < K_s$. L'eau est dite agressive et est alors figurée au point M_1 .
2. Pour une quantité de chaux introduite plus importante, le produit $(Ca^{2+})(CO_3^{2-}) > K_s$. L'eau est dite calcifiante et est alors figurée au point M_2 .
3. Pour une certaine quantité de chaux introduite, le produit $(Ca^{2+})(CO_3^{2-}) = K_s$. L'eau est dite en équilibre, est alors figurée au point M_e .

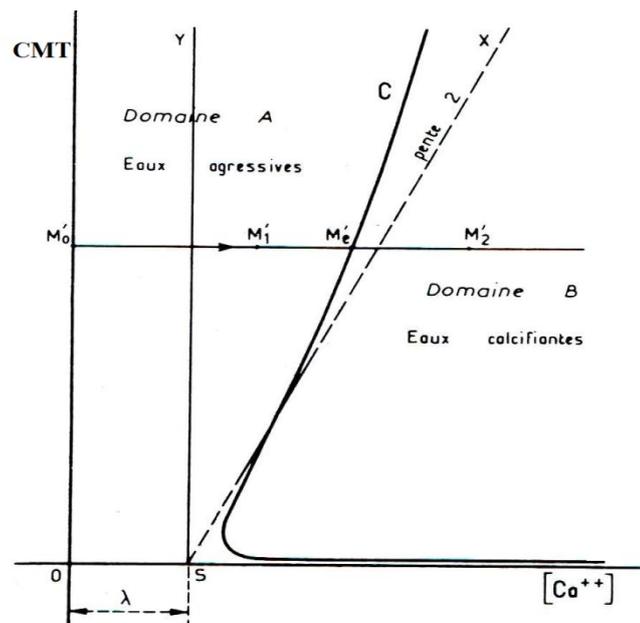


Figure III.3. Représentation l'état d'une eau (agressive ou calcifiante) par apport à la courbe d'équilibre calco-carbonique

Le coefficient de sursaturation (β) d'une eau vis-à-vis du carbonate de calcium, est défini par l'expression suivante :

$$\beta = \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{K_s} \quad \text{Eq (III.9)}$$

Pour une valeur de ($\beta = 40$), on voit, sur les figures (III.4a) et (III.4b), l'allure des courbes C' représentatives des eaux qui répondent à la condition $[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = 40.K'_S$ pour les deux cas de λ , positif et négatif respectivement.

Les points figuratifs des eaux très calcifiantes ($\beta > 40$) sont situés dans les parties hachurées de la figure (III.4), et il apparaît spontanément au sein de l'eau des particules de carbonate de calcium solide (L. Legrand et al. 1981; Khalil 1994; L. Legrand and Leroy 1994).

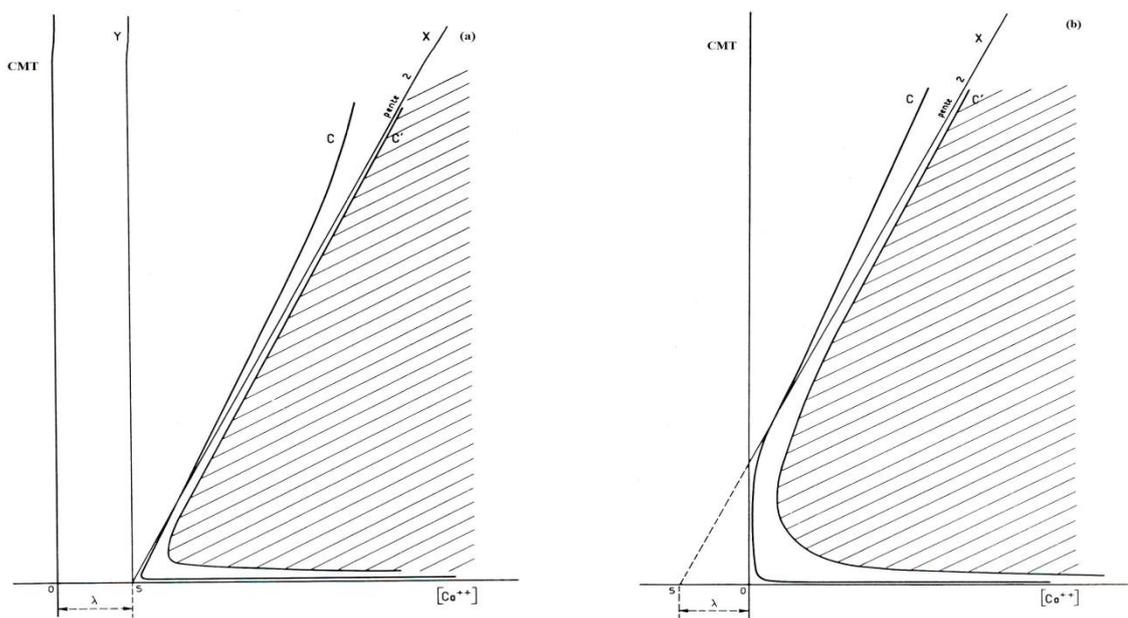


Figure III.4. La courbes d'équilibre calco-carbonique lorsque le coefficient de sursaturation ($\beta=40$), (a : $\lambda>0$) et (b : $\lambda<0$).

- **Effet de la température sur les courbes d'équilibres calco-carbonique**

Une élévation de température a pour effet d'éloigner vers la gauche la partie ascendante de la courbe. Les figures (III.5.a « $\lambda > 0$ ») et (III.5.b « $\lambda < 0$ ») représentent l'allure de ces courbes. Il apparaît que la parte de la courbe d'équilibre située dans la région II s'écarte de la demi-droite SX d'autant plus que la température est plus élevée. L'élévation de la température a donc pour effet d'étendre le domaine des eaux calcifiantes et de réduire corrélativement celui des eaux agressives.

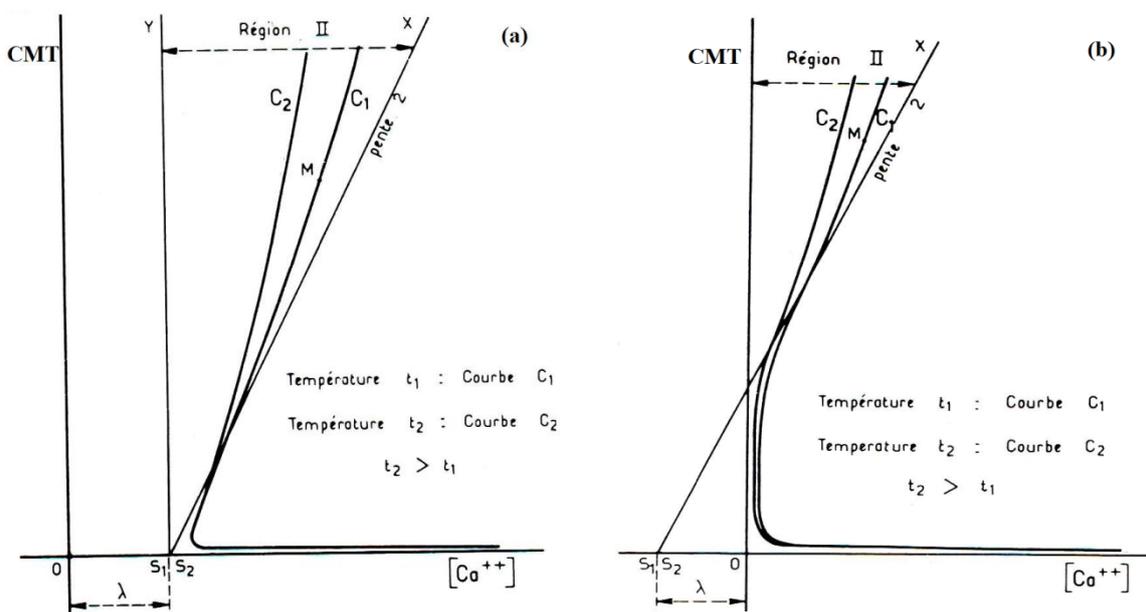


Figure III.5. Influence de la température sur les courbes d'équilibres calco-carbonique (a : $\lambda > 0$) et (b : $\lambda < 0$).

III.1.1.2. Méthode graphique de HALLOPEAU et DUBIN (1949)

Le graphique d'Hallopeau et Dubin utilise en abscisse le TAC (Échelle logarithmique) et en ordonnée le pH (Roques 1990). Cette méthode permet de déterminer graphiquement l'agressivité d'une eau vis-à-vis du carbonate de calcium. Permet également de déterminer graphiquement les doses de réactifs de neutralisation (chaux, carbonate de calcium ou neutralité) à mettre en œuvre à l'aide des courbes figurant sur le graphique.

Connaissant le pH et l'alcalinité (TAC) d'une eau, on peut déterminer le CO_2 libre de cette eau et le point caractéristique de l'eau, à une température donnée.

Enfin, cette méthode ne prend en compte que les éléments fondamentaux, et même si les auteurs introduisent le rapport TAC/TCa qui peut intégrer la présence d'une partie des éléments caractéristiques, un risque d'erreur non négligeable peut résulter de cette hypothèse de calcul notamment lorsque l'eau étudiée est très minéralisée (Rodier. J et al. 2009).

III.1.1.3. Autres méthodes moins utilisées

- **Méthode de TILLMANS et NEUBLEIN (1912)** : Le graphe de Tillmans et Neublein est le plus ancien ; il propose une méthode graphique qui avait pour coordonnées $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ en ordonnée et $\frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-]$ en abscisse. Cette représentation est valable pour des pH compris entre 5.5 et 8.3 et avec l'absence de sels étrangers (Roques 1990; Rodier. J et al. 2009).
- **Méthode de KANKO (1932)** : Kanko propose un graphique $\text{Log} [\text{CO}_2 \text{ libre}]$ en fonction de pH.
- **Méthode de HOOVER (1936)** : Le graphe de Hoover a été établi à partir de la théorie de Langelier publiée en 1936.
- **Méthode FRANQUIN et MARÉCAUX (1936)** : Franquin et Marécaux ont établi un graphique qui a les mêmes limitations de graphe de Tillmans et Neublein (1912) mais ont introduit une correction permettant une utilisation en présence de sels étrangers (Roques 1990; Stark 1997). Le plan est $(\frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}])$ en fonction de $(\frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3])$.
- **Méthode de POURBAIX (1945)** : Pourbaix en 1945 a proposé un graphique : $\log ([\text{Ca}^{2+}]) = f(\text{pH})$. Cette construction est faite pour une température de 25°C et néglige les effets de sels. Toutefois, elle a été plus valable pour les eaux saumâtres (Roques 1990).
- **Méthode de SCHMITT (1955)** : Schmitt en 1955 propose une graphique variation de $[\text{Ca}^{2+}]$ en fonction de pH.

III.1.1.4. Méthodes basé sur des indices de saturation des eaux

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est un sel peu soluble considéré comme une préoccupation majeure dans l'entartrage et le fonctionnement des unités de dessalement. Les indices de saturation de carbonate de calcium sont généralement utilisés pour évaluer les tendances de précipitation ou dissolution de CaCO_3 . L'évaluation de ces tendances est utile dans les programmes de contrôle de la corrosion et de prévention de l'entartrage dans la tuyauterie et les équipements tels que les échangeurs de chaleur industriels ou chauffe-eau domestiques.

Les indices de saturation de Langelier (LSI) et de Stiff-Davis (S-DSI) sont les indices habituellement utilisés pour prédire la propension d'entartrage de l'eau par rapport au carbonate de calcium. D'autres indices de saturation qui ont trouvé une large acceptation sont l'indice de saturation de Ryznar (RSI), l'indice d'entartrage de Puckorius (PSI), l'indice de Larson-Skold (L-SI), et l'indice de Oddo-Tomson (O-TI) (Sheikholeslami 2005).

- **Indice de saturation de Langelier (LSI)**

L'une des premières méthodes pour prédire les propriétés corrosives et entartrantes de l'eau a été conçue dans les années trente du siècle dernier par Langelier, qui a appliqué les avancements dans la théorie des solutions pour analyser les propriétés de l'eau (Langelier 1936).

La méthode de Langelier est l'une des méthodes les plus courantes pour prédire la précipitation de carbonate de calcium (Langelier 1946; Ghobadi Nia et al. 2010).

L'indice de saturation de Langelier (LSI) est appliqué uniquement à des eaux saumâtres quand la salinité est inférieure à 10 g/L (Sheikholeslami 2005; Ghobadi Nia et al. 2010).

Les risques de précipitation ou de corrosion selon l'indice de Langelier (LSI) sont présentés dans le tableau III.1.

Le LSI est égal à la différence entre le pH mesuré (pH_{mes}) de l'eau et son pH de saturation (pH_s), calculé selon l'équation (III.10).

$$LSI = pH_{mes} - pH_s \quad \text{Eq (III.10)}$$

$$pH_s = -\text{Log}[Ca^{2+}] - \text{Log}[HCO_3^-] + C \quad \text{Eq (III.11)}$$

$$C = pK_{a_2} - pK_s - 5\text{Log}\gamma_m \quad \text{Eq (III.12)}$$

γ_m : Coefficient d'activité pour l'ion monovalent.

Tableau III.1 : Interprétation des valeurs de l'indice de Langelier (LSI).

Valeurs de LSI	Référence Interprétation	
	(Company 1965)	(Langelier 1946; Prisyazhniuk 2007)
LSI<0	Aucun risque de précipitation	L'eau est sous-saturée par rapport au CaCO ₃ . L'eau est agressive (corrosif).
LSI=0	En équilibre, mais la corrosion par piqûres est possible	L'eau est stable et en équilibre et ne provoque ni la corrosion ni l'entartrage.
LSI>0	Légèrement entartrante pour (0< LSI< 0.5), et très entartrante pour (LSI >2).	L'eau est sursaturée par rapport au CaCO ₃ . L'eau est entartrante.

- **Indice de saturation de Ryznar (RSI)**

(Ryznar 1944) a présenté cet indice pour déterminer le risque de précipitation du CaCO₃. Cete indice est basé sur la notion de saturation de carbonate de calcium dans l'eau à pH donné ; il est défini par l'équation (III.13). L'indice de saturation de Ryznar (RSI) utilise la même formule de pH_s utilisée par Langelier. Les risques de précipitation ou de corrosion selon l'indice de Ryznar (RSI) sont présentés dans le tableau (III.2).

$$RSI = 2pH_s - pH_{mes} \quad \text{Eq (III.13)}$$

Tableau III.2 : Interprétation des valeurs de l'indice de saturation de Ryznar (RSI).

Valeurs de RSI	Référence Interprétation	
	(Company 1965)	(Ryznar 1944; Prisyazhniuk 2007)
RSI<6	Risque de précipitation modéré pour RSI (5-6) et élevé pour RSI<5	Précipitation de CaCO ₃ , la tendance de précipitation augmente avec la diminution de la valeur du RSI.
6<RSI<7	Faible risque de précipitation	Eau équilibrée (stable)
RSI>7	Aucun risque de précipitation	Précipitation de CaCO ₃ et aucune protection contre la corrosion sur la surface.
RSI>8	Aucun risque de précipitation	Eaux très agressives

- **Indice de saturation de Stiff-Davis (S-DSI)**

L'indice de saturation de Stiff-Davis (S-DSI), (Stiff and Davis 1952) a été établi dans l'objectif de combler les lacunes de l'indice de saturation de Langelier qui concerne les eaux de haute salinité, comme les eaux de mer (Sheikholeslami 2005; Prisyazhniuk 2007; Ghobadi Nia et al. 2010). L'indice de saturation de Stiff-Davis (S-DSI) est défini par l'équation (III.14)

$$S-DSI = pH_{mes} - pH_s \quad \text{Eq (III.14)}$$

$$pH_s = -\text{Log} [Ca^{2+}] - \text{Log} [HCO_3^-] + K \quad \text{Eq (III.15)}$$

$$K = 2.022 \exp\left(\frac{(\ln I + 7.544)^2}{102.6}\right) - 0.0002 t^2 + 0.00097 t + 0.262 \quad \text{Pour } I < 1.2 \quad \text{Eq (III.16)}$$

$$K = -0.1I - 0.0002 t^2 - 0.00097 t + 3.887 \quad \text{Pour } I > 1.2 \quad \text{Eq (III.17)}$$

I : la force ionique, t : la température en °C et C_i, Z_i : la concentration et la valence de l'ion (i) respectivement.

Dans la formule de l'indice de Stiff-Davis (S-DSI) qui est analogue à celle de Langelier (LSI), la constant (C) est remplacée par une autre (K) déterminée empiriquement et qui est associée à la force ionique selon les équations (III.16 et III.17). L'écart entre les deux indices augmente avec l'augmentation de la force ionique de la solution.

Similaire à l'indice de Langelier, le risque de précipitation du carbonate de calcium ou de corrosion selon S-DSI peut être obtenu à partir du tableau (III.1).

- **Indice d'entartrage de Puckorius (PSI)**

L'indice d'entartrage de Puckorius (PSI) prend en compte deux autres paramètres essentiels : le pouvoir tampon de l'eau et la quantité maximale de précipité qui peut se former en amenant l'eau à l'équilibre (Puckorius and Brooke 1991).

Le PSI est calculé par la même méthode du RSI avec une différence, le pH_{eq} dans PSI étudie l'effet tampon, tandis que RSI utilise le pH de l'eau.

L'indice d'entartrage de Puckorius (PSI) est défini par l'équation (III.18).

$$PSI = 2pH_s - pH_{eq} \quad \text{Eq (III.18)}$$

$$pH_{eq} = 1.465 \log [M.Alcalinité] + 4.54 \quad \text{Eq (III.19)}$$

$$[M.Alcalinité] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \text{ en ppm (CaCO}_3) \quad \text{Eq (III.20)}$$

Similaire à l'indice de Ryznar, le risque de précipitation du carbonate de calcium ou de corrosion selon PSI peut être obtenu à partir du tableau (III.2).

- **Indice de Larson–Skold (L-SI)**

(Larson and Skold 1958) étudie l'agressivité d'une eau vers des échantillons d'acier et de l'acier à faible carbone, ils a mis au point un indice simple équation (III.21). Il a été basé sur les chlorures et les sulfates étant les principaux contributeurs à l'agressivité envers la corrosion et l'alcalinité comme travaillant pour minimiser leur agressivité.

$$L-SI = \frac{[Cl^-] + [SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]} \quad \text{Eq (III.21)}$$

Où les concentrations des quatre espèces sont en meq/L (milliéquivalents par litre).

L'indice de Larson-Skold (L-SI) est interprété selon le tableau (III.3).

Tableau III.3 : Interprétation des valeurs de l'indice de saturation de Larson-Skold (L-SI).

Valeurs de L-SI	Interprétation
L-SI < 0.8	Les chlorures et les sulfates n'interféreraient pas sur la formation d'un film naturel.
0.8 < L-SI < 1.2	Les chlorures et les sulfates peuvent interférer sur la formation d'un film naturel, et le taux de corrosion est observé.
L-SI > 1.2	On s'attend un taux de corrosion localisée plus élevé.

- **Indice de Oddo-Tomson (O-TI)**

L'indice de Oddo-Tomson (O-TI) est empirique et intègre des corrections pour la présence de deux ou trois phases (eau, gaz et pétrole) (Oddo and Tomson 1992).

L'impact de la pression sur la pression partielle de dioxyde de carbone (CO₂) et le pH est pris en compte dans cet indice. L'interprétation de l'indice de Oddo-Tomson est similaire à celle de l'indice de Langelier et de Stiff-Davis (Sheikholeslami 2005; Prisyazhniuk 2007).

- **Indice indiquant la quantité de CaCO_3 qui peut être précipitée ou dissoute**

Les indices de saturation indiquent un aspect qualitatif (pouvoir entartrant ou tendance de précipitation du CaCO_3) ou agressive (tendance de dissoudre du CaCO_3), mais n'indiquent pas la quantité de CaCO_3 qui peut être précipitée ou dissoute.

Un indice connu par le nom Potentiel de Précipitation de Carbonate de Calcium (CCPP) permet d'indiquer la tendance et la quantité de CaCO_3 qui peut précipitée ou dissoute. Le CCPP est également connu par le nom : Capacité de Précipitation de Carbonate de Calcium. (Joint Task Group on Calcium Carbonate 1990).

Le CCPP est défini comme la quantité théorique de CaCO_3 qui peut être précipitée à partir des eaux sur-saturées (CCPP > 0) ou dissoute par des eaux sous-saturées (CCPP < 0) au cours de l'équilibre. La quantité qui précipite ou se dissout en fait peut-être moins, parce que l'équilibre ne peut être atteint (Merrill and Sanks 1977a, b, 1978). La valeur de CCPP est négatif pour les eaux sous-saturées, zéro pour les eaux saturées, et positif pour les eaux sursaturées.

Le CCPP est une mesure polyvalente précise du potentiel pour une eau pour déposer ou dissoudre CaCO_3 ; cependant, il n'a jamais été destiné à servir directement comme un indice de corrosion. La valeur du CCPP seul ne fournit pas une indication à quel moment les précipitations ou la dissolution se produit (Singley 1981).

Dans les années 1950 D.H. Caldwell et W.B. Lawrence, ont utilisé les diagrammes de stabilité de Langelier, et ont développé le diagramme de conditionnement de l'eau, appelés les diagrammes de Caldwell- Lawrence (C-L diagrams) (Caldwell and Lawrence 1953). Ces diagrammes fournissent les concentrations de calcium, magnésium, de l'alcalinité totale et du pH à l'équilibre et permettent de déterminer la concentration nécessaire au traitement.

D.T. Merrill et R.L. Sanks, ont proposé des méthodes pour résoudre les problèmes de l'eau, et déterminer le potentiel de précipitation du carbonate de calcium (CCPP) graphiquement par l'utilisation de diagrammes Caldwell- Lawrence figure (III.6) (Merrill and Sanks 1977a, b, 1978).

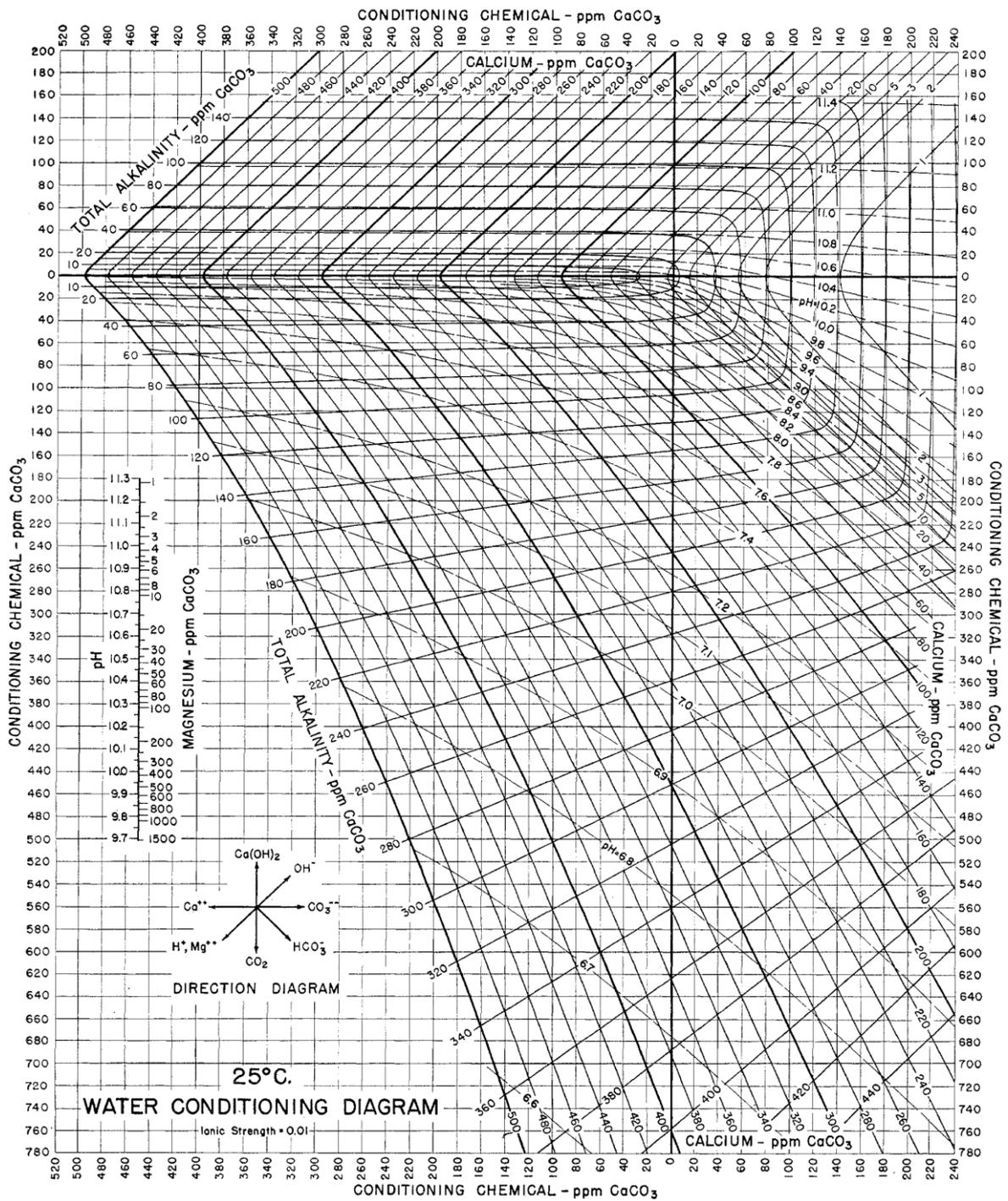


Figure III.6. Diagramme de Caldwell- Lawrence

Le calcul de CCPP dépend d'équilibre chimique d'une eau (Tim Brodeur et al. 2006).

En 1983 J.R. Rossum and D.T. Merrill ont publié une méthode de calcul de la valeur CCPP donné par l'équation (III.22) (Rossum and Merrill 1983).

$$CCPP = 50000 (Alc_i - Alc_{eq}) \quad \text{Eq (III.22)}$$

Alc_i : Alcalinité initiale, ou l'alcalinité avant l'équilibre ; est généralement déterminée par les mesures et peut correspondre à un état de sursaturation ou sous-saturation du $CaCO_3$.

Alc_{eq} : Alcalinité à l'équilibre ; est obtenus par les calculs d'équilibres chimiques de l'eau analysée.

III.1.2. Méthodes d'entartrage accéléré

L'entartrage est un phénomène complexe et cinétiquement long pour se manifester dans les installations industrielles ou domestiques. L'évaluation de l'efficacité des méthodes accélérées nécessite alors la recherche de méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant en un temps court.

Afin de réaliser des études sur les processus de germination, de croissance et de précipitation du carbonate de calcium, de façon homogène, ou hétérogène, différentes méthodes de laboratoire ont été développées et appliquées pour former le carbonate de calcium. Ainsi, plusieurs méthodes d'entartrage accéléré au laboratoire ont été proposées.

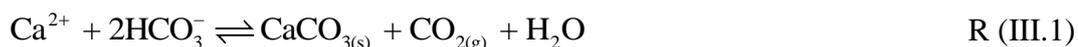
Ces méthodes peuvent être classées en trois catégories :

- Les méthodes chimiques.
- Les méthodes électrochimiques.
- Les méthodes thermiques.

III.1.2.1. Les méthodes chimiques

- **Méthodes de dégazage du CO_2**

Ces approches de laboratoire s'appuient sur le dégazage du CO_2 dissous dans un volume d'eau donné. Cela a pour effet de faire évoluer l'équilibre calco-carbonique dans le sens de la formation du carbonate de calcium. Le dégazage du CO_2 entraîne l'augmentation du pH de la solution, ce qui favorise la formation des ions CO_3^{2-} . Ces ions se combinent avec les ions Ca^{2+} pour former le carbonate de calcium selon la réaction (III.1).



- **Méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR)**

La méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (dite méthode PCR) proposée par (Ledion et al. 1997) pour évaluer le pouvoir entartrant d'une eau. La méthode utilisée consiste à porter l'eau à un pH suffisamment élevé suite au dégazage du CO_2 par une agitation régulée, à un degré de sursaturation de l'ordre de 20 à 30 Ks. La valeur maximale est obtenue en jouant

sur l'équilibre CO_2 dissous avec CO_2 atmosphérique, équilibre régit par la loi d'Henry. De cette manière, la précipitation du carbonate de calcium apparait dans des conditions proches de celles rencontrées dans la nature et dans des circuits de refroidissement. La capacité d'entartrage de l'eau est alors caractérisée en prenant des mesures de pH et de résistivité ou du titre calcique au cours du temps. Ces paramètres permettent de déterminer le temps de précipitation, la vitesse de précipitation et le pH de précipitation des eaux. Initialement, lors d'une expérience PCR, les mesures de pH et de résistivité s'effectuaient manuellement (Ledion et al. 1997; Hui and Lédion 2002; Ghizellaoui et al. 2004) figure (III.7).

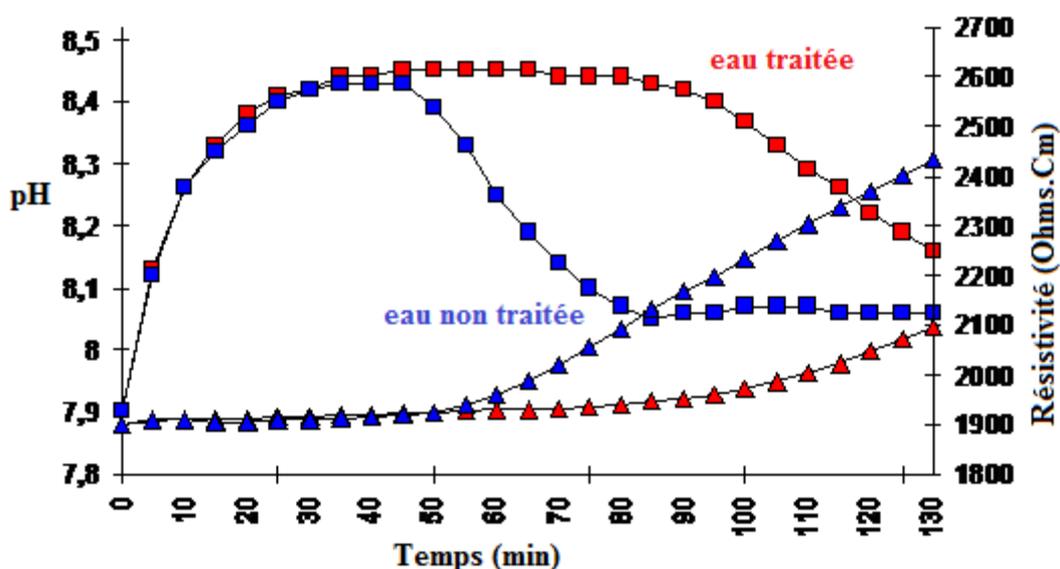


Figure III.7. Exemple de la courbe pH et résistivité en fonction du temps (méthode PCR) (Ledion et al. 1997).

- *Méthode de dégazage contrôlé (LCGE)*

Cette méthode a été proposée par ROQUES en 1964 elle porte le nom du laboratoire qui a développé ce montage, Laboratoire de Chimie et de Génie de l'Environnement (LCGE) (Roques and Girou 1974). Puis elle a fait l'objet, au début des années 90, de divers compléments portant sur l'adjonction de techniques d'analyse récentes (Dedieu L. et al. 1994; Hort C. et al. 1995). Cette technique vise à dissocier les différentes étapes pour isoler celle qui est le plus souvent cinétiquement limitante, c'est-à-dire le transfert de matière qui est le plus souvent à l'interface liquide/solide (Ketrane 2010; Teghidet 2012).

Une solution calco-carbonique pure (CCP) est préparée par barbotage de dioxyde de carbone pur, dans une suspension aqueuse de carbonate de calcium. Après la dissolution totale de carbonate de calcium, la solution est insérée dans une cellule immergée dans un

bain thermostaté. La cellule est munie à la partie basse d'une arrivée d'air atmosphérique au niveau d'un fond perforé qui assure sa dispersion uniforme dans toute la masse liquide, et qui va dégazer le CO₂ de la solution jusqu'à atteindre un pH suffisamment alcalin pour qu'il y ait précipitation de CaCO₃. Le montage expérimental associé à la méthode LCGE est représenté dans le chapitre VI (partie expérimentale).

La cellule est munie d'un couvercle percé pour permettre le passage de :

- Électrode pour mesurer le pH.
- Micropipette prélèvements, de 1mL permettent le dosage de la concentration des ions Ca²⁺ ou HCO₃⁻.

L'évolution du pH et [Ca²⁺] en fonction du temps au cours du dégazage est présentée dans la figure (III.8). Une augmentation du pH jusqu'à une valeur maximale appelée pH de débit de précipitation et notée (pH_p) figure (III.8.a), suivie par une chute de pH due à la libération des protons (H⁺) au moment de la précipitation de CaCO₃ ; ces résultats sont similaires à la méthode PCR (précipitation contrôlée rapide). Aucune précipitation n'est détectée au début de l'expérience par dosage des ions Ca²⁺ (figure III.8.b).

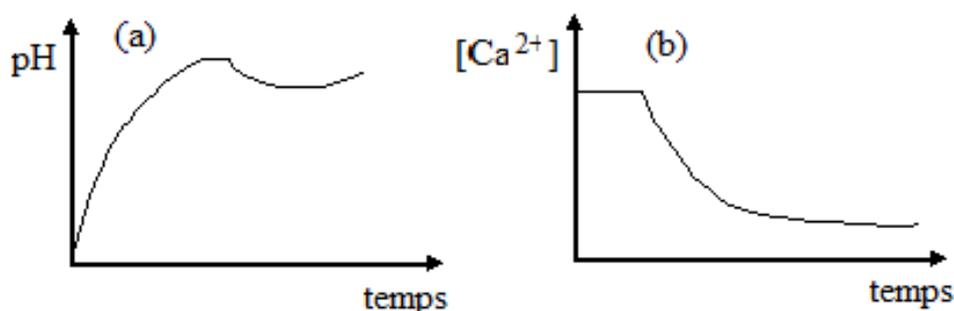


Figure III.8. Évolutions temporelles types de pH et de la concentration des ions Ca²⁺ au cours d'un essai, par la méthode LCGE

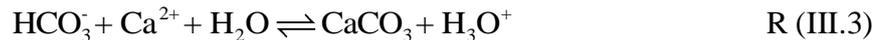
- **Méthode de pH critique**

La méthode du pH critique proposée par (Feitler 1972) consiste à accroître le taux de sursaturation de l'eau à étudier par apport d'ions OH⁻ jusqu'à l'obtention de la précipitation de CaCO₃.

La neutralisation des ions hydrogénocarbonate par les ions OH⁻ entraîne la formation des ions carbonate selon la réaction (III.2).



Comme la soude est ajoutée en excès, ce processus continu avec une augmentation du pH jusqu'à ce que la quantité de CO_3^{2-} libre soit suffisante pour excéder le produit de solubilité de CaCO_3 et sa précipitation se produit. Lorsque le carbonate de calcium précipite effectivement, la croissance rapide des cristaux de CaCO_3 consomme les ions CO_3^{2-} , cela entraîne la formation des ions carbonate (CO_3^{2-}) par la réaction (III.3), accompagné de production des ions H_3O^+ , ce qui entraîne une diminution de pH.



La figure (III.9) donne un exemple d'application de cette méthode, quand le pH réel excède le pH critique, le précipité se forme dans la solution en bloc, et le pH subit une réduction de lui-même.

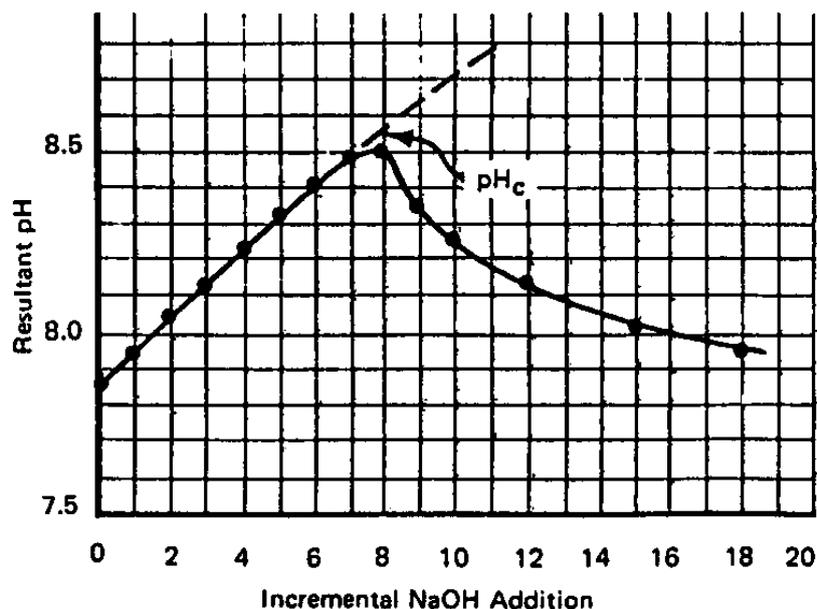


Figure III.9. Courbe type réponse de la méthode de pH critique (Feitler 1972).

- **Méthodes thermiques**

Dans les processus réels d'entartrage dans les circuits d'eau chaude, les dépôts de tartre sont formés principalement par des effets thermiques. En effet, le chauffage de l'eau conduit à la diminution de solubilité du dioxyde de carbone et à l'augmentation du pH et finalement, à la précipitation du carbonate de calcium (Hui and Lédion 2002; Hui et al. 2003). La méthode thermique provoque la formation du carbonate de calcium sur des surfaces de différentes natures (par exemple, parois de tuyaux de divers matériaux) (Chao 2013).

1.5.2.2. Les méthodes électrochimiques

Cette méthode électrochimique a été largement développée par (Lédion. J et al. 1985). Elle consiste en la précipitation forcée du carbonate de calcium à la surface d'une électrode métallique par une réaction électrochimique.

Lorsqu'on impose un potentiel suffisamment négatif à une électrode de travail plongée dans une solution (CCP) à étudier, Le potentiel appliqué favorise la réduction de l'oxygène dissous. (Lédion. J et al. 1985; Deslouis et al. 1998; Deslouis et al. 2000; Beaunier et al. 2001; Gabrielli et al. 2006).

La génération d'ions hydroxyle (OH^-) au voisinage de l'électrode par la réduction de l'oxygène déstabilise l'équilibre calco-carbonique de la solution, et entraînant la formation des ions carbonates selon la réaction (III.2) (Gabrielli et al. 1997; Deslouis et al. 1998; Deslouis et al. 2000; Gabrielli et al. 2006). Ainsi le produit ionique $(\text{Ca})(\text{CO}_3^{2-})$ augmente et il y a précipitation de CaCO_3 sur l'électrode métallique selon la réaction (I.6). La précipitation de CaCO_3 dépend essentiellement de la valeur du produit de solubilité K_s qui dépend de la température. (Plummer and Busenberg 1982).

La méthode électrochimique accélère la formation du carbonate de calcium ; elle peut être combinée avec les mesures de type chronoampérométrie (Lédion. J et al. 1985; Barchiche et al. 2004; Ben Amor et al. 2010; Belarbi et al. 2013), les mesures de type chronoélectrogravimétrie via une microbalance à quartz (Gabrielli et al. 1999; Khalil et al. 1999; Peronno et al. 2015) et des mesures d'impédances électrochimiques (Gabrielli et al. 1997; Deslouis et al. 1998; Barchiche et al. 2003), dans le but d'étudier les phénomènes d'entartrage et d'évaluer le pouvoir entartrant des eaux.

- **Chronoampérométrie (CA)**

La chronoampérométrie (CA) a été la première technique utilisée dans l'analyse du processus de l'entartrage accéléré par voie électrochimique (Lédion. J et al. 1985). Elle consiste à mesurer en fonction du temps, le courant qui passe au travers de l'électrode pendant l'entartrage provoqué par la polarisation cathodique. Le blocage progressif des sites actifs de la surface de l'électrode par des cristaux isolants de CaCO_3 est détecté par la diminution du courant dans le temps, donnant une allure décroissante à la courbe chronoampérométrique (Ketrane et al. 2009). La courbe chronoampérométrie typique est présentée sur la figure (III.10) et est exploitée de façon à définir un temps (t_c) et un indice

d'entartrage (I_e). Pour ce faire, on trace la tangente au point d'inflexion et on mesure le temps d'entartrage (t_e) correspondant à son intersection avec l'axe des abscisses.

L'indice d'entartrage (I_e) est défini à partir de la courbe chronoampérométrique est donné par l'équation (III.23).

$$I_e = \frac{1000}{t_e(\text{min})} \quad \text{Eq (III.23)}$$

(Lédion. J et al. 1985) a proposé un critère de classification des eaux selon le domaine de variation de (I_e).

Cet indice permet de classer les eaux comme suit :

- $100 < I_e < 1000$ L'eau est extrêmement entartrante
- $15 < I_e < 100$ L'eau est très entartrante
- $5 < I_e < 15$ L'eau est moyennement entartrante
- $0.5 < I_e < 5$ L'eau est peu entartrante.

Les valeurs de l'indice d'entartrage doivent être considérées avec précaution car elles dépendent des conditions opératoires (nature de l'électrode, vitesse de rotation, mode de polissage, température, ...) (Khalil 1994).

En revanche, on peut utiliser cet indice d'entartrage pour comparer le pouvoir entartrant d'eaux testées dans des conditions opératoires identiques.

(Crolet. J. L and Lédion 1988) donnent également une définition à l'indice d'efficacité I_{eff} d'un traitement antitartre par l'équation (III.24).

$$I_{\text{eff}} = \frac{t_e(\text{eau traitée}) - t_e(\text{eau non traitée})}{t_e(\text{eau traitée}) + t_e(\text{eau non traitée})} \times 200 \quad \text{Eq (III.24)}$$

Sur la courbe chronoampérométrie, on peut aussi noter la valeur du courant résiduel dans la partie finale car elle est porteuse d'informations quand à la qualité du dépôt (adhérence, compacité).

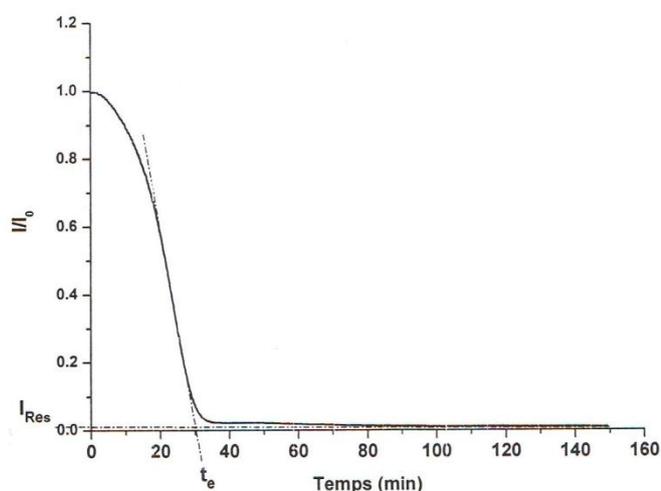


Figure III.10. Courbe type chronoampérométrique (CA)

- **Chronoélectrogravimétrie (CEG)**

Cette technique résulte du couplage de la chronoampérométrie à potentiel contrôlé avec la mesure en continue de la masse de carbonate de calcium déposée sur une électrode indicatrice d'or. L'électrode indicatrice est constituée par un disque de quartz recouvert sur sa face externe, en contact avec l'électrolyse, d'une pellicule d'or, et sur sa face interne d'une piste électrique en or. Le quartz est placé entre deux plaques métalliques qui jouent le rôle d'un condensateur. Quand une différence de potentiel leur est appliquée, elles créent un champ électrique qui polarise le cristal (Khalil 1994; Khaled 1999; Tlili 2002).

Cette technique a été développée en milieu électrolytique au Japon pour des techniques analytiques par (Nomura and Nagamune 1983) puis aux Etats Unis par (Bruckenstein and Shay 1985; Bruckenstein and Swathirajan 1985; Keiji Kanazawa and Gordon Ii 1985) pour l'électrochimie. Elle permet d'atteindre une sensibilité de 10^{-9} gramme lors de l'adsorption ou du dépôt d'espèces réactives sur une surface en contact avec un électrolyte et par un potentiel négativement imposé (Khalil 1994).

Les courbes chronoélectrogravimétriques présentent trois régions distinctes figure (III.11).

- Une première région décrit la phase de germination qui correspond à l'apparition des premiers cristaux de carbonate de calcium.
- Une seconde région caractérisant la cinétique de croissance des germes formés durant l'étape de germination.
- Une troisième région représentée par un palier traduisant la passivation presque totale de l'électrode par le carbonate de calcium.

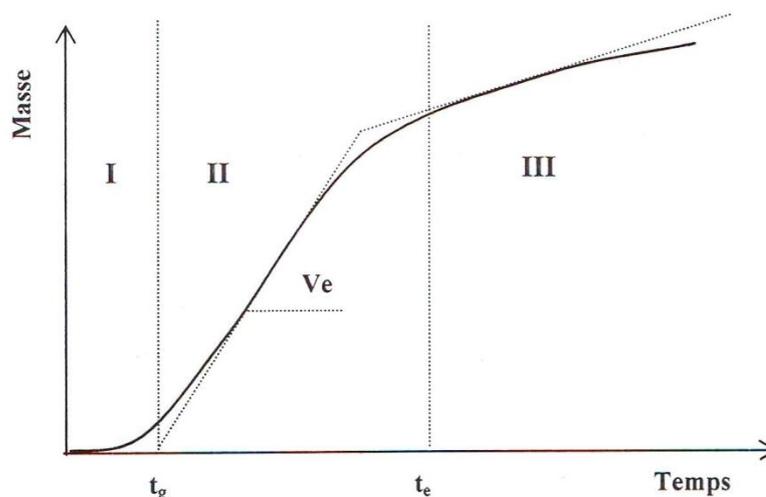


Figure III.11. Courbe type chronoélectrogravimétrique (CEG).

L'analyse d'une courbe CEG permet de déduire trois paramètres :

Le point d'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses représente le temps de germination (t_g), et le point d'intersection de la partie linéaire avec le palier correspond au temps d'entartrage (t_e). La vitesse d'entartrage (V_e) est représentée par la pente de la partie linéaire.

- **L'impédancemétrie**

Selon (Touzain 1996; Ketrane 2010), les méthodes électrochimiques stationnaires ne suffisent plus à mener une étude adéquate car elles sont limitées à la mesure du processus le plus lent. La simultanéité des phénomènes de l'interface métal/électrolyte rend plus complexe l'étude d'un processus électrochimique (cas de la déposition du tartre) par les méthodes stationnaires qui s'avèrent insuffisantes. Les méthodes non-stationnaires, dites de relaxation ou transitoire, mettent en jeu un large domaine de fréquences ce qui permet de faire intervenir des constantes de temps très différentes.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée par plusieurs auteurs (Khalil et al. 1993; Deslouis et al. 1997; Gabrielli et al. 1997; Deslouis et al. 1998; Deslouis et al. 2000; Barchiche et al. 2003), est une technique qui avait surtout été utilisée jusqu'alors pour la caractérisation de l'interface entre une électrode et une solution électrolytique.

Elle consiste à imposer des perturbations de faible amplitude à une tension d'électrode, une intensité de courant ou une vitesse de rotation d'électrode fixée initialement. L'état du système est modifié et la vitesse à laquelle le système tend vers un nouvel état stationnaire dépend de ces paramètres caractéristiques tels que coefficients de diffusion ou vitesse de réactions. L'analyse en fréquence de la réponse d'une grandeur observable (intensité, potentiel) permet alors de déterminer les paramètres qui caractérisent l'état dynamique du système (Touzain 1996).

Références bibliographiques

- Barchiche, C., Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., Refait, P., Touzain, S., and Tribollet, B. 2003 Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3—Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II). *Electrochimica Acta*, 48(12), 1645-1654.
- Barchiche, C., Deslouis, C., Gil, O., Refait, P., and Tribollet, B. 2004 Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature. *Electrochimica Acta*, 49(17–18), 2833-2839.
- Beaunier, L., Gabrielli, C., Poindessous, G., Maurin, G., and Rosset, R. 2001 Investigation of electrochemical calcareous scaling: Nuclei counting and morphology. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 501(1–2), 41-53.
- Belarbi, Z., Gamby, J., Makhloufi, L., and Tribollet, B. 2013 Nucleation-growth process of calcium carbonate on rotating disk electrode in mineral potable water. *Electrochimica Acta*, 109(0), 623-629.
- Ben Amor, Y., Bousselmi, L., Tribollet, B., and Triki, E. 2010 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(16), 4820-4826.
- Bruckenstein, S., and Shay, M. 1985 Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution. *Electrochimica Acta*, 30(10), 1295-1300.
- Bruckenstein, S., and Swathirajan, S. 1985 Potential dependence of lead and silver underpotential coverages in acetonitrile using a piezoelectric crystal oscillator method. *Electrochimica Acta*, 30(7), 851-855.
- Caldwell, D. H., and Lawrence, W. B. 1953 Water Softening and Conditioning Problems. *Industrial & Engineering Chemistry*, 45(3), 535-548.
- Chao, Y. 2013 Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible, Thèse de doctorat, L'université Pierre et Marie Curie.
- Company, C. A. C. 1965 *Handbook of air conditioning system design*, McGraw-Hill, Mei Ya Publication Co.
- Crolet, J. L, and Lédion, J. 1988 Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil antitartre magnétique. *TSM*(9), 435-442.

- Dedieu L., Hort C., Martin-Dominguez A., M., R., and Roques, H. 1994 Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1ère Partie : Généralités et méthodes d'étude LCGE. *Tribune de l'eau* 48(571), 3-19.
- Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., Maillot, V., Touzain, S., and Tribollet, B. 2000 Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of Mg(OH)₂ without CaCO₃. *Electrochimica Acta*, 45(11), 1837-1845.
- Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., Rius, G., Touzain, S., and Tribollet, B. 1998 Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques—I. Deposit of CaCO₃ without Mg(OH)₂. *Electrochimica Acta*, 43(12–13), 1891-1901.
- Deslouis, C., Gabrielli, C., Keddou, M., Khalil, A., Rosset, R., Tribollet, B., and Zidoune, M. 1997 Impedance techniques at partially blocked electrodes by scale deposition. *Electrochimica Acta*, 42(8), 1219-1233.
- Feitler, H. 1972 The scale meter : a new method for determining the critical pH of scaling. *Mater. Prot. Proform*, 11(1), 31-35.
- Gabrielli, C., Keddou, M., Khalil, A., Rosset, R., and Zidoune, M. 1997 Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 42(8), 1207-1218.
- Gabrielli, C., Maurin, G., Francy-Chausson, H., Thery, P., Tran, T. T. M., and Tlili, M. 2006 Electrochemical water softening: principle and application. *Desalination*, 201(1–3), 150-163.
- Gabrielli, C., Maurin, G., Poindessous, G., and Rosset, R. 1999 Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process. *Journal of Crystal Growth*, 200(1–2), 236-250.
- Ghizellaoui, S., Lédion, J., Ghizellaoui, S., and Chibani, A. 2004 Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré. *Desalination*, 166(0), 315-327.
- Ghobadi Nia, M., Rahimi, H., Sohrabi, T., Naseri, A., and Tofighi, H. 2010 Potential risk of calcium carbonate precipitation in agricultural drain envelopes in arid and semi-arid areas. *Agricultural Water Management*, 97(10), 1602-1608.

- Hadfi, A. 2012 Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés, Thèse de doctorat Université Ibn Zohr Agadir-Maroc.
- Hort C., Martin-Dominguez A., Rabut C., and Roques, H. 1995 Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 2ème Partie : Les cinétiques décroissance cristalline. *Tribune de l'eau* 48(573), 31-46.
- Hui, F., and Lédion, J. 2002 Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau. *Journal européen d'hydrologie*, 33(1), 55-74.
- Hui, F., Yang, J., and Ledion, J. 2003 Evaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins. *Journal européen d'hydrologie*, 34(2), 221-233.
- Joint Task Group on Calcium Carbonate, S. 1990 Suggested Methods for Calculating and Interpreting Calcium Carbonate Saturation Indexes. *Journal (American Water Works Association)*, 82(7), 71-77.
- Keiji Kanazawa, K., and Gordon Ii, J. G. 1985 The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid. *Analytica Chimica Acta*, 175, 99-105.
- Ketrane, R. 2010 Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition: Effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien, Thèse de doctorat Université de Béjaia, Algérie.
- Ketrane, R., Saidani, B., Gil, O., Leleyter, L., and Baraud, F. 2009 Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. *Desalination*, 249(3), 1397-1404.
- Khaled, W. 1999 Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien, Thèse de doctorat Université de Sfax, Tunisie.
- Khalil, A. 1994 Méthodologies d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des procédés antitartre, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie Paris VI, France.
- Khalil, A., Colin. C, Gabrielli. C, Keddami. M, and Rosset.R. 1993 Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et valuation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique par impédancemétrie et microscopie électronique à balayage. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Paris,France*, 316(1), 19-24.
- Khalil, A., Rosset, R., Gabrielli, C., Keddami, M., and Perrot, H. 1999 Characterization of the efficiency of antiscalant treatments of water. Part II: Physical processes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29(3), 339-346.

- L. Legrand, G. Poirier, and Leroy, P. 1981 *Les équilibres carboniques dans les eaux naturelles*.
- L. Legrand, and Leroy, P. 1994 *Prévention de la corrosion et de l'entartrage dans les réseaux de distribution d'eau*, CIFEC; Neuilly.
- Langelier, W. F. 1936 The analytical control of anti-corrosion water treatment. *Journal (American Water Works Association)*, 28(10), 1500-1521.
- Langelier, W. F. 1946 Chemical Equilibria in Water Treatment. *Journal (American Water Works Association)*, 38(2), 169-178.
- Larson, T. E., and Skold, R. V. 1958 Laboratory Studies Relating Mineral Quality of Water To Corrosion of Steel and Cast Iron. *Corrosion*, 14(6), 43-46.
- Lédion, J., Francois, B., Vienne, and J. 1997 Caractrisation du pouvoir entartrant de l'eau par Précipitation Contre Rapide. *Journal européen d'hydrologie*, 28(1), 15-35.
- Lédion, J., Leroy, P., and Labbe, J. P. 1985 Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. *TSM*, 323-328.
- Merrill, D. T., and Sanks, R. L. 1977a Corrosion Control by Deposition of CaCO₃ Films: Part 1, A Practical Approach for Plant Operators. *Journal (American Water Works Association)*, 69(11), 592-599.
- Merrill, D. T., and Sanks, R. L. 1977b Corrosion Control by Deposition of CaCO₃ Films: Part 2, A Practical Approach for Operators. *Journal (American Water Works Association)*, 69(12), 634-640.
- Merrill, D. T., and Sanks, R. L. 1978 Corrosion Control by Deposition off CaCO₃ Films: Part 3, A Practical Approach for Plant Operators. *Journal (American Water Works Association)*, 70(1), 12-18.
- Nomura, T., and Nagamune, T. 1983 Internal electrolytic determination of silver in solution with a piezoelectric quartz crystal. *Analytica Chimica Acta*, 155, 231-234.
- Oddo, J., and Tomson, M. 1992 Scale control, prediction and treatment or how Companies evaluate a scaling problem and what they do wrong. *J. E. Oddo and M. B. Tomson, Paper(34)*.
- Peronno, D., Cheap-Charpentier, H., Horner, O., and Perrot, H. 2015 Study of the inhibition effect of two polymers on calcium carbonate formation by fast controlled precipitation method and quartz crystal microbalance. *Journal of Water Process Engineering*, 7(0), 11-20.

- Plummer, L. N., and Busenberg, E. 1982 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(6), 1011-1040.
- Prisyazhniuk, V. A. 2007 Prognosticating scale-forming properties of water. *Applied Thermal Engineering*, 27(8-9), 1637-1641.
- Puckorius, P. R., and Brooke, J. M. 1991 A New Practical Index for Calcium Carbonate Scale Prediction in Cooling Tower Systems. *Corrosion*, 47(4), 280-284.
- Rodier, J., Legube, B., and N, M. 2009 *L'analyse de l'eau*, Dunod, Paris.
- Roques, H. 1990 *Fondement théoriques du traitement chimique des eaux*, Technique et documentation, Paris.
- Roques, H., and Girou, A. 1974 Kinetics of the formation conditions of carbonate tartars. *Water Research*, 8(11), 907-920.
- Rossum, J. R., and Merrill, D. T. 1983 An evaluation of the calcium carbonate saturation indexes. *Journal (American Water Works Association)*, 75(2), 95-100.
- Ryznar, J. W. 1944 A new index for determining amount of calcium carbonate scale formed by water. *J. Am. Water Work Assoc*, 36, 472-486.
- Sheikholeslami, R. 2005 Scaling potential index (SPI) for CaCO₃ based on Gibbs free energies. *AIChE Journal*, 51(6), 1782-1789.
- Singley, J. E. 1981 The search for a corrosion index. *Journal (American Water Works Association)*, 73(11), 579-582.
- Stark, V. 1997 Méthodes de mesures permettant de caractériser l'effet de traitements physiques antitartre, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse
- Stiff, H. A., Jr., and Davis, L. E. 1952 A Method for Predicting the Tendency of Oil Field Waters To Deposit Calcium Carbonate.
- Teghidet, H. 2012 Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite, Thèse de doctorat Université Bejaia-Algerie.
- Tim Brodeur, F. Scott Davis, Ryan Florence, Myung Kim, Marjorie Craig, Jim Gianatasio, Dawn Sharp, and Lowe, a. P. 2006 From Red Water to Pump Failures-Corrosion Control Activities & Related Studies. *Florida Water Resources Journal*, 42-48.
- Tlili, M. 2002 Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage, Thèse de doctorat Université Paris V France.

Touzain, S. 1996 Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens formés en présence d'écoulements. Application à la protection cathodique en milieu marin, Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle, France

Chapitre IV

*Analyses et caractérisations des eaux de la
région de Batna*

IV.1. INTRODUCTION

Avant la mise en service du barrage de Timgad – Koudiet Lemdouar, l'alimentation en eau de la région de Batna était assurée, exclusivement, à partir des eaux souterraines. Ces eaux sont généralement caractérisées par une dureté très élevée qui s'explique, en grande partie, par les faciès géologiques et hydrogéologiques de cette région. Cette dureté, combinée aux autres caractéristiques chimiques et physico – chimiques de ces eaux, avait des impacts très négatifs sur le fonctionnement et la gestion du réseau de distribution ainsi que sur les installations utilisatrices d'eau. En effet les dépôts de calcaire et la corrosion sont les deux problèmes majeurs dont les conséquences techniques et financières.

Dans les pays en voie de développement à climat aride, le rôle des eaux souterraines est d'autant plus important qu'elles constituent souvent la seule source d'approvisionnement en eau potable et sont donc vitales pour le développement de ces pays. En l'Algérie le nord est humide et pluvieux et le sud sec et aride. La maîtrise de l'eau est un aspect fondamental du développement humain. La demande croissante en eau, soit pour l'alimentation en eau potable, soit pour l'usage agricole et industriel, nécessite une étude hydrogéologique et hydrochimique très approfondie afin de mieux protéger et gérer cette ressource.

Les eaux souterraines et de surface en Algérie ont fait l'objet de plusieurs études quantitatives et qualitatives (Tabouche and Achour 2004; Ghebouli and Elhocine 2008; Ketrane et al. 2010; Belkhiri et al. 2011).

Les eaux dissolvaient différents minéraux et roches tels que, le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'anhydrite (CaSO_4), les calcaires (CaCO_3), la dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), le sel gemme (NaCl), avec des différents coefficients de solubilité. Dans la zone aérée se produit une oxydation des sulfures et d'autres oxydes ferreux ou manganoux. Donc, d'autres acides prennent naissance suite à ces réactions chimiques tels que : l'acide sulfurique, résultant de l'oxydation des sulfures, acide nitrique provenant de la nitrification. Ces acides jouent un rôle non négligeable à côté de l'acide carbonique résultant de la dissolution du gaz carbonique provenant de l'atmosphère ou des sols cultivables et de la matière organique, dans l'attaque chimique des roches carbonatées.

IV.2. PRÉSENTATION DE LA RÉGION DE BATNA

La wilaya de Batna, objet de notre étude, est présentée en figure (IV.1) ; elle est située au Nord-Est de l'Algérie, dans la région des Aurès. Elle est limitée au Nord par la wilaya de Mila, à l'Est par celles de Khenchela et Oum-El-Bouaghi, au Sud par Biskra et à l'Ouest par M'Sila et Sétif, couvre une superficie d'environ 12192 Km². La wilaya de Batna située

dans une région où la température moyenne varie d'un maximum d'environ de 40 - 45 °C en été à un minimum allant de -5 à + 5°C en hiver.



Figure IV.1. Carte de la région de Batna

Notre étude a consisté en la caractérisation des eaux de la plupart des dairas environnantes. La méthodologie d'étude est présentée dans ce qui suit.

IV.3. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le but de ce travail est d'évaluer la qualité physico-chimique, le pouvoir entartrant et les équilibres calco - carboniques des eaux souterraines de la région de Batna.

Pour cela nous avons effectué des analyses sur 45 forages d'eau. Le détail de ces analyses est présenté en annexe ; les principales analyses sont les suivantes :

- Physiques : pH, conductivité, température
- Chimiques : Les cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ ainsi que les anions HCO_3^- , SO_4^- , Cl^- et NO_3^- .

De ces analyses nous avons déduit :

- Le tracé des cartes des différents paramètres analysés ou mesurés par logiciel Surfer 9.0.
- Le calcul des indices de saturation (LSI de Langelier, S-DSI de Stiff-Davis, RSI de Ryznar, ...).
- Étude de l'influence du pH et de la température sur les indices de saturation (LSI, S-DSI, RSI, ...).

- Le calcul et le tracé des courbes d'équilibre calco-carbonique selon la méthode Legrand-Poirier-Leroy (LPL).
- Étude de l'influence de la température et de la sursaturation sur les courbes calco-carboniques.

IV.3.1. Prélèvement des échantillons d'eau

Le prélèvement des échantillons a été effectué à la sortie de la station de pompage de chaque forage, ils ont été prélevés. Les échantillons ont été prélevés selon les normes et procédures de prise, transport et conservation.

Avant d'effectuer le prélèvement on laisse l'eau s'écouler pendant au moins 5 min, afin d'évacuer l'eau qui aurait pu stagner dans les canalisations. Le matériel de prélèvement doit faire l'objet d'une attention particulière. On a utilisé des flacons en matière plastique (facilité de transport et nettoyage etc.). Les échantillons ont été conservés à 4°C jusqu'au moment de l'analyse et ce pour limiter toute évolution. Les mesures de température, pH et de la conductivité, ont été réalisées in situ. Les analyses chimiques ont été effectuées dans les premières 72 heures au laboratoire.

IV.4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.4.1. Caractéristiques physico-chimiques des eaux de la région de Batna

IV.4.1.1. La carte de la température

Il faut rappeler que seule la température mesurée immédiatement lors du prélèvement est celle à prendre en considération.

La température influe directement sur la cinétique et la thermodynamique des différents processus ; en effet elle joue un rôle très important dans la solubilité des sels, des gaz et des équilibres chimiques (Plummer and Busenberg 1982). La formation du carbonate de calcium est largement favorisée par l'élévation de la température qui, en libérant du gaz carbonique, accélère la précipitation du tartre, et par conséquent influence la conductivité et le pH; aussi, la température influence l'activité biologique des organismes vivant dans l'eau (Rodier. J et al. 2009).

Les températures des eaux de la région étudiée varient entre 12 et 34,1°C figure (IV.2). Les mesures montrent que la zone de Ain Touta (forages n°21 et n°22) est celle qui présente les plus fortes températures (30.8 et 34.1°C) ; ces valeurs sont supérieures à la valeur guide donnée par l'OMS (25°C) mais elles n'ont pas d'incidence directe sur la santé humaine.

Par contre la zone d'Ain Skhoune (intersection des routes vers Batna, Sétif et Constantine forage n°43) présente une plus faible température (12°C). L'évolution de la température est due à plusieurs facteurs, tels que la profondeur des aquifères et le gradient géothermique (Abdennasser 2013).

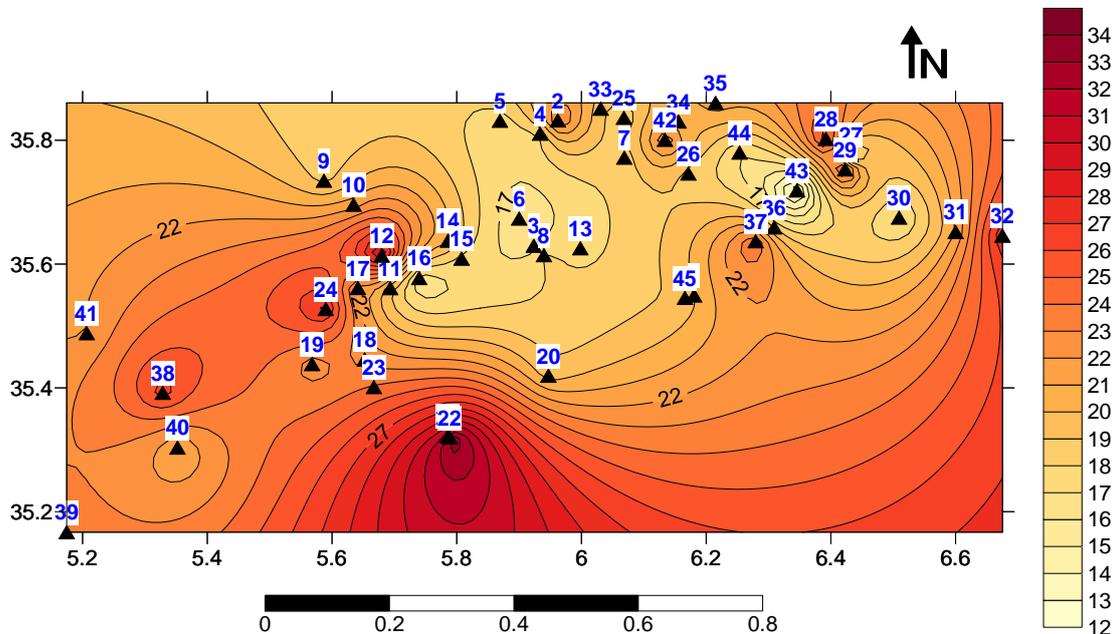


Figure IV.2. Carte de la température des eaux souterraines de la région de Batna.

IV.4.1.2. La carte de conductivité

La minéralisation correspond à la totalité des sels dissous contenus dans l'eau. La mesure de la conductivité électrique, est probablement l'une des plus simples et plus importantes pour le contrôle de la qualité des eaux. La conductivité est fonction de la concentration en espèces ionisés, principalement de nature minérale.

Les valeurs mesurées de la conductivité électrique (CE) des eaux de la région de Batna varient entre 0.51 et 5 mS/cm. les variations de la conductivité électrique sont liées aux modifications de la minéralisation globale.

Les valeurs les plus élevées sont enregistrées au Nord (forages n°29, 35 et 44) et à l'Est (forages n°31 et n°32) de la ville de Batna, et le forage n°39 située à la partie Sud-Ouest de la ville de Batna figure (IV.3). Les valeurs mesurées de la conductivité indiquent une minéralisation élevée car elles sont toutes globalement supérieures à 3.0 ms/cm. Cette élévation de la conductivité est liée à la géologie des terrains traversés riches en sels minéraux, induisant une forte minéralisation de l'eau.

Les conductivités les plus faibles (inférieures à 1.0 ms/cm) sont enregistrées dans la partie Ouest et Nord-Ouest de la ville de Batna. Un cas particulier (forage n°27) présente une conductivité faible 0.6ms/cm est située au côté Nord-Est de la ville de Batna et au voisinage de la commune de Ain Yagout. Les autres forages présentent des conductivités qui varient entre 1.0 et 2 ms/cm.

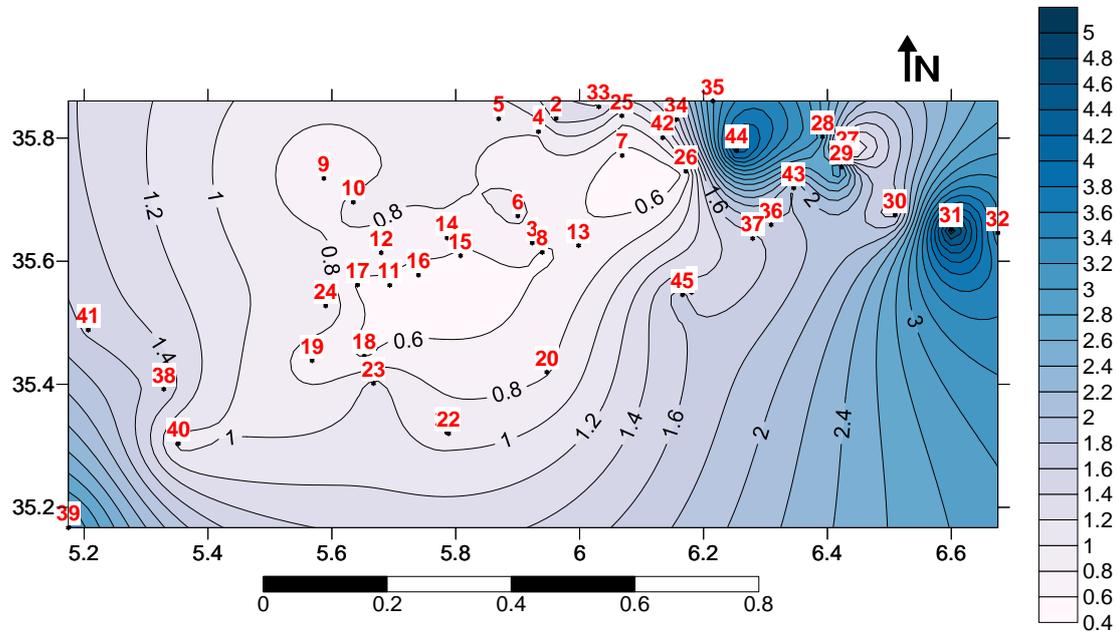


Figure IV.3. Carte de la conductivité des eaux souterraines de la région de Batna.

IV.4.1.3. La carte de pH

Le pH est un paramètre important qui renseigne sur le caractère agressif ou incrustant de l'eau. Le pH des eaux analysées est voisin de la neutralité avec un caractère plus ou moins alcalin, il varie entre 6.7 et 7.7. Les valeurs ne dépassent pas les valeurs de l'OMS requises pour les eaux de consommation (6.5-8.5). La plupart des eaux présentent aussi un caractère alcalin bicarbonaté du fait que le pH est souvent inférieur à 8,3. En général le pH est lié à la nature des terrains traversés.

Les valeurs les plus élevées de pH sont situées dans la zone Ouest de la ville de Batna (Forage n°19 pH=7.7 et forage n°41 pH=7.6). Par contre deux forages situées dans le côté Est (Chemoura) ont des valeurs de pH inférieures à 7 (forage n°31, pH=6.7 et 32, pH=6.9) figure (IV.4). L'origine de la baisse du pH peut être due à la dissociation de l'acide carbonique issu de l'atmosphère et de l'activité biologique.

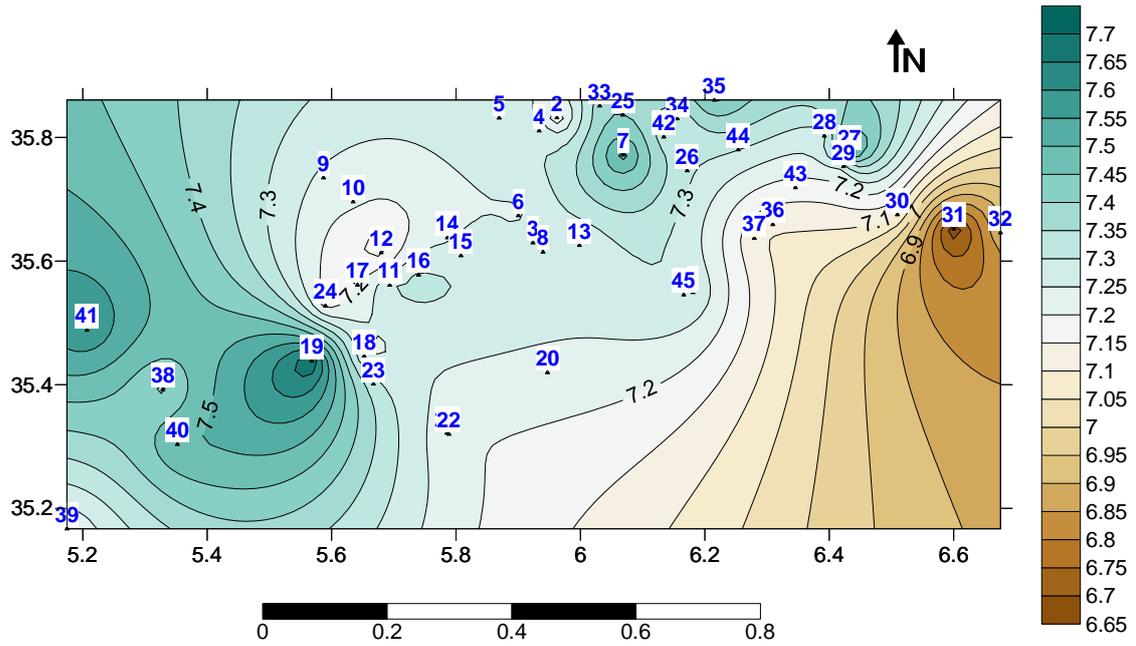


Figure IV.4. Carte de pH des eaux souterraines de la région de Batna.

IV.4.1.4. La carte du Calcium Ca^{2+}

Cet élément est fréquent dans les roches sédimentaires ; il provient essentiellement de la dissolution des roches carbonatées ($CaCO_3$ et $CaMg(CO_3)_2$) suite à la présence du gaz carbonique. Le calcium peut provenir également des formations gypsifères ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), qui sont facilement solubles (Belkhiri 2011). Ils n’existent pas de limites pour la teneur en calcium, mais une eau dure présente de nombreux inconvénients. L’OMS suggère des limites pour le Ca^{2+} (100 à 200 mg/l ou 25 à 50 °F).

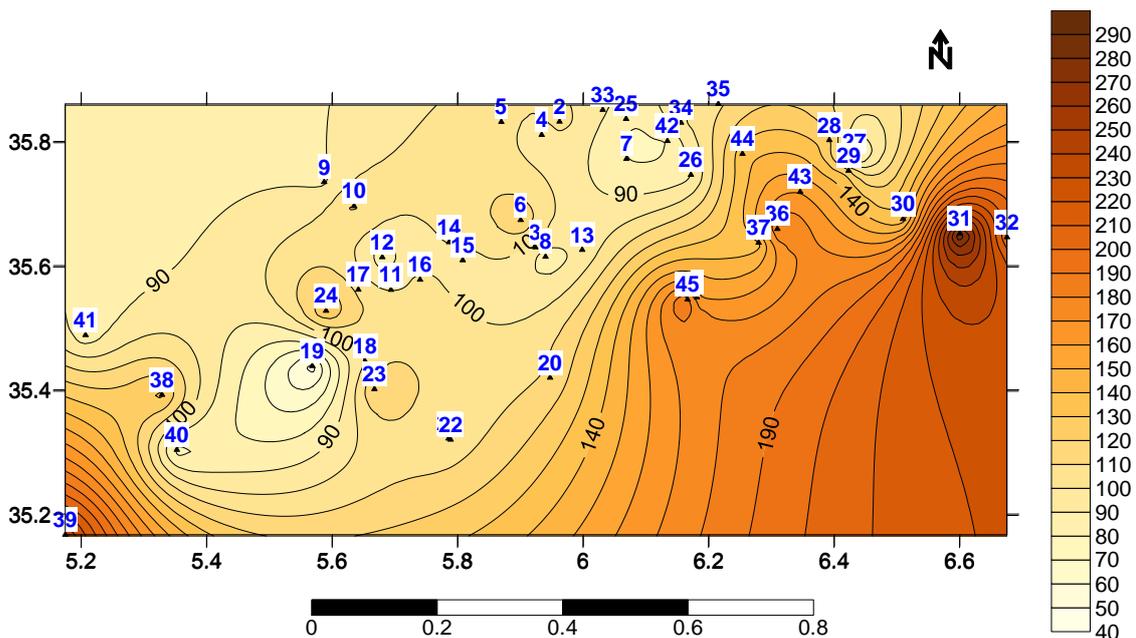


Figure IV.5. Carte de Calcium Ca^{2+} des eaux souterraines de la région de Batna.

Les résultats des analyses obtenus au laboratoire montrent que tous les points d'eau de la région de Batna présentent des concentrations supérieures à 70 mg/l, elles varient entre 74 et 288 mg/l.

Les valeurs les plus élevées sont enregistrées dans le côté Est de la ville de Batna (commune de Chemoura : forages n°31 et n°32), avec des concentrations de 289 et 200 mg/l respectivement, un cas particulier (forage n°39) présente une concentration de 241 mg/l est située dans la zone de M'doukal sur le côté Sud-Ouest de la ville de Batna figure (IV.5). Par contre les autres forages situés dans les côtés Nord-Ouest et au le centre-ville présentent des concentrations inférieure à 200 mg/l.

IV.4.1.5. La carte de Magnésium Mg^{2+}

Ses origines sont comparables à celles du calcium, car il provient de la dissolution des formations carbonatées à fortes teneurs en magnésium : magnésite ($MgCO_3$) et dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) (Vengosh and Rosenthal 1994).

La teneur en magnésium dans les eaux de la région étudiée varie entre 20 et 114 mg/l

L'évolution des teneurs en Mg^{2+} est identique à celles du calcium, sur le côté Est de la ville de Batna (forage n°31 et n°32) avec des concentrations de 97 et 90 mg/l.

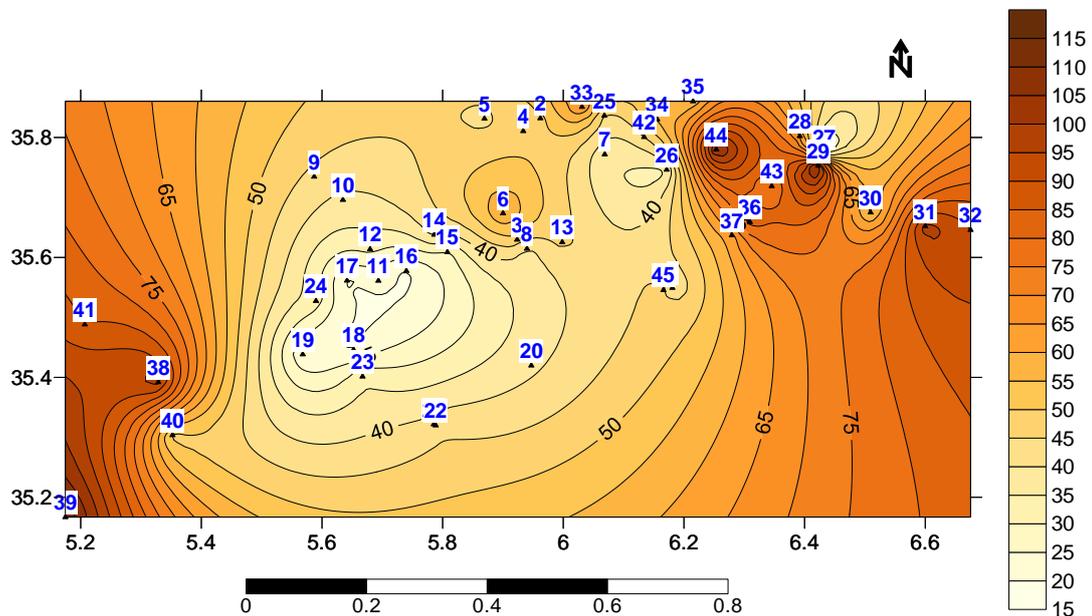


Figure IV.6. Carte de Magnésium Mg^{2+} des eaux souterraines de la région de Batna.

La comparaison des concentrations avec les normes de potabilité montre qu'une grande partie des forages d'eau (33.3%) possède des teneurs supérieures à la norme de potabilité (50mg/l), le forage n°39 située dans le côté Sud-Ouest de la ville présente une plus grande teneur en magnésium 114 mg/l, les valeurs très élevées de Mg^{2+} , qui ne peuvent être expliquées que par la présence de la dolomite.

La zone présentant de faible conductivité (inférieure à 1ms/cm) présente une faible concentration de Mg^{2+} . Le centre de la région étudiée présente des concentrations de 22mg/l (forage n°11) et 20 pour les trois forages n°16, 17 et 18.

IV.4.1.6. La carte du Sodium Na^+

Le sodium est toujours présent dans les eaux naturelles en proportions très variables ; il provient essentiellement du lessivage des formations riches en NaCl. Le sodium joue un rôle important en agriculture, pour l'irrigation à cause du fait de son action sur la perméabilité des sols, mais il peut présenter des inconvénients pour certains malades en cas de grandes quantités (Belkhiri 2011).

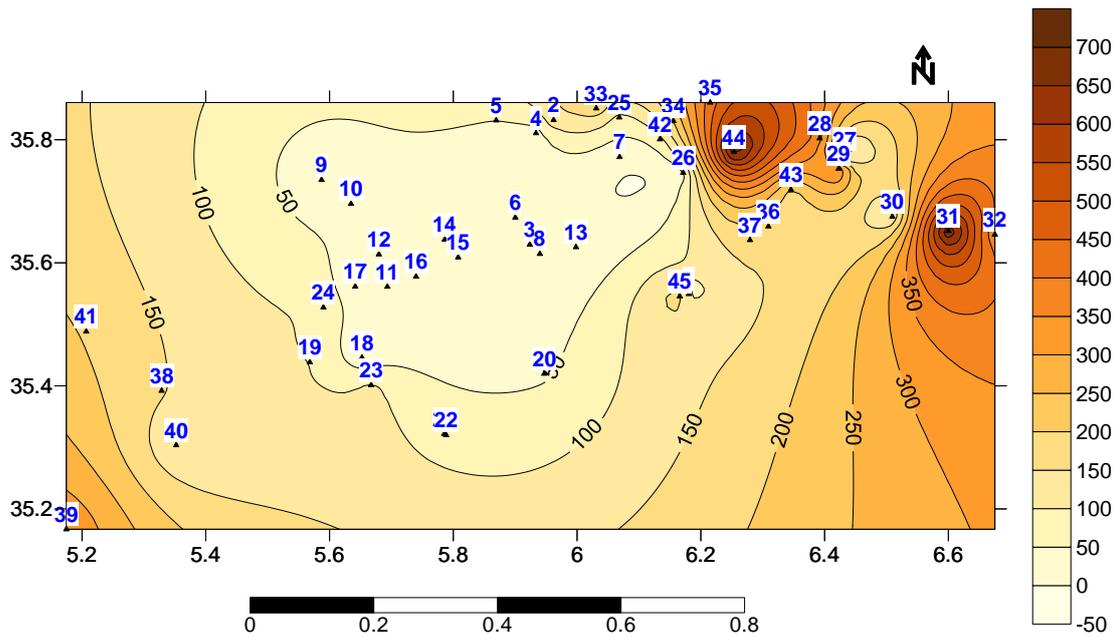


Figure IV.7. Carte de Sodium Na^+ des eaux souterraines de la région de Batna.

Dans le cas des eaux de la région étudiées, nous remarquons que 33.3 % des points d'eau dépassent la norme algérienne de 150 mg/l. La carte de teneurs en Na^+ figure (IV.7), montre que les concentrations varient de 7 mg/l jusqu'au 700mg/l, ceci indique qu'il y a un grand écart de concentration entre les différentes zones de la région de Batna. Les valeurs

les plus élevées de Na^+ 700 et 695 mg/l (forages n°31 et n°44) respectivement située dans les deux zones ; Chemoura coté Est, et Gadaine côté Nord de la ville de Batna.

Cette élévation de concentration est liée à la nature géologique des terrains traversés riches en sels minéraux de NaCl. La figure (IV.7) montre que le centre de la région étudiée présente des faibles teneurs en Na^+ , inférieure à 100ppm, (forages n°3-22) dans le côté Ouest de la ville de Batna.

IV.4.1.7. La carte de potassium K^+

Le potassium est beaucoup moins abondant que le sodium. Cette faible concentration est expliquée probablement par l'appauvrissement des sols et les terrains traversés par ces eaux, figure (IV.8).

Les résultats ont donnés des teneurs entre 0.7 et 21 mg/l, avec trois forages (n°31 et n°32 situées dans la zone de Chemoura coté Est et forage n°39 M'doukal coté Sud-Ouest de la ville de Batna) présentant des concentrations supérieures à la limite de potabilité (12mg/l) fixé par l'OMS.

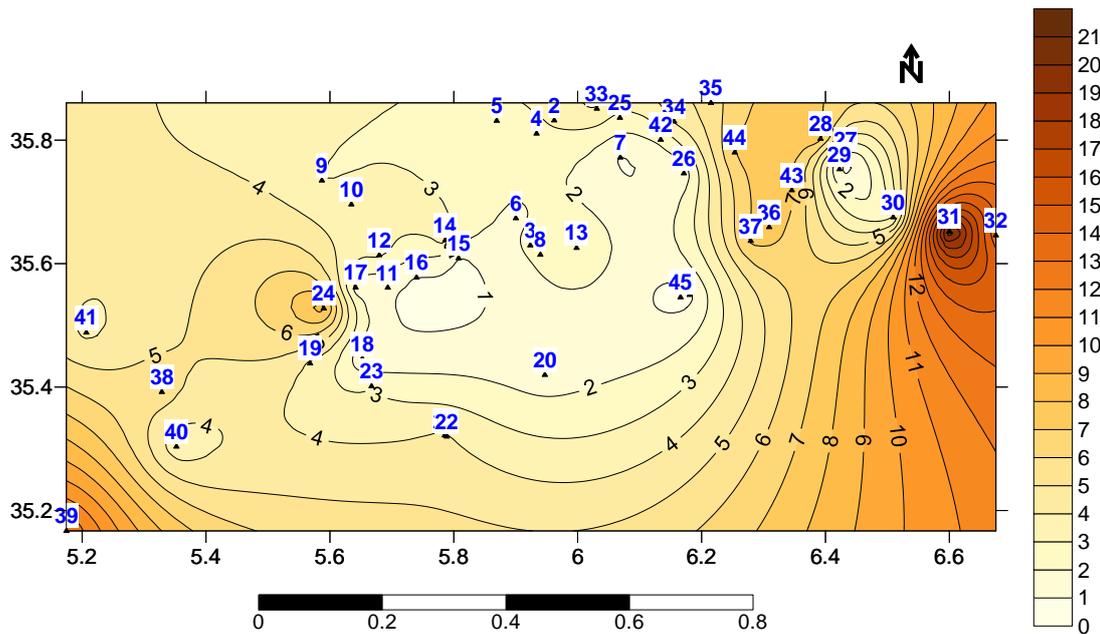


Figure IV.8. Carte de Potassium K^+ des eaux souterraines de la région de Batna.

IV.4.1.8. La carte de Bicarbonates HCO_3^-

Les bicarbonates sont généralement le résultat de l'équilibre physico-chimique entre trois phases : une phase solide (les roches), une phase liquide (l'eau) et une phase gazeuse (le gaz carbonique CO_2). Leur origine principale est la dissolution des roches carbonatées, donc sa concentration dans l'eau est fonction de la concentration du CO_2 dissout, de la température de l'eau, du pH de l'eau et de la nature des roches traversés.

La carte de teneurs en HCO_3^- figure (IV.9), montre que les concentrations en bicarbonates varient entre 256 et 561 mg/l.

La valeur la plus grande des bicarbonates HCO_3^- est enregistrée au niveau du forage n°31 de la commune de Chemoura située sur le côté Est de ville de Batna, il présente une concentration de 561 mg/l. Par contre toutes les autres zones présentent des concentrations inférieures à 400 ppm à l'exception de trois forages : Wad-Elma (forage n°13), Taxlente (forage n°15) et Sefiane (forage n°19), qui présentent des concentrations 439, 409 et 403 mg/l respectivement.

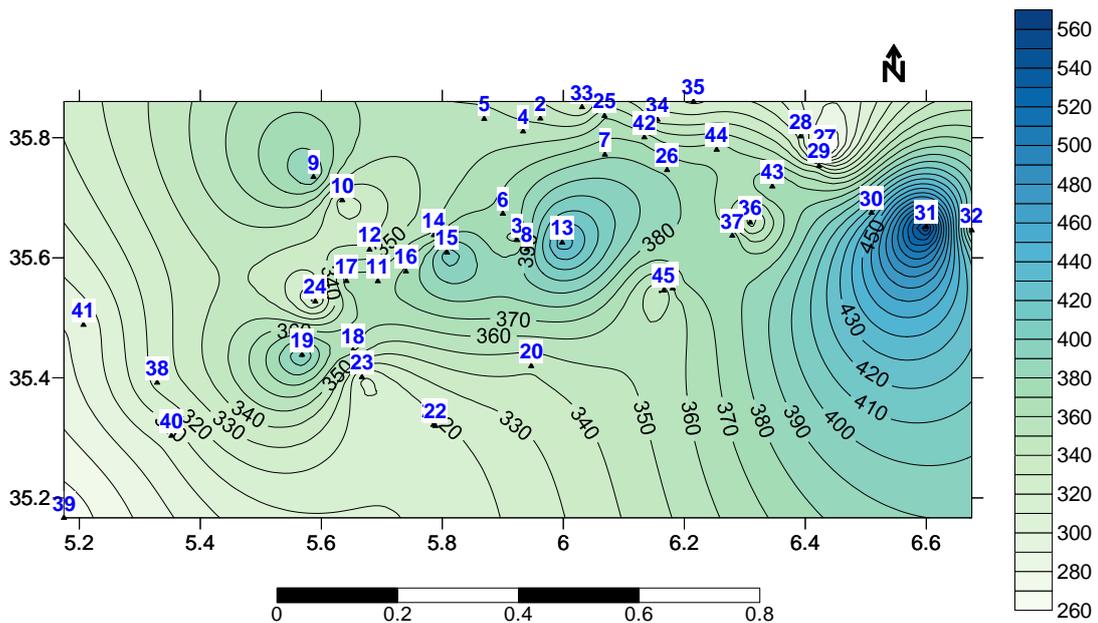


Figure IV.9. Carte de Bicarbonates HCO_3^- des eaux souterraines de la région de Batna.

IV.4.1.9. La carte des Sulfates SO_4^{2-}

Les eaux naturelles contiennent pratiquement toujours des sulfates, en proportion très variables. Leur présence résulte de la légère solubilité du sulfate de calcium des roches gypseuses, de l'oxydation des sulfures répandus dans les roches et des eaux usées industrielles contenant de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et de lessivage des engrais.

La forte concentration en sulfates provoque des troubles diarrhéiques qui peuvent intervenir notamment chez les enfants (Bendaoud 2015); aussi elles peuvent donner un goût désagréable à l'eau.

Les résultats des analyses obtenus au laboratoire montrent que les teneurs en sulfates sont très variables. Les teneurs varient de 9.5 mg/l au niveau du Taxlente (forage n°15) située sur le côté Ouest à 1004 mg/l au niveau de M'doukal (forage n°39) située sur le côté Sud-Ouest de la ville de Batna, cette concentration élevée peut être attribuée à la nature géologique du sol de la zone de M'doukal et le temps de contact avec les roches lorsqu'il est long. La teneur en sulfates pour environ 90% des forages répond aux normes de potabilité (400 mg/l). La zone qui présente des faibles concentrations est située sur le centre de la région étudiée figure (IV.10).

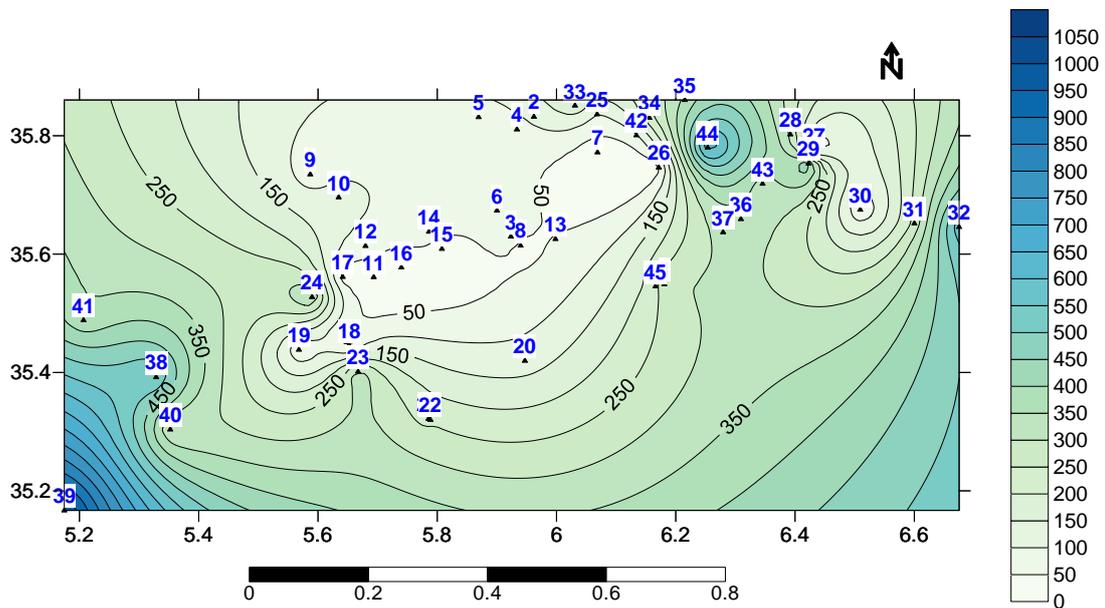


Figure IV.10. Carte de Sulfates SO_4^{2-} des eaux souterraines de la région de Batna.

IV.4.1.10. La carte des chlorures Cl^-

L'eau contient toujours des chlorures en proportion très variable. D'ailleurs, la teneur en chlorures augmente généralement avec le degré de minéralisation d'une eau. Dans l'eau potable, la concentration maximale acceptable est de 250 mg/l. Si la teneur est supérieure à cette valeur, elles donnent un goût désagréable et posent le problème de corrosion dans les canalisations. (Belkhiri 2011).

La carte des chlorures figure (IV.11) est similaire à les cartes de conductivité et de Sodium (figures IV.3 et IV.7) respectivement. La teneur en chlorures variée fortement de 21 au niveau de Taxlente, (forage n°15) qui présente une faible conductivité et teneur en Sodium, à 1312mg/l au niveau de Chemoura, qui présente, aussi, la valeur la plus grande de conductivité (5ms/cm) et une concentration de Sodium de 700mg/l.

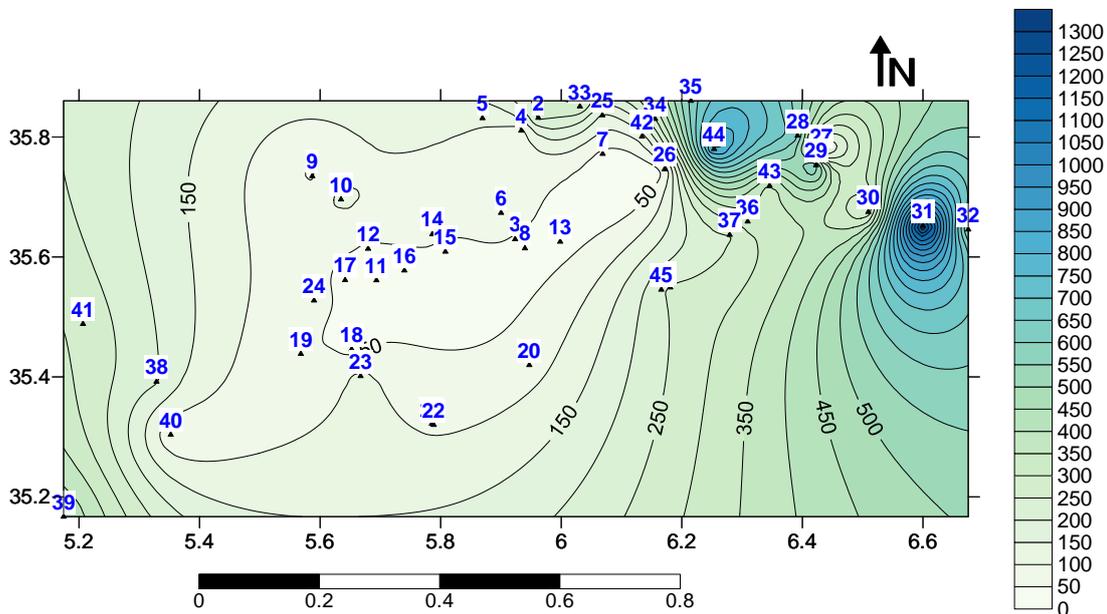


Figure IV.11. Carte de Chlorures Cl^- des eaux souterraines de la région de Batna.

IV.4.1.11. La carte des Nitrates NO_3^-

Les nitrates représentent la forme la plus oxygénée de l'azote, c'est une forme très soluble, sa présence dans les eaux souterraines est liée à l'utilisation intensive des engrais chimiques ou par les rejets d'eaux usées domestiques et industrielles ou d'origine naturelle.

La figure (IV.12) montre que les concentrations des nitrates varient de 0.00 mg/l au niveau de Wad-Elma (forage n°13) et Sefiane (forage n°19) à 54 mg/l au niveau de Laksar Bellezma (forage n°6) située sur le côté Nord-Ouest de la ville de Batna. On peut dire que les teneurs en nitrates au niveau de la région étudiée sont faibles sauf deux zones : la zone de Djarma 53.6 mg/l (forage n°36), située sur le côté Nord-Est de la ville de Batna, et la

zone de Laksar Bellezma (forage n°6). Cette concentration élevée de nitrates peut être expliquée par l'utilisation intensive des engrais chimiques et les rejets d'eaux usées domestiques ou industrielles (Djarma).

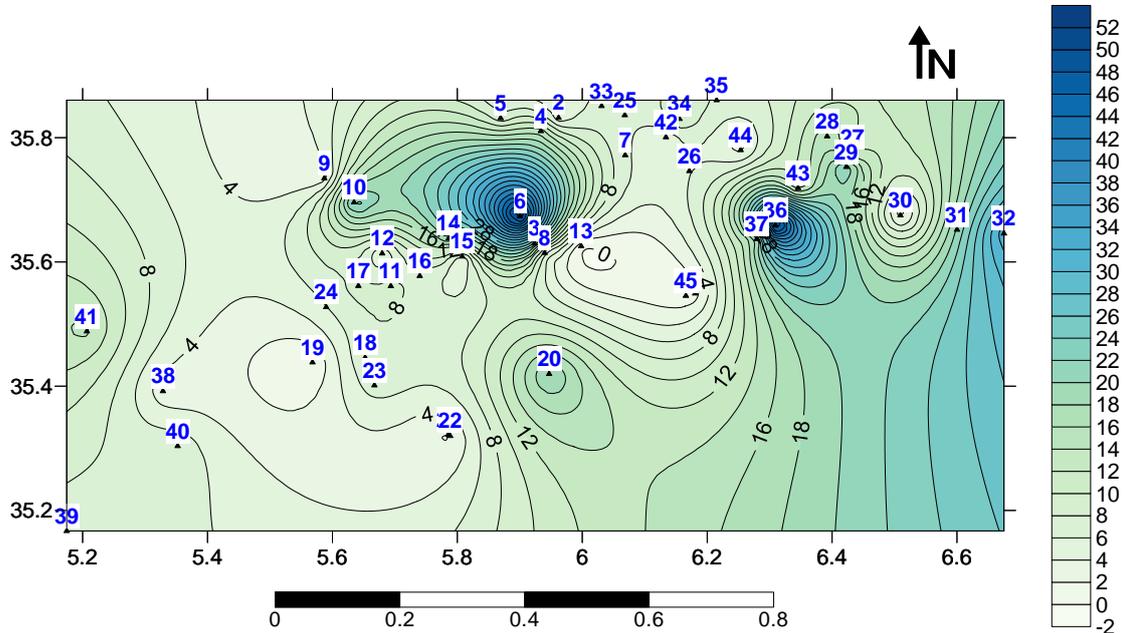


Figure IV.12. Carte de Nitrates NO_3^- des eaux souterraines de la région de Batna.

IV.4.2. Évaluation du risque d'entartrage

Pour l'évaluation du risque de précipitation de CaCO_3 (entartrage) des eaux, nous avons utilisé deux méthodes ;

- La méthode basée sur les calculs des indices de saturation.
- La méthode basée sur les courbes d'équilibres calco-carbonique (méthode LPL de Legrand-Poirier-Leroy).

IV.4.2.1. La méthode basée sur les indices de saturation

Pour l'évaluation du risque de corrosion ou d'entartrage dans la tuyauterie et les équipements tels que les échangeurs de chaleur industriels ou chauffe-eau domestiques, nous avons calculé les indices de (stabilité) saturation de Langelier (LSI), Ryznar (RSI), Stiff-Davis (S-DSI), Puckorius (PSI), l'indice de Larson-Skold (L-SI) et le potentiel de précipitation du carbonate de calcium (CCPP) pour les eaux naturelles de 45 forages de la région de Batna.

- **pH de saturation (pH_s)**

Le pH théorique, où il n'y a ni précipitation ni dissolution du CaCO₃, est appelé le pH de saturation pH_s Eq (IV.2) : en effet, dans ces conditions, l'eau est juste " saturée " en CaCO₃ : elle n'est ni sous-saturée (elle tendrait à en dissoudre) ni sursaturée (elle tendrait à en déposer).

L'expression du pH_s est formulée en combinant l'équation d'équilibre de la deuxième ionisation de l'acide carbonique (Eq.I.3) avec l'équation du produit de solubilité (Eq.I.8).

La combinaison des équations Eq. I.3 et I.8 donne :

$$K_s = \left(\text{Ca}^{2+} \right) \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_3\text{O}^+)} K_2 = [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{HCO}_3^-] \gamma_{\text{HCO}_3^-} 10^{(\text{pH}_s - \text{pK}_1)} \quad \text{Eq (IV.1)}$$

En prenant le logarithme sur l'équation (IV.1) on obtient :

$$\text{pH}_s = \text{pK}_2 - \text{pK}_s - \text{Log} [\text{Ca}^{2+}] - \text{Log} [\text{HCO}_3^-] - \text{Log} \gamma_{\text{HCO}_3^-} - \text{Log} \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \quad \text{Eq (IV.2)}$$

a. Calcul de l'indice de saturation de Langelier (LSI)

Comme nous avons illustré dans le troisième chapitre l'indice de saturation de Langelier (LSI) est égal à la différence entre le pH mesuré (pH_{mes}) de l'eau et son pH de saturation (pH_s), selon l'équation (III.10).

Les résultats de calcul de l'indice de Langelier (LSI), l'influence du pH, l'influence de la température et la comparaison de l'effet du pH et de la température sur le LSI pour les eaux des forages de la région de Batna sont présentées dans la figure (IV.13).

d'après de la figure (IV.13.a) et la définition du LSI (tableau III.1), toutes les eaux sont entartrantes (LSI>0), et il ya un risque de précipitation du carbonate de calcium dans toutes les zones de la région de Batna. L'intensité de la précipitation diffère pour chaque forage, et augmente avec le LSI. Les valeurs du LSI des eaux de la région de Batna varient entre 0.1 et 0.46. Les valeurs les plus élevées sont celles des forages 1, 7, 19, 38 et 45. Les variations du LSI dépendent principalement du pH mesurée, même si les concentrations des bicarbonates et du calcium sont faibles (Ghobadi Nia et al. 2010).

Le pH est un paramètre qui influe directement sur l'indice de Langelier équation (III.10). L'influence du pH_{mes} sur les valeurs du LSI calculé (figure IV.13.b), pour des augmentations de pH de 0.1, 0.2 et 0.3, nous constatons que LSI ainsi le risque de précipitation de CaCO₃ augmente avec le pH.

La température est un facteur qui affecte les réactions chimiques, notamment le dégagement du CO_2 et ainsi la précipitation de CaCO_3 . L'effet de la température sur le risque de précipitation du carbonate de calcium a été étudié figure (IV.13.c). En effet, l'indice LSI augmente avec l'augmentation de la température et ainsi des risques de précipitation.

La comparaison entre l'augmentation de pH et de température (figure IV.13.d), a montré qu'une augmentation de pH de 0.1 est équivalente d'augmentation de la température de 7°C .

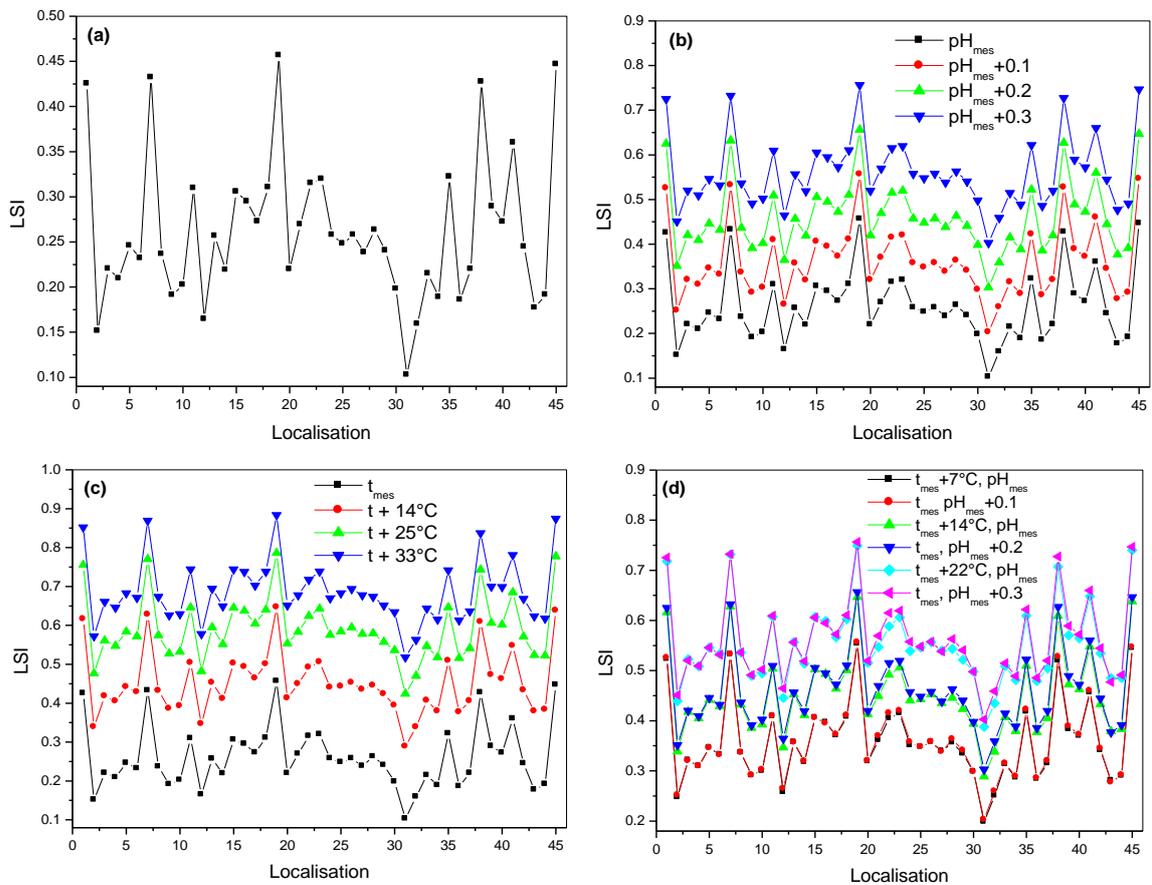


Figure IV.13. Les valeurs de l'indice de saturation de Langelier (LSI) calculé pour les eaux de la région de Batna.

- (a) : Dans les conditions réelles de température et de pH.
- (b) : Influence de pH.
- (c) : Influence de la température.
- (d) : Comparaison entre le pH et la température.

b. Calcul de l'indice de saturation de Stiff-Davis (S-DSI)

L'indice de saturation de Stiff-Davis (S-DSI) est calculé avec la même méthode que celle de Langelier; (équation III.14), avec une différence dans le pH de saturation (pH_s) qui est défini par l'équation (III.15).

Les valeurs de (S-DSI) calculées pour chaque eau de la région étudiée sont représentées sur la figure (IV.14). Les effets du pH et de la température sur l'indice S-DSI sont aussi étudiés et sont rassemblés dans les figures (IV.14.a et b).

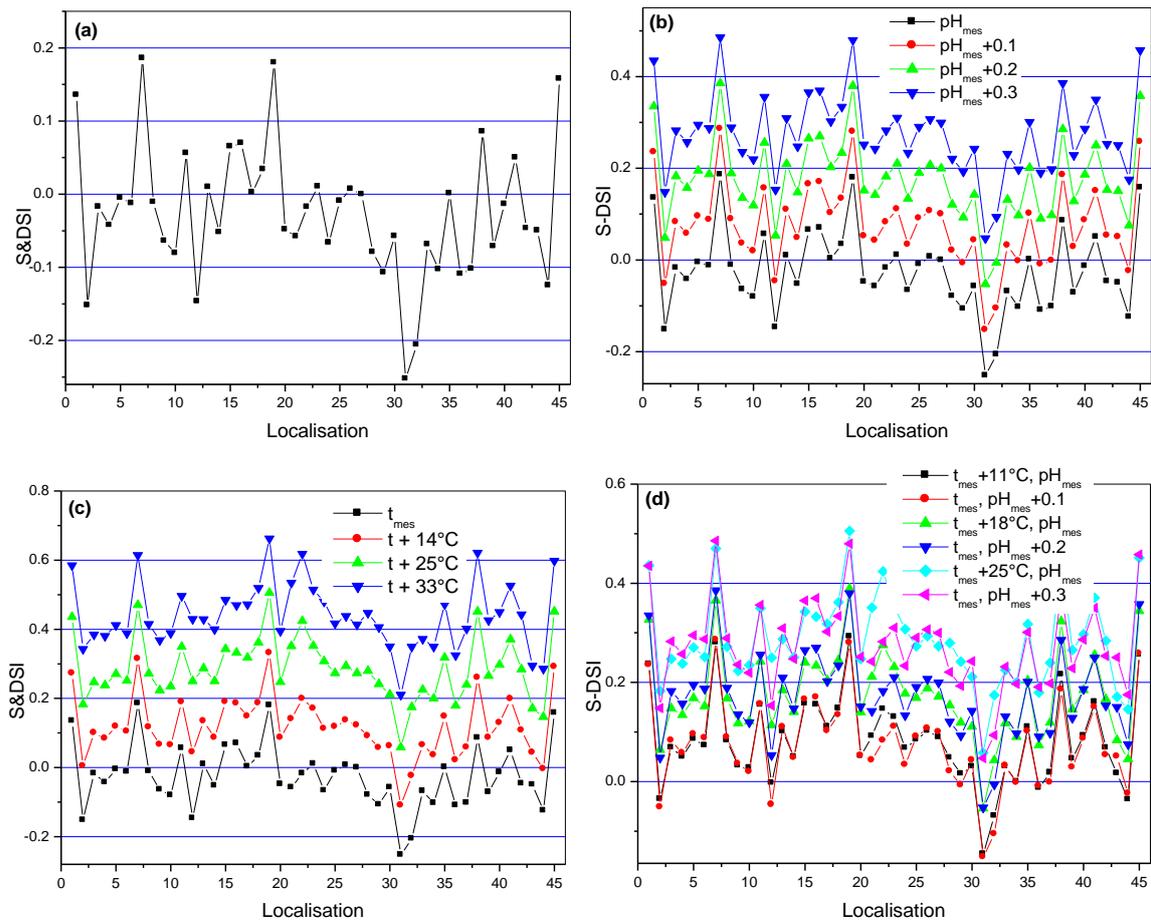


Figure IV.14. Les valeurs de l'indice de saturation de Stiff-Davis (S-DSI) calculé pour les eaux de la région de Batna.

- (a) : Dans les conditions réelles de température et de pH.
- (b) : Influence de pH.
- (c) : Influence de la température.
- (d) : Comparaison entre le pH et la température.

L'indice de saturation de Stiff-Davis (S-DSI), présenté au troisième chapitre, a été établi pour les eaux de haute salinité. Par contre les eaux de la région étudiée ont des conductivités inférieures à 5mS/cm. La figure (IV.14.a) montre que plus de 75% des valeurs de l'indice S-DSI sont proches de 0 (-0.1 à 0.1) ; ce qui indique que ces eaux sont

proches de l'équilibre. Quelques valeurs du S-DSI sont supérieures à 0.1 (forages n° : 1, 7, 19 et n°45) montrant leur caractère entartrant. Par contre les forages n° : 2, 12, 31, 32 et 44 présentent une nature plutôt agressive.

La comparaison des deux indices (LSI et S-DSI) montre que, en général, les prévisions du LSI sont plus pessimistes (eaux plus entartrantes) que celles du S-DSI. Une étude effectuée par (Ghobadi Nia et al. 2010) est montrée que l'indice de Langelier est plus approprié que l'indice de Stiff-Davis pour les conductivités inférieures à 15mS/cm.

Le S-DSI, calculé pour des augmentations de pH de 0.1, 0.2 et 0.3 et de température de 14, 25 et 33°C (figures IV.14.b et IV.14.c) respectivement, montre que le risque de précipitation de CaCO₃ augmente avec l'augmentation du pH_{mes} et/ou avec l'augmentation de température.

La comparaison entre l'augmentation de pH et de température figure (IV.14.d), a montré qu'une augmentation de pH de 0.1 est équivalente à une augmentation de température de 11°C.

c. Calcul de l'indice de saturation de Ryznar (RSI)

L'indice de saturation de Ryznar (RSI) utilise la même formule que celle de Langelier pour calculer le pH_s (équation III.13).

Les résultats du calcul de l'indice de Ryznar (RSI), l'influence du pH, de la température et la comparaison des effets du pH et de la température sur le RSI pour les eaux des forages de la région de Batna sont présentées dans la figure (IV.15).

La figure (IV.15.a) montre que toutes les valeurs de l'indice de Ryznar sont dans le domaine des eaux entartrantes et varient entre 6.4 et 7.07, ce qui provoque un léger risque de précipitation mais pas élevé selon le tableau (III.2).

La comparaison des résultats montre qu'en général, l'indice de Ryznar a donné une estimation du potentiel de précipitation plus faible que l'indice de Langelier. Selon l'indice de Ryznar, les eaux présentent un risque de précipitation de CaCO₃ plus élevé si le pH et la concentration de bicarbonate et de calcium sont plus élevés, alors que l'indice de Langelier dépend principalement du pH ; à pH élevé, il montre une estimation plus élevée du risque de précipitation, même si la concentration de bicarbonate et de calcium sont faibles (Ghobadi Nia et al. 2010).

L'effet du pH et de la température sur le risque de précipitation du carbonate de calcium a été étudié et présenté sur les Figures (IV.15.b et c) respectivement pour une augmentation du pH de 0.1, 0.2 et 0.3 et de température de 14, 25 et 33°C. Les résultats montrent la

même tendance pour l'indice de Ryznar; le risque de précipitation augmente avec l'augmentation de pH et de la température.

La comparaison entre l'augmentation de pH et de température (figure (IV.15.d), a montré qu'une augmentation de pH de 0.1 est équivalente d'à une augmentation de température de 3.5°C.

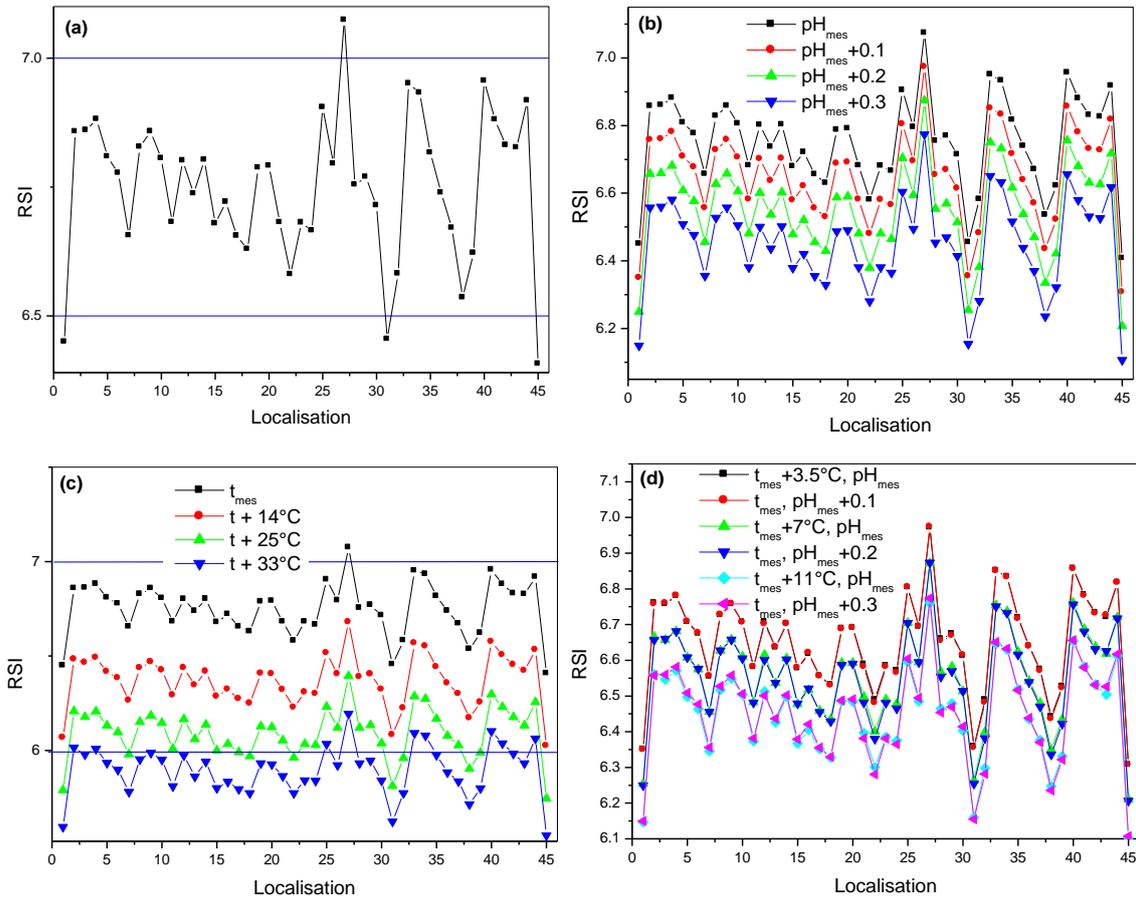


Figure IV.15. Les valeurs de l'indice de saturation de Ryznar (RSI) calculé pour les eaux de la région de Batna.

- (a) : Dans les conditions réelles de température et de pH.
- (b) : Influence de pH.
- (c) : Influence de la température.
- (d) : Comparaison entre le pH et la température.

d. Calcul de l'indice de saturation de Puckorius (PSI)

L'indice de saturation de Puckorius (PSI) est calculé de la même manière que l'indice de RSI avec une différence : le pH_{eq} dans l'indice PSI illustre l'effet tampon (équation III.18), tandis que l'indice RSI utilise le pH de l'eau. Les résultats de calcul de l'indice de Puckorius (PSI) sont présentés dans la figure (IV.16).

La figure (IV.16.a) montre que tous les valeurs de PSI dans le domaine des eaux entartrantes varient entre 4.67 et 6.67, ce qui provoque un risque de précipitation modéré et élevé pour le forage n° 31 de Chemoura selon l'interprétation de PSI, tableau (III.2). La figure (IV.16.b) montre qu'aucune influence de l'augmentation de pH sur l'indice de Puckorius n'est constatée, par contre l'augmentation de la température provoque l'augmentation du risque de précipitation, figure (IV.16.d).

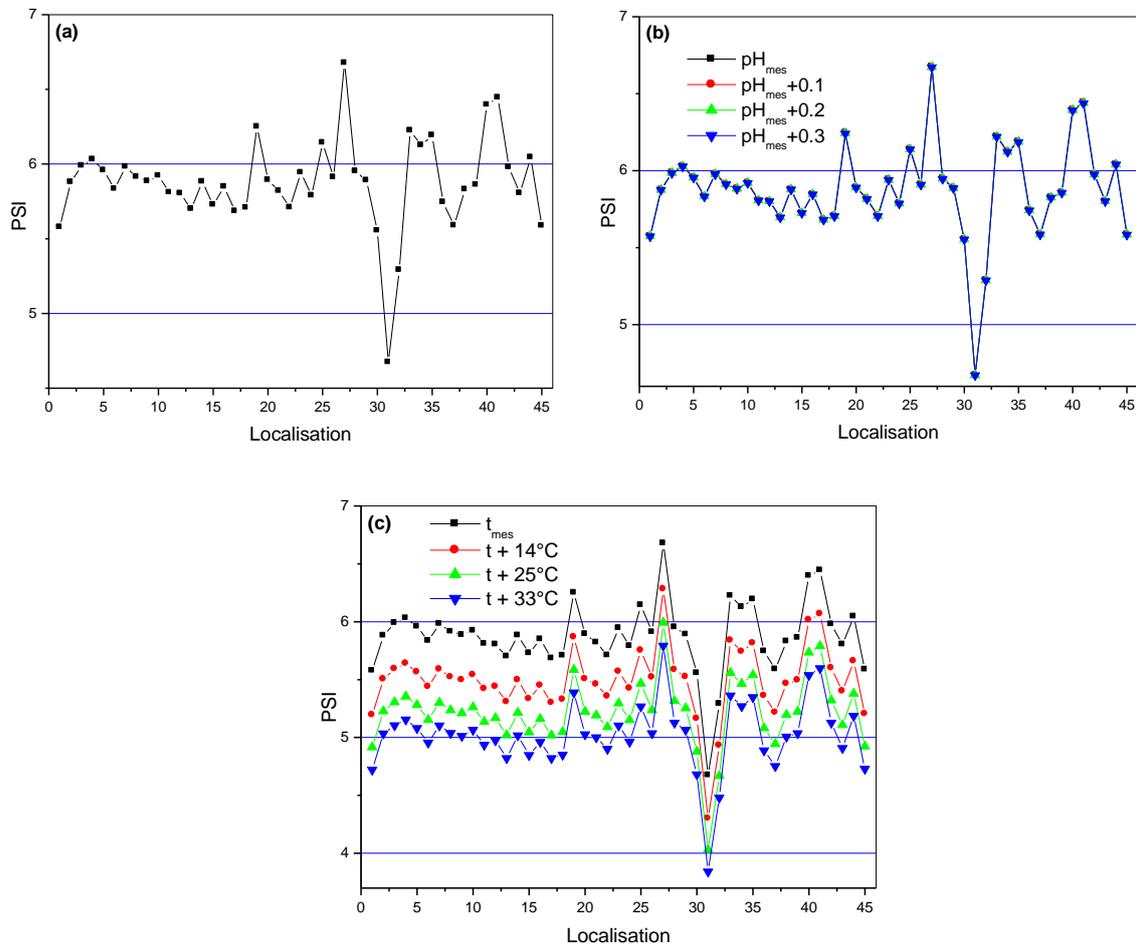


Figure IV.16. Les valeurs de l'indice de saturation de Puckorius (PSI) calculé pour les eaux de la région de Batna.

(a) : Dans les conditions réelles de température et de pH.

(b) : Influence de pH.

(c) : Influence de la température.

e. Calcul de l'indice de Larson-Skold (L-SI)

Le risque de corrosion par piqûre dans l'acier peut être prévu, utilisant l'indice de Larson-Skold (L-SI), où les ions chlorure et sulfate sont considérés comme les espèces responsables des caractéristiques agressives des eaux. La formule empirique de l'indice de Larson-Skold (L-SI) équation (III.21) est basée sur de nombreuses expérimentations effectuées par les américains Larson et Skold, qui ont estimé que cet indice ne devrait pas dépasser 0,2 ou 0,3.

Les valeurs de l'indice de Larson-Skold (L-SI) calculées pour chaque eau de la région étudiée sont représentées sur la figure (IV.17.a). Les résultats obtenus montrent que plus de 48% des forages présentent des caractéristiques très corrosives (M'doukal, Gadaine, Chemoura, Lazrou...) et plus de 15,5% sont même corrosifs.

Les deux figures (IV.17.b et c) montrent que le pH et la température n'ont aucun effet sur l'indice de Larson-Skold.

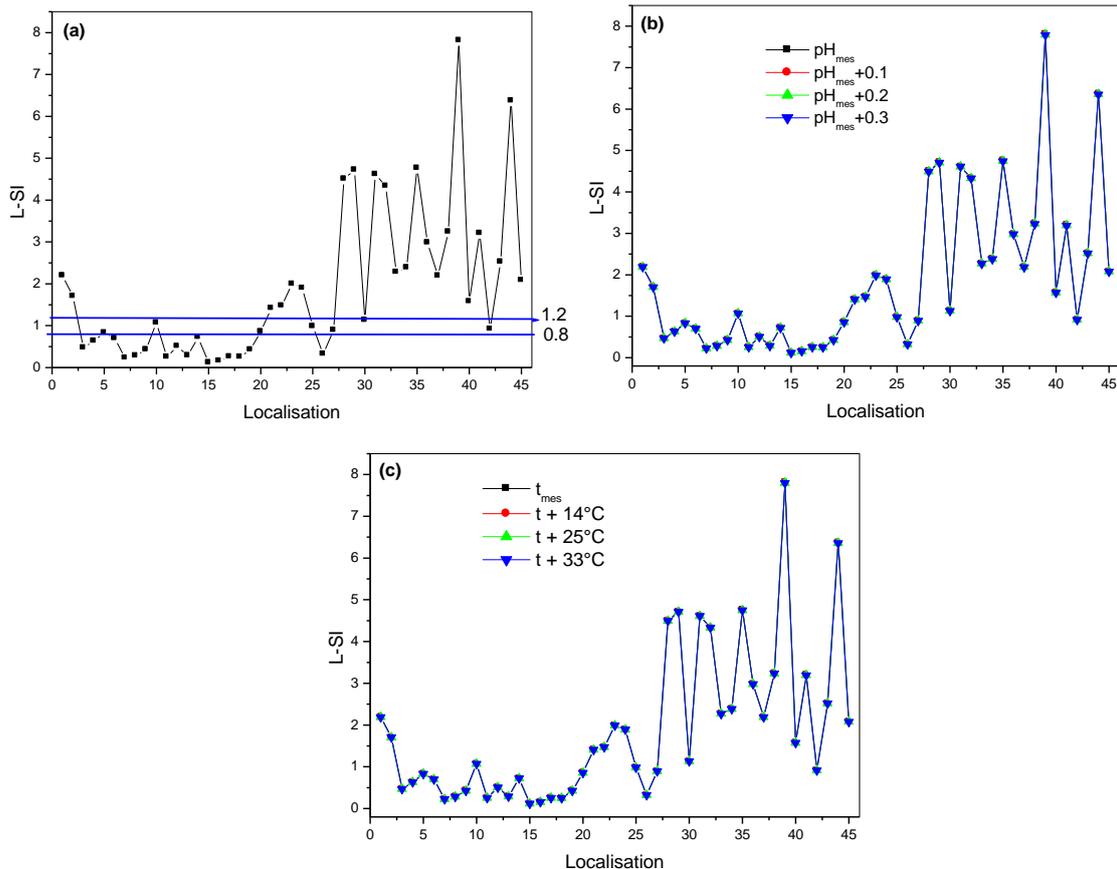


Figure IV.17. Les valeurs de l'indice de saturation de Larson-Skold (L-SI) calculé pour les eaux de la région de Batna.

(a) : Dans les conditions réelles de température et de pH.

(b) : Influence de pH.

(c) : Influence de la température.

f. Calcul de Potentiel de Précipitation de Carbonate de Calcium (CCPP)

Le potentiel de précipitation du carbonate de calcium (CCPP) prédit à la fois la tendance à précipiter ou à dissoudre du CaCO_3 et la quantité de CaCO_3 qui peut être précipitée pour les eaux sur-saturées ou dissoute pour les eaux sous-saturées.

Les valeurs de CCPP calculées par l'utilisation de diagrammes Caldwell- Lawrence (figure III.6) sont présentées dans la figure (IV.18). Les résultats de calcul montrent que toutes les eaux des zones étudiées sont entartrantes ($\text{CCPP} > 0$), ce qui provoque la précipitation de CaCO_3 à des quantités variant entre 12 et 45ppm, la valeur la plus grande est 45ppm pour les deux forages (n°1 et n°45) au niveau de la ville de Batna, et une valeur basse de 12ppm pour le forage n°27 au niveau de Ain Yagout.

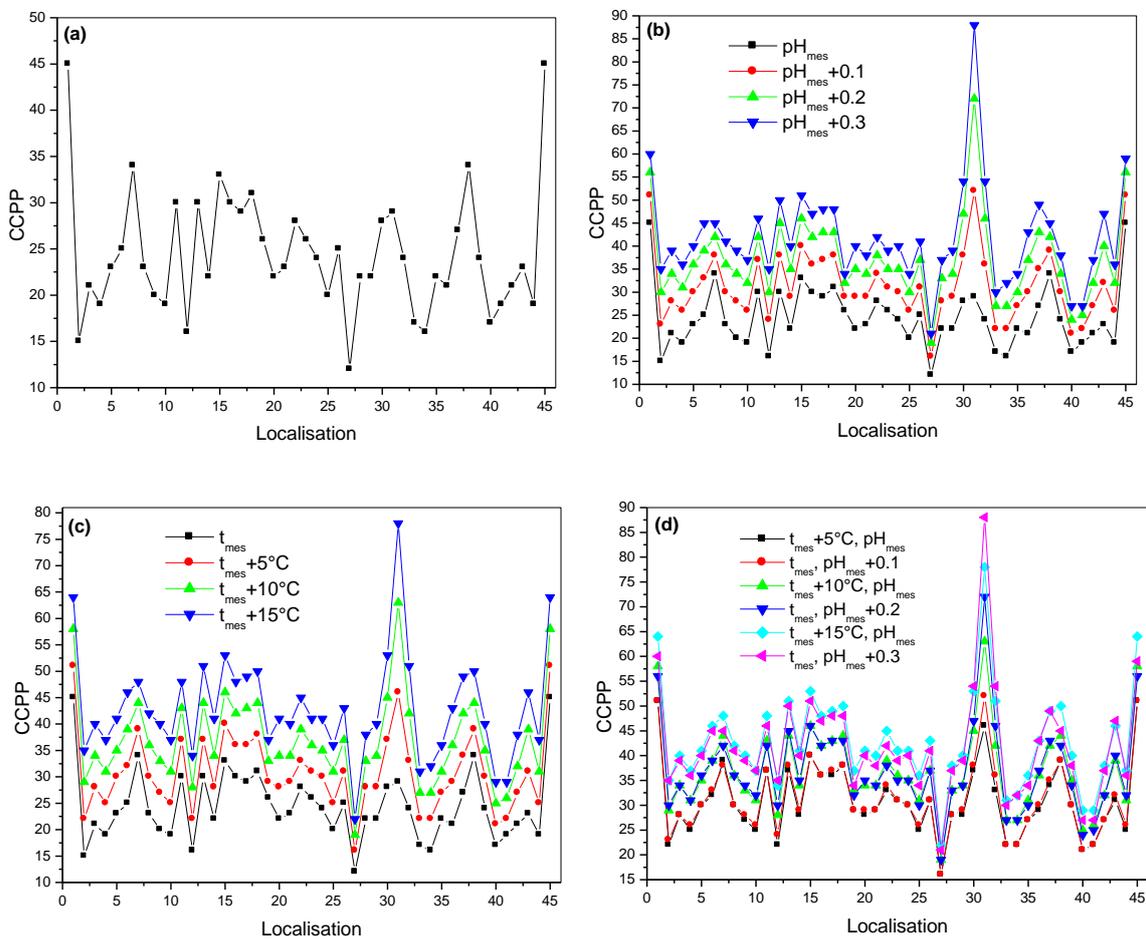


Figure IV.18. Les valeurs de Potentiel de Précipitation de Carbonate de Calcium (CCPP) calculé pour les eaux de la région de Batna.

- (a) : Dans les conditions réelles de température et de pH.
- (b) : Influence de pH.
- (c) : Influence de la température.
- (d) : Comparaison entre le pH et la température.

Les deux figures (IV.18. b et c) montrent que la quantité de carbonate de calcium qui peut être précipitée augmente avec l'augmentation du pH et de la température. Les résultats ont aussi montré, que l'effet d'une augmentation de pH de 0.1 est équivalente à une augmentation de température de 5°C figure (IV.18.d).

IV.4.2.2. La méthode basée sur les courbes d'équilibre calco-carboniques

Nous avons sélectionné sur les 45 forages huit échantillons représentatifs des différentes zones de la région de Batna, pour la caractérisation du pouvoir entartrant par la méthode LPL de Legrand-Poirier-Leroy.

Cette méthode nous a permis de déterminer la position des eaux par rapport à la courbe d'équilibre calco-carbonique (chapitre III). Nous avons déterminé à l'aide du calcul numérique les courbes d'équilibre calco-carboniques selon la méthode LPL de Legrand-Poirier-Leroy, pour les huit échantillons (forages) sélectionnés.

- **Résolution mathématique du système calco-carbonique**

On considère, à titre d'exemple, l'équilibre de dissociation du CO₂ libre (réaction (I.3)). La loi d'action de masse s'écrit par l'équation (I.2), on remplace les activités par leurs expressions en fonction des concentrations.

Pour l'ion HCO₃⁻ :

$$(\text{HCO}_3^-) = \gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-] \quad \text{Eq (IV.3)}$$

$\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ est le coefficient d'activité de l'ion HCO₃⁻.

Selon Debye et Huckel, le logarithme décimal de γ peut être calculé de la manière suivante:

$$\text{Log } \gamma_i = - A Z_i^2 \varepsilon \quad \text{Eq (IV.4)}$$

Dans l'équation (IV.4) :

A: est très voisin de 0.5 tant que la température n'excède pas 60°C.

Z_i: la valence de l'ion considéré.

ε : peut être déterminé en fonction de la force ionique I de l'eau, tant que celle-ci est inférieure à environ 0.1 mol/l, par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{I}}{1+1.4\sqrt{I}} \quad \text{Eq (IV.5)}$$

La force ionique de l'eau s'exprime ainsi:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad \text{Eq (IV.6)}$$

C_i : la concentration de l'ion présent dans l'eau, exprimée en mol/l.

La loi d'action de masse s'écrit donc :

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{H}_3\text{O}^+] \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[\text{CO}_2] \gamma_{\text{CO}_2}} = \underbrace{\frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}}_{K_1} \gamma_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad \text{Eq (IV.7)}$$

Pour CO_2 , son activité est pratiquement égale à sa concentration.

$$\text{Alors : } K_1' = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]} \quad \text{Eq (IV.8)}$$

Pour les équilibres de dissociation des ions HCO_3^- , de l'eau et de CaCO_3 , on établirait de même les formules suivantes :

À partir de l'équation (I.3) on obtient :

$$K_2' = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \text{Eq (IV.9)}$$

L'équation (I.4) devient:

$$K_e' = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] \quad \text{Eq (IV.10)}$$

L'équation (I.8) devient:

$$K_s' = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Eq (IV.11)}$$

A partir de l'expression de la neutralité électrique déjà présentée dans le troisième chapitre, Eq (III.8).

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 2([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \text{Eq (IV.12)}$$

L'expression analytique de la courbe d'équilibre peut être déterminée dans le plan $\{[\text{Ca}^{2+}] - \text{CMT}\}$.

La combinaison des équations (IV.9 et IV.11) donne :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K'_s [\text{H}_3\text{O}^+]}{K'_2 [\text{Ca}^{2+}]} \quad \text{Eq (IV.13)}$$

L'équation (IV.10) peut être écrite sous la forme :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K'_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{Eq (IV.14)}$$

L'équation (IV.11) peut être écrite sous la forme :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K'_s}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad \text{Eq (IV.15)}$$

En reportant les équations (IV.13 - IV.15) dans l'expression de la neutralité électrique équation (IV.12) on obtient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + 2([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) = \frac{K'_s [\text{H}_3\text{O}^+]}{K'_2 [\text{Ca}^{2+}]} + 2 \frac{K'_s}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{K'_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{Eq (IV.16)}$$

La multiplication de (IV.16) par $[\text{H}_3\text{O}^+]$ donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \left\{ [\text{H}_3\text{O}^+] + 2([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) \right\} = \left\{ \frac{K'_s [\text{H}_3\text{O}^+]}{K'_2 [\text{Ca}^{2+}]} + 2 \frac{K'_s}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{K'_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right\} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{Eq (IV.17)}$$

L'équation (IV.17) peut être arrangée sous la forme :

$$\underbrace{\left(\frac{K'_s}{K'_2} \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]} - 1 \right)}_A [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 2 \underbrace{\left([\text{Ca}^{2+}] - \lambda - \frac{K'_s}{[\text{Ca}^{2+}]} \right)}_B [\text{H}_3\text{O}^+] + \underbrace{K'_e}_C = 0 \quad \text{Eq (IV.18)}$$

Posons $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ dans l'équation (IV.18) on obtient alors une équation du second degré de la forme : $Ax^2 + Bx + C = 0$

Compte tenu de la forme de la courbe calco-carbonique, présente dans la figure (III.2).

Trois cas doivent être considérés (L. Legrand et al. 1981; L. Legrand and Leroy 1994):

1. $[Ca^{2+}]$ est inférieure à l'abscisse du point P : parmi les eaux dont la concentration en ions calcium est égale à $[Ca^{2+}]$, aucune ne peut être à l'équilibre calco-carbonique.
2. $[Ca^{2+}]$ est égale à l'abscisse du point P : parmi les eaux dont la concentration en ions calcium est égale à $[Ca^{2+}]$, une seule eau, représentée par le point P, est à l'équilibre calco-carbonique.
3. $[Ca^{2+}]$ est supérieure à l'abscisse du point P : parmi les eaux dont la concentration en ions calcium est égale à $[Ca^{2+}]$, deux eaux, représentées par deux points, et sont à l'équilibre calco-carbonique.

La résolution de l'équation (IV.18) conduit à deux solutions imaginaires ou deux solutions réelles, éventuellement confondues.

Les deux solutions réelles s'expriment par la formule suivante :

$$[H_3O^+] = \frac{[Ca^{2+}]^{-\lambda} \frac{K'_s}{[Ca^{2+}]} \pm \sqrt{\left([Ca^{2+}]^{-\lambda} \frac{K'_s}{[Ca^{2+}]}\right)^2 - \left(\frac{K'_s}{K_2 [Ca^{2+}]} - 1\right) K'_e}}{\frac{K'_s}{K_2 [Ca^{2+}]} - 1} \quad \text{Eq (IV.19)}$$

La combinaison des équations (III.1, IV.8, IV.9 et IV.11) donne la relation de carbone minérale totale (CMT).

$$CMT = \frac{K'_s}{[Ca^{2+}]} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 K_2} \right) \quad \text{Eq (IV.20)}$$

Le calcul de cette expression analytique de la courbe d'équilibre calco-carbonique, équation (IV.18) est donné par Legrand-Poirier-Leroy (L. Legrand et al. 1981; L. Legrand and Leroy 1994) où il met en évidence l'influence de λ en traçant les courbes d'équilibre avec des valeurs supérieures et inférieures à zéro dans le plan $\{CMT, [Ca^{2+}]\}$.

Dans notre cas, cette expression aura un rôle primordial étant donné la composition des eaux que nous allons étudier.

Les valeurs des constantes utilisées dans les calculs sont regroupées dans le tableau (IV.1).

Tableau IV.1. Variation des constantes utilisées en fonction de la température, pour des températures comprises entre 0°C et 80°C (L. Legrand et al. 1981; L. Legrand and Leroy 1994).

L'équation de constante	Température
$pK_1 = -646 \times 10^{-9} t^3 + 163.5 \times 10^{-6} t^2 - 12.3 \times 10^{-3} t + 6.583$	0°C - 80°C
$pK_2 = -328 \times 10^{-9} t^3 + 135.3 \times 10^{-6} t^2 - 15.04 \times 10^{-3} t + 10.627$	0°C - 80°C
$pK_e = -1.49 \times 10^{-6} t^3 + 270 \times 10^{-6} t^2 - 43.44 \times 10^{-3} t + 14.940$	0°C - 80°C
$pK_s = 444 \times 10^{-9} t^3 - 61 \times 10^{-6} t^2 + 14 \times 10^{-3} t + 8.022$	0°C - 80°C

- **Tracé des courbes d'équilibre**

Les courbes d'équilibre calco-carboniques tracées pour les huit échantillons sélectionnés sont représentées sur les Figures (IV.19-26) dans le plan {CMT, [Ca²⁺]} et calculées à partir de l'équation (IV.18).

- **Forage (n°3) de Merouana**

Les courbes d'équilibre calco-carboniques tracées par la méthode LPL de Legrand-Poirier-Leroy et appliquées à l'eau de Merouana sont données sur la figure (IV.19).

Sur la figure (IV.19) Le point M est le point caractéristique de l'eau étudiée : il est défini par son CMT et par sa concentration en calcium ; ces deux valeurs sont :

- calculées pour le CMT (à partir des mesures du TAC, du TA et du pH) ;
- mesurées pour le calcium (par la mesure du titre calcique)

On remarque que le point figuratif M ([Ca²⁺] = 2.4mM, CMT = 6.63mM) de cette eau est situé dans le domaine des eaux entartrantes (calcifiantes) par rapport à la courbe d'équilibre (C1 ; courbe d'équilibre calco-carbonique dans les conditions mesurées).

La courbe C4 dans la figure (IV.19) correspond à un coefficient de sursaturation $\beta = 40$; elle est dite courbe de précipitation spontanée de CaCO₃ où $[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = 40K_s'$ (L. Legrand et al. 1981; L. Legrand and Leroy 1994).

L'influence de la température sur les courbes calco-carboniques représentée sur les deux courbes C2 et C3 pour une augmentation de températures de 15°C et 30°C respectivement.

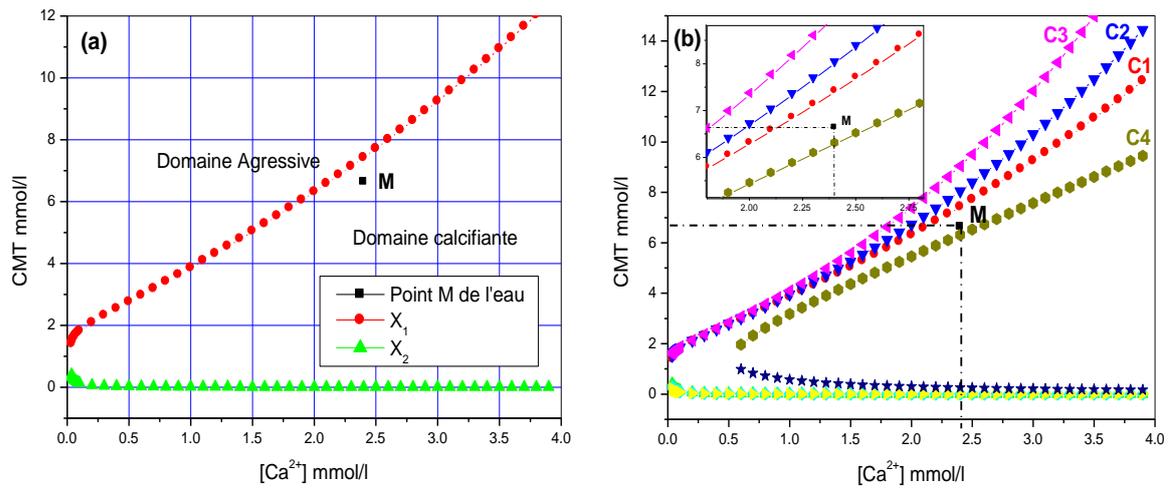


Figure IV.19. Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau de forage n°3 de Merouana.

(a) : dans les conditions réelles.

(b) : à température ($t_{mes}+15^{\circ}C$) courbe C2, à température ($t_{mes} +30^{\circ}C$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.

➤ Forage (n°17) de N'gaous

Les courbes de l'équilibre calco-carbonique de l'eau du forage de N'gaous (n°17) sont données sur la figure (IV.20). On note que la position du point figuratif M ($[Ca^{2+}] = 2.7mM$, $CMT = 6.75mM$) est située dans le domaine des eaux calcifiantes ; elle doit précipiter une quantité très faible de $CaCO_3$ pour atteindre l'équilibre.

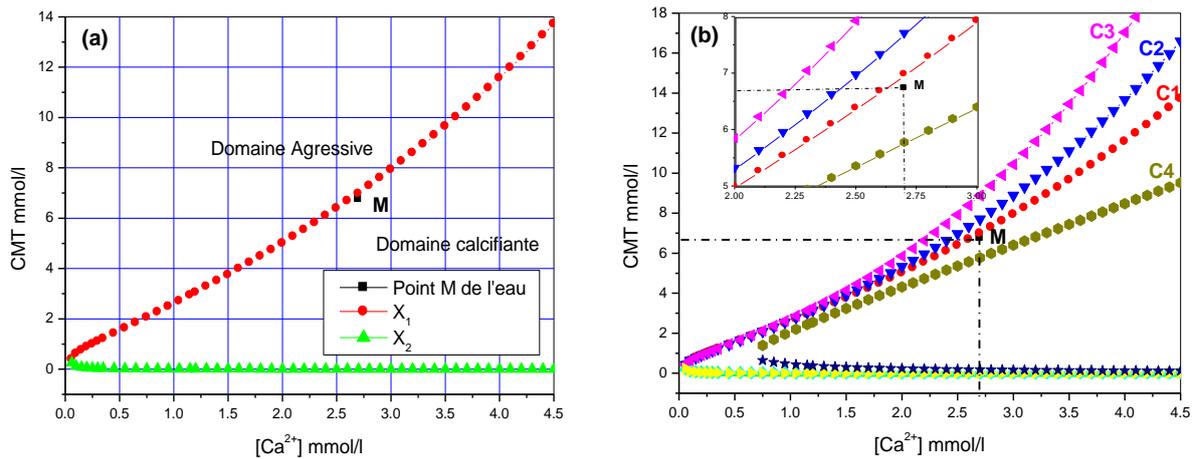


Figure IV.20. Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau du forage de N'gaous n°17.

(a) : dans les conditions réelles.

(b) : à température ($t_{mes}+15^{\circ}C$) courbe C2, à température ($t_{mes} +30^{\circ}C$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.

➤ Forage (n°21) de l'usine de cimenterie (Tilatou - Ain Touta)

Les courbes de l'équilibre calco-carboniques de l'eau de la cimenterie (forage n°21) sont données sur la figure (IV.21). On note que la position du point figuratif M ($[Ca^{2+}] = 2.5\text{mM}$, $CMT = 5.73\text{mM}$) est situé entre les deux courbes C2 et C3 qui correspondent respectivement à des valeurs de température ($t_{mes} + 15^\circ\text{C}$) et ($t_{mes} + 30^\circ\text{C}$) dans le domaine des eaux agressives. Et elle doit dissoudre une quantité de $CaCO_3$ pour atteindre l'équilibre. Donc on peut dire que cette eau est agressive jusqu'à une température de 45.8°C .

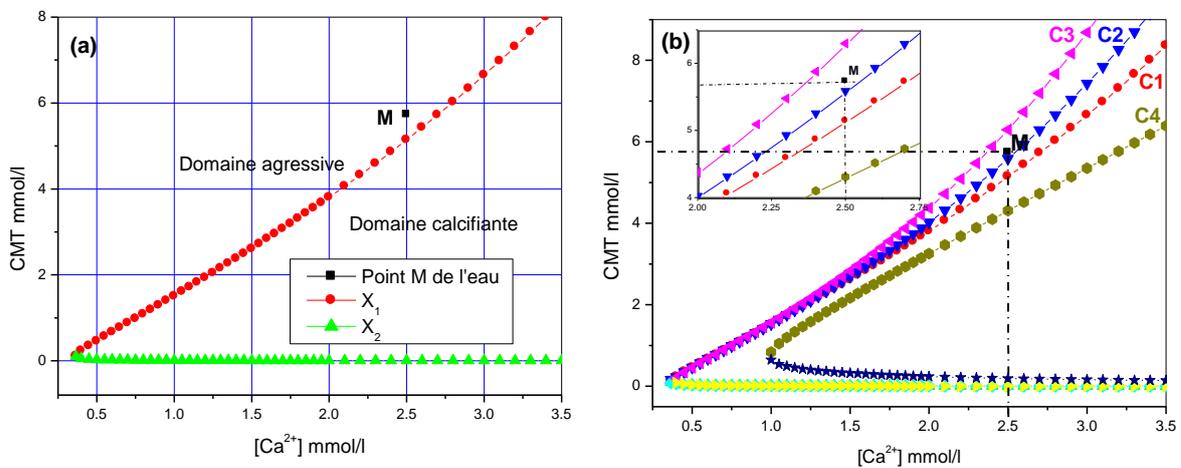


Figure IV.21. Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau de forage n°21 de l'usine de cimenterie (Ain Touta).

(a) : dans les conditions réelles.

(b) : à température ($t_{mes} + 15^\circ\text{C}$) courbe C2, à température ($t_{mes} + 30^\circ\text{C}$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.

➤ Forage (n°31) de Chemoura

Les courbes de l'équilibre calco-carboniques de l'eau de Chemoura (forage (n°31)) sont données sur la figure (IV.22). On note que la position du point figuratif M ($[Ca^{2+}] = 7.2\text{mM}$, $CMT = 12.4\text{mM}$) est située entre les deux courbes C1 et C4, dans le domaine des eaux calcifiantes. Elle doit précipiter une quantité de $CaCO_3$ pour atteindre l'équilibre.

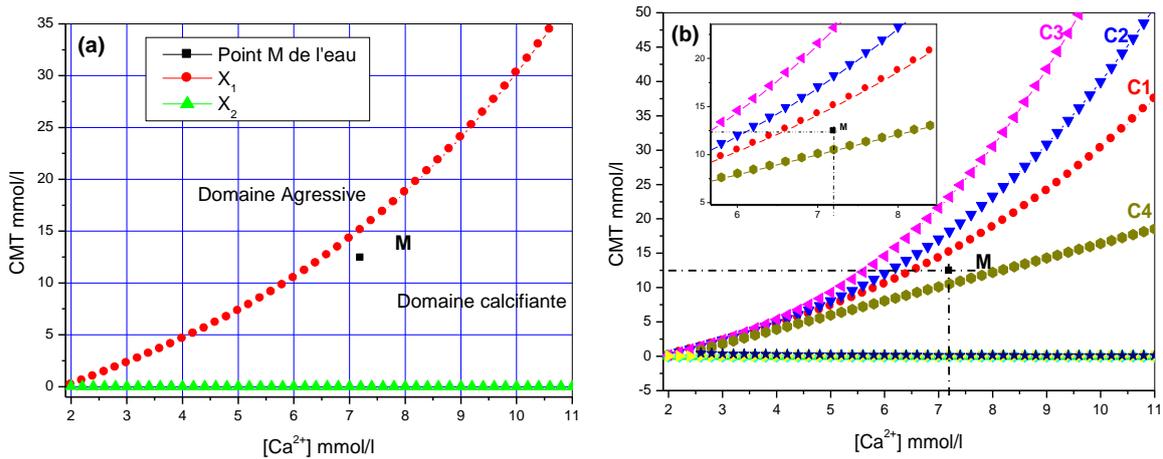


Figure IV.22. Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau du forage n°31 à Chemoura.

(a) : dans les conditions réelles.

(b) : à température ($t_{mes} + 15^\circ\text{C}$) courbe C2, à température ($t_{mes} + 30^\circ\text{C}$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.

➤ Forage (n°36) de Djarma

Les courbes de l'équilibre calco-carboniques de l'eau du forage (n°36) à Djarma sont données sur la figure (IV.23). On note que la position du point figuratif M ($[Ca^{2+}] = 4.5\text{mM}$, $CMT = 6.165\text{mM}$) est située sur la courbe C4 qui correspond de constant $40K's$, ou une valeur du coefficient de sursaturation $\beta=40$ dans le domaine des eaux calcifiantes. Elle doit précipiter spontanément une quantité de $CaCO_3$.

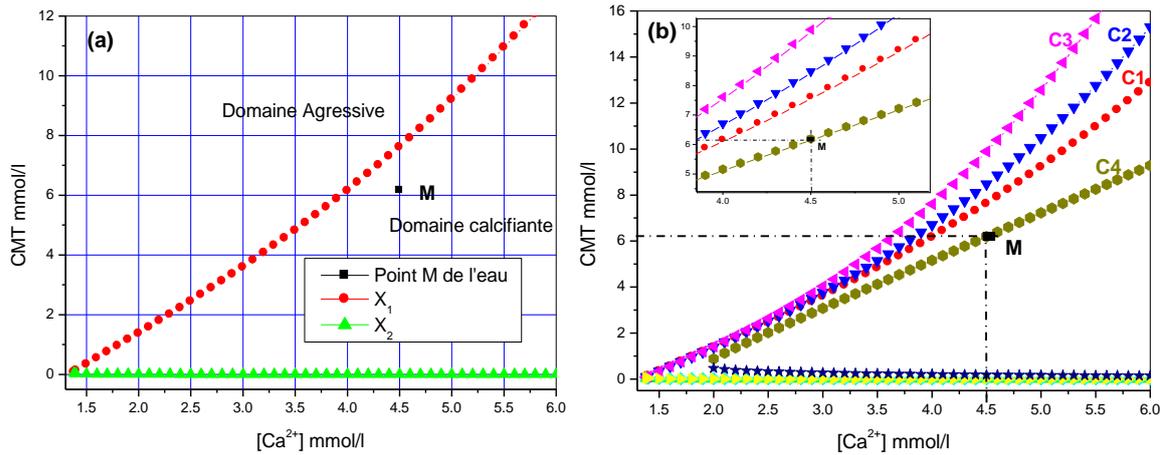


Figure IV.23. Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau de forage n°36 de Djarma.

(a) : dans les conditions réelles.

(b) : à température ($t_{mes} + 15^\circ\text{C}$) courbe C2, à température ($t_{mes} + 30^\circ\text{C}$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.

➤ Forage (n°38) de Barika

Les courbes de l'équilibre calco-carboniques de l'eau de forage (n°38) de Barika sont données sur la figure (IV.24). On note que la position du point figuratif M ($[Ca^{2+}] = 3.3 \text{ mM}$, $CMT = 5.66 \text{ mM}$) est situé sur la courbe C3 qui correspond une température de ($t_{\text{mes}} + 30^\circ\text{C}$) dans le domaine des eaux agressives. Et elle doit dissoudre une quantité de $CaCO_3$ pour atteindre l'équilibre. Donc on peut dire que cette eau est équilibrée à une température de 56.5°C .

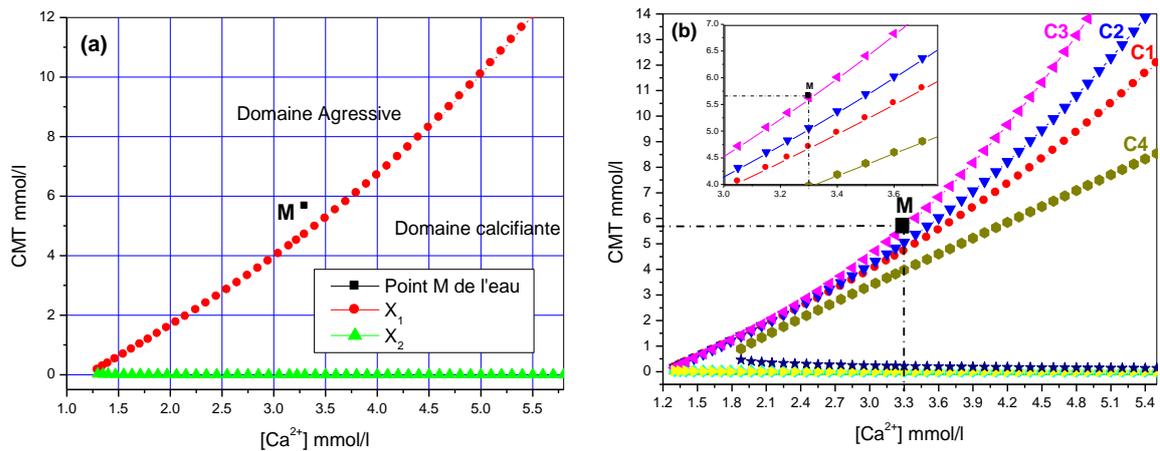


Figure IV.24. Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau de forage n°38 de Barika.

(a) : dans les conditions réelles.

(b) : à température ($t_{\text{mes}} + 15^\circ\text{C}$) courbe C2, à température ($t_{\text{mes}} + 30^\circ\text{C}$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.

➤ Forage (n°44) de Gadaine

Les courbes de l'équilibre calco-carboniques de l'eau de forage (n°44) de Gadaine sont données sur la figure (IV.25). On note que la position du point figuratif M ($[Ca^{2+}] = 3.4\text{mM}$, $CMT = 6.53\text{mM}$) est situé sur le côté droit de la courbe C4 qui correspond de constant $40K'_s$, dans le domaine des eaux calcifiantes. Elle doit précipiter spontanément une quantité importante de $CaCO_3$.

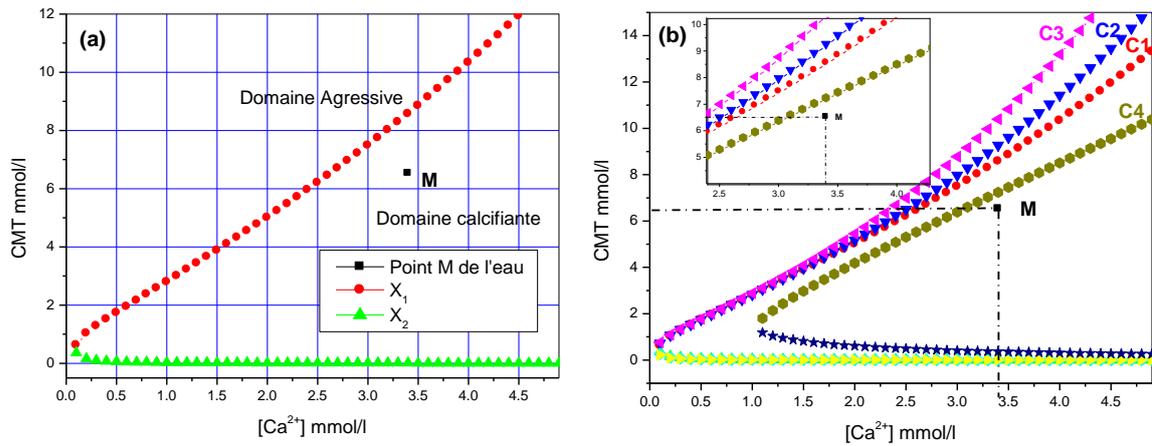


Figure IV.25. Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau de forage n°44 de Gadaine.

(a) : dans les conditions réelles.

(b) : à température ($t_{mes} + 15^\circ C$) courbe C2, à température ($t_{mes} + 30^\circ C$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.

➤ **Forage (n°45) Mosquée 1 Novembre 1954 ville de Batna**

Les courbes de l'équilibre calco-carboniques de l'eau de forage (n°45) de la Mosquée du 1 Novembre 1954 sont données sur la figure (IV.26). On note que la position du point figuratif M ($[Ca^{2+}] = 4.8\text{mM}$, $CMT = 6.03\text{mM}$) est situé sur le côté droit de la courbe C4 qui correspond de constant $40K'_s$, dans le domaine des eaux calcifiantes. Elle doit précipiter spontanément une très grande quantité de $CaCO_3$.

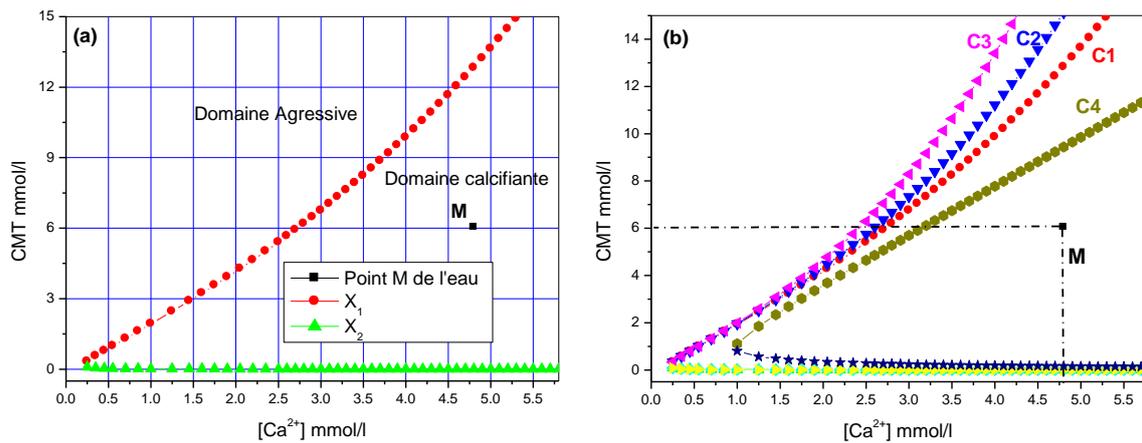


Figure IV.26. Représentation de la courbe calco-carbonique selon la méthode LPL, de l'eau de forage n°45 de Mosquée 1 Novembre Batna.

(a) : dans les conditions réelles.

(b) : à température ($t_{mes} + 15^\circ\text{C}$) courbe C2, à température ($t_{mes} + 30^\circ\text{C}$) courbe C3, et pour $\beta = 40$ courbe C4.

IV.5. CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce chapitre les analyses physicochimiques ainsi que le comportement calco-carbonique des eaux de différents forages de la région de Batna, les résultats obtenus peuvent être présentés comme suit :

- Les analyses ont montré que la plupart de ces eaux (plus de 95%) sont neutres (pH voisin du 7), exceptés deux forages (n°31 et 32 à Chemoura) dont le pH est acide (pH < 7). La conductivité électrique de ces eaux varient entre 0.51 et 5mS/cm, les valeurs les plus élevées sont enregistrées dans les deux zones : Chemoura (forage n°31 CE=5mS/cm) et Gadaine (forage n° 44 CE=4.3mS/cm), ces deux forages sont fortement minéralisés avec une dureté très élevée, respectivement 112 et 78°F.
- Une étude d'évaluation du risque d'entartrage par l'indice de saturation et le tracé des courbes d'équilibres calco-carboniques selon la méthode LPL de Legrand-Poirier-Leroy. Les résultats de calcul, selon l'indice de Langelier et de Ryznar,

montrent que les eaux de tous les forages sont entartrantes. L'indice de Langelier est plus approprié que l'indice de Stiff-Davis pour ces eaux.

- Les courbes tracées par la méthode LPL montrent que la plupart des eaux des forages sélectionnés sont entartrantes, à l'exception des eaux de la cimenterie d'Ain Touta n°21 et celles de Barika n°38 qui sont agressives. L'eau de N'gaous n°17 est proche de l'équilibre, par contre celles des autres forages (n°3 de Merouana, 31 de Chemoura, 36 de Djarma, 44 de Gadaine et 45 de la Mosquée 1 Novembre Batna) sont très entartrantes, particulièrement celle de la mosquée. D'après les résultats obtenus on peut conclure que le pouvoir entartrant ou agressif n'est pas exclusivement liés aux titre de calcium ou d'hydrogénocarbonate.

Références bibliographiques

- Abdennasser, B. 2013 Étude hydrogéologique du bassin de droh à partir de la bordure maastrichtienne de tighanimine (Bassin versant de Oued Labiod Aval-Région des Aurès), Mémoire de magister, Université Hadj Lakhdar- BATNA.
- Belkhiri, L. 2011 Étude de la pollution des eaux souterraines : cas de la plaine d'Ain Azel - Est Algérien, Université Hadj Lakhdar BATNA.
- Belkhiri, L., Boudoukha, A., Mouni, L., and Baouz, T. 2011 Statistical categorization geochemical modeling of groundwater in Ain Azel plain (Algeria). *Journal of African Earth Sciences*, 59(1), 140-148.
- Bendaoud, Y. 2015 Contribution a l'etude des procedes electrochimiques d'adoucissement des eaux dures, Université des freres Mentouri Constantine, Algérie.
- Ghebouli, M. S., and Elhocine, M. B. 2008 Origine de la salinite des eaux souterraines des hautes plaines setifiennes (Nord Est Algerien). *Sciences & Technologie*, 28, 37-46.
- Ghobadi Nia, M., Rahimi, H., Sohrabi, T., Naseri, A., and Tofighi, H. 2010 Potential risk of calcium carbonate precipitation in agricultural drain envelopes in arid and semi-arid areas. *Agricultural Water Management*, 97(10), 1602-1608.
- Ketrane, R., Leleyter, L., Baraud, F., Jeannin, M., Gil, O., and Saidani, B. 2010 Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation. *Desalination*, 262(1-3), 21-30.
- L. Legrand, G. Poirier, and Leroy, P. 1981 *Les équilibres carboniques dans les eaux naturelles*.
- L. Legrand, and Leroy, P. 1994 *Prévention de la corrosion et de l'entartrage dans les réseaux de distribution d'eau*, CIFEC; Neuilly.
- Plummer, L. N., and Busenberg, E. 1982 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(6), 1011-1040.
- Rodier, J, Legube, B, and N, M. 2009 *L'analyse de l'eau*, Dunod, Paris.
- Tabouche, N., and Achour, S. 2004 Etude de la qualité des eaux souterraines de la région orientale du sahara septentrional Algérien. *Larhyss Journal* 03, 99-113.

Vengosh, A., and Rosenthal, E. 1994 Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country. *Journal of Hydrology*, 156(1), 389-430.

Chapitre V

*Étude de la précipitation de CaCO_3 par la
méthode électrochimique*

V.1. INTRODUCTION

Le carbonate de calcium est, à la fois, mauvais conducteur thermique et électrique ; ses propriétés d'isolant thermique constituent un sérieux inconvénient dans la pratique industrielle (Chen et al. 2005); en effet la formation de dépôts calcaires sur la surface métallique en contact avec l'eau engendre de nombreux problèmes dont une consommation énergétique excessive (Kjellin et al. 2001) et même des arrêts de production. Par contre ses propriétés d'isolant électrique ont été exploitées pour étudier les mécanismes de dépôt de tartre; cela est à l'origine des méthodes électrochimiques d'étude de l'entartrage, présentées dans ce chapitre, dont le principe a été déjà présenté, en bibliographie, et qui est rappelé ci-après. Un système à 3 électrodes permet de tracer la courbe courant-temps (CA) à potentiel réducteur constant d'une eau naturelle aérée dont on veut étudier son comportement calco-carbonique; l'interface électrode-solution, siège de la réduction de l'oxygène dissous, favorise l'augmentation du pH interfacial et ainsi la précipitation de CaCO_3 sur la surface de l'électrode; ce dépôt, isolant électrique, réduit l'intensité du courant cathodique qui est immédiatement repéré sur la courbe chronoampérométrique: c'est à la base de la méthode électrochimique qui apporte ses avantages en complétant les méthodes chimiques d'études basées sur l'entartrage accéléré (dégazage...) et qui sont étudiées au prochain chapitre VI.

Ce chapitre s'intéresse à l'étude de :

1. L'influence de la nature de l'électrode sur les courbes de polarisation (courant-potentiel) ; cela permet la détermination du potentiel optimal d'entartrage.
2. L'étude de la précipitation de CaCO_3 sur différentes surfaces métalliques par la méthode chronoampérométrique (CA) :
3. L'influence de la température sur la précipitation de CaCO_3 sur une électrode métallique de zinc.
4. L'étude du mécanisme d'inhibition de la précipitation de CaCO_3 par des ions Zn^{2+} .
5. Calcul théorique et tracé les diagrammes de fraction (répartition des espèces de Zn^{2+}) dans le milieu carbonate.

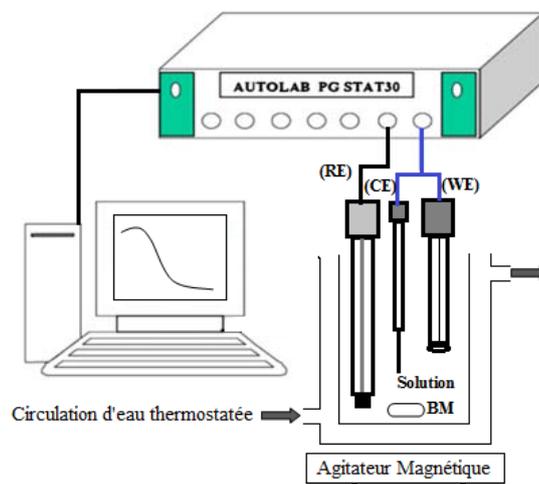
V.2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

V.2.1. Préparation des solutions

Une solution calco-carbonique pure (CCP) a été préparée par dissolution de CaCO_3 (de marque Fluka >99%) dans l'eau déminéralisée. Pour obtenir une dissolution complète, la solution CCP a été barbotée par le gaz carbonique CO_2 pendant 20 h. La solution obtenue est très agressive (pH=5.6). La dissolution est obtenue selon la réaction R(I.1).

V.2.2. Montage et principe d'entartrage par la méthode électrochimique

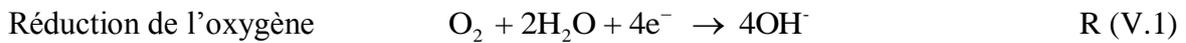
Les essais expérimentaux ont été réalisés dans un système électrochimique composé d'un potentiostat/Galvanostat (Autolab metrohm PGSTAT30) relié à un ordinateur et piloté par un logiciel d'application Gpes 4.9 (general purpose electrochemical system version 4.9), et d'une cellule électrochimique (metrohm) en verre à double paroi de 100 ml de volume, thermostatée à 25°C ; la cellule est équipée de trois électrodes (Electrodes de travail sous forme de disque métallique, électrode de référence au calomel saturée (ECS), et électrode auxiliaire de platine) présentée sur la figure (V.1). La solution est agitée avec un barreau magnétique à une vitesse de 700 Tr/min



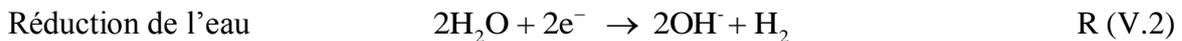
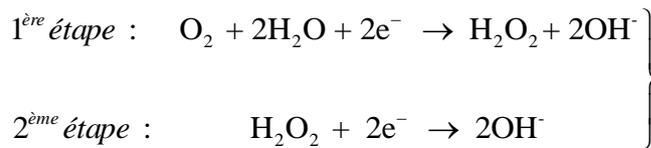
Figur V.1. Schéma du montage électrochimique utilisé en laboratoire

La méthode que nous avons utilisée a été développée par (Lédion, J et al. 1985). Elle consiste en la précipitation forcée du carbonate de calcium à la surface d'une électrode métallique suite à une réaction électrochimique (réduction de l'oxygène O_2 et alcalinisation de l'interface).

Lorsqu'on impose un potentiel suffisamment négatif à une électrode de travail plongée dans une solution (CCP) à étudier, le potentiel appliqué favorise la réduction de l'oxygène dissous et de l'eau selon les deux réactions (V.1) et (V.2) (Lédion. J et al. 1985; Deslouis et al. 1998; Deslouis et al. 2000; Beaunier et al. 2001; Gabrielli et al. 2006)



La réduction de l'oxygène dissous, peut être divisée en deux étapes :



La génération d'ions hydroxyle (OH^-) au voisinage de l'électrode, soit par la réaction (V.1) ou par la réaction (V.2), déstabilise l'équilibre calco-carbonique de la solution, et entraînant la formation des ions carbonates selon la réaction R(III.2) (Gabrielli et al. 1997; Deslouis et al. 1998; Deslouis et al. 2000; Gabrielli et al. 2006).

Ainsi le produit ionique $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ augmente et il y a précipitation de CaCO_3 sur l'électrode métallique selon la réaction R(I.6); la précipitation de CaCO_3 dépend essentiellement de la valeur du produit de solubilité K_s qui dépend de la température, (Plummer and Busenberg 1982) montrant ainsi que la solubilité de CaCO_3 diminue avec l'augmentation de la température.

Le dépôt formé n'est pas conducteur réduisant ainsi la surface active de l'électrode et diminuant le courant en fonction du temps (Ketrane et al. 2009).

V.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

V.3.1. Les courbes de polarisation (courant-potentiel)

Le potentiel de réduction adéquat à la précipitation du carbonate de calcium est déterminé par le tracé des courbes de polarisation relative à différentes électrodes métalliques : Or, Fer, Carbone Vitreux, Cuivre, Plomb, Aluminium, Zinc et Argent ; ces courbes sont présentées sur la figure V.2.

Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale avec une vitesse de balayage de 5mV/s et enregistrer la réponse en courant (Khalil 1994).

On obtient ainsi des courbes de polarisation courant-potentiel qui permettent d'étudier le comportement électrochimique du matériau dans l'électrolyte CCP.

La forme de la courbe obtenue est conforme à ce qui est rapporté par différentes études antérieures (Deslouis et al. 1998) (Deslouis et al. 2000) (Touzain 1996; Barchiche et al. 2004; Ketrane et al. 2009; Belarbi et al. 2013). Une augmentation progressive du courant est observée en fonction de la polarisation cathodique appliquée ; elle illustre le transfert de charge (zone ohmique) ; elle est suivie de l'apparition d'un plateau dit palier de diffusion (zone de diffusion) ; cette stagnation traduit la réduction de l'oxygène dissous; ensuite une croissance rapide du courant expliquée par la réduction de l'eau avec dégagement d'hydrogène (Khalil 1994).

La sensibilité de ce palier dépend de la nature de l'électrode ; ce plateau exprime un contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène dissous qui constitue le moteur essentiel de l'entartrage électrochimique (Touzain 1996; Zidoune 1996; Tlili 2002).

Ainsi il est démontré qu'il n'y a pas un potentiel d'entartrage optimal mais une plage de potentiel correspondant au palier de diffusion de l'oxygène dissous (Khalil 1994).

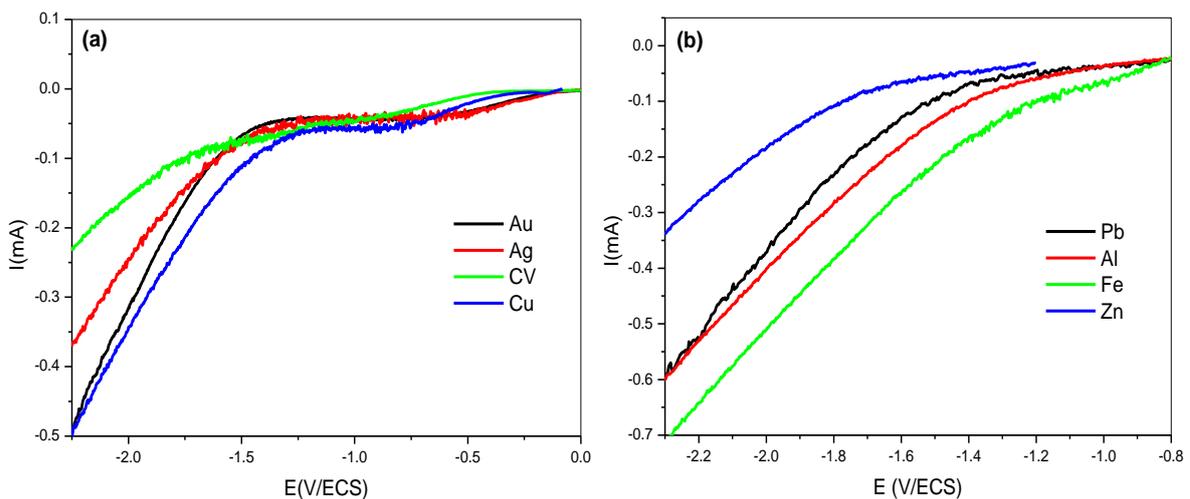


Figure V.2. Évolution du courant en fonction du potentiel dans une solution CCP à 30°F sur différentes électrodes métalliques à 25°C.

V.3.2. Les courbes chronoampérométrie (Courant-Temps)

Nous avons réalisé un dépôt électrochimique sur différentes électrodes par le tracé des courbes chronoampérométriques (CA) à des potentiels imposés respectifs de -1 V/ECS (figure V.3.a) et de -1.5 V/ECS (figure V.3.b), dans les mêmes conditions de température et de vitesse d'agitation. Les courbes de la figure V.3 présentent une allure décroissante du courant réduit (I/I_0) en fonction du temps pour différentes électrodes métalliques.

Les courbes de la figure V.3 montrent une diminution rapide du courant durant les premiers instants, puis le courant enregistre un palier qui tend vers zéro. Cette chute de courant traduit le blocage assez rapide de l'électrode par une couche isolante du carbonate de calcium déposé (Deslouis et al. 1998; Gabrielli et al. 2006; Ketrane et al. 2009; Belarbi et al. 2014).

Le temps d'entartrage (t_e) est défini comme l'intersection du point d'inflexion de la partie linéaire de la courbe avec l'axe du temps figure V.3.b.

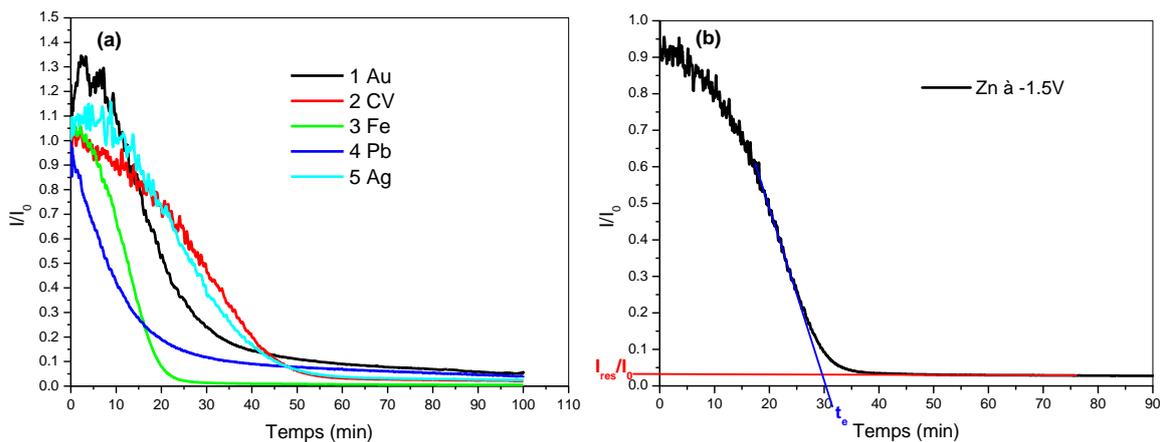


Figure V.3. Courbe CA obtenues dans une solution CCP à 30°F sur différentes électrodes métalliques à $T=25^\circ\text{C}$.

(a) Pour un potentiel imposé de -1 V/ECS.

(b) Pour un potentiel imposé de -1.5 V/ECS.

Lorsque la précipitation du CaCO_3 est complète, on atteint l'intensité de courant résiduelle (I_{Res}) qui caractérise la résistance maximale. L'ensemble des résultats du temps d'entartrage (t_e) et de courant résiduel (I_{Res}) pour les différentes électrodes essayées est donné dans le tableau (V.1). La figure (V.4) présente la variation du temps d'entartrage en fonction de la nature de l'électrode. Cette figure montre que le temps d'entartrage varie entre 19.42 et 46.48min, avec une valeur plus petite pour l'électrode de fer (Fe) et plus

grand avec le Carbone vitreux (CV). On peut dire que plus la vitesse de réduction de l'oxygène augmente plus la vitesse de précipitation augmente et plus le temps d'entartrage diminue.

Tableau V.1. Variation du temps d'entartrage et du courant résiduel en fonction de la nature de l'électrode de travail.

Nature de l'électrode	Le temps d'entartrage t_e (min)	Courant résiduel (I_{res}/I_0)
Au	30.44	0.05176
CV	46.48	0.02079
Fe	19.42	0.00488
Pb	20.58	0.0388
Ag	40.48	0.02239

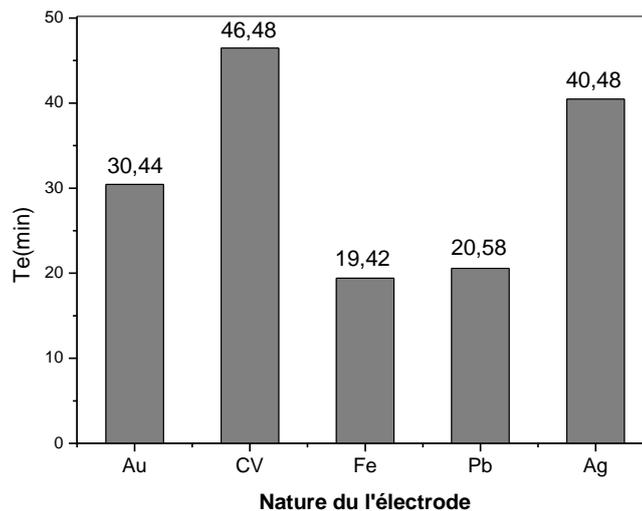


Figure V.4. Variation du temps d'entartrage avec la nature de l'électrode.

V.3.3. Influence de la température sur la précipitation de CaCO_3

Les solubilités de CaCO_3 et CO_2 diminuent lorsque la température augmente (Plummer and Busenberg 1982) ce qui conduit à des dépôts riches en carbonate de calcium et donc plus bloquant à hautes températures.

Les courbes CA obtenues avec une électrode de zinc pour la même solution CCP à 30°F et à différentes températures (25, 30, 35, et 40°C) sont reportées sur la figure (V.5).

Il est constaté que plus la température de la solution augmente plus le temps d'entartrage diminue ; par exemple t_e passe de 31 min à 25°C à 13.66 min à 40°C .

L'évolution du temps d'entartrage en fonction de la température semble suivre une loi linéaire (figure V.6).

L'augmentation de température favorise les réactions de réduction de l'oxygène dissous et donc une augmentation rapide du pH à l'interface de l'électrode, et par conséquent la précipitation de CaCO_3 (Khalil 1994; Touzain 1996; Ketrane 2010; Teghidet 2012).

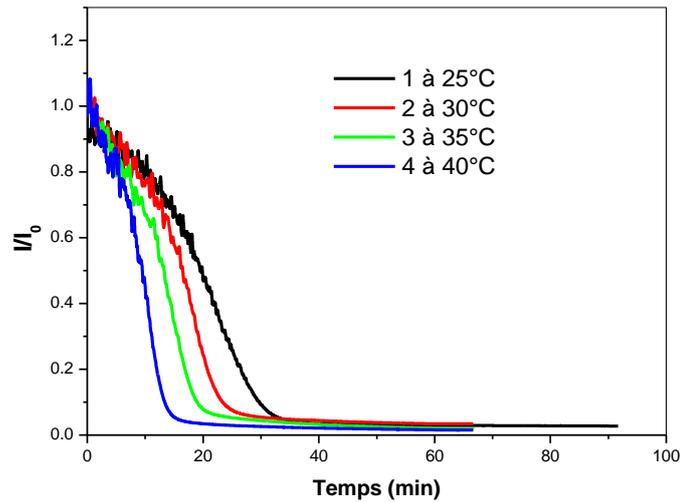


Figure V.5. Courbes CA obtenues sur une électrode en Zinc dans une solution CCP à 30°F et à différentes températures.

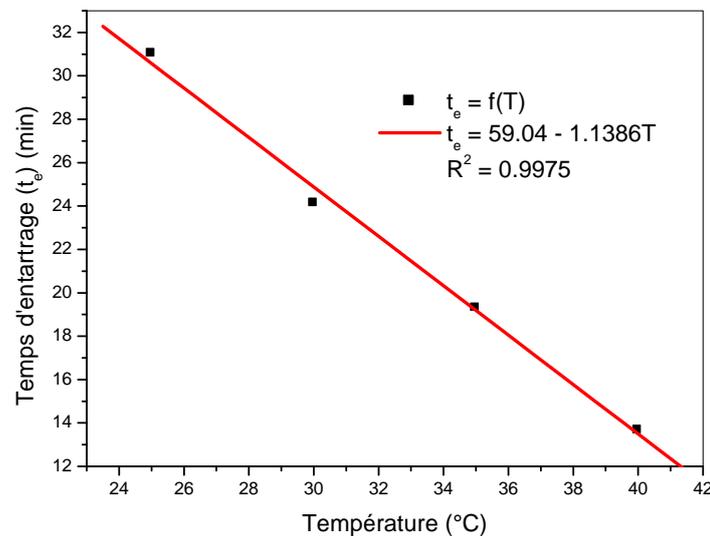


Figure V.6. Variation du temps d'entartrage (t_e) en fonction de la température sur une électrode de Zinc dans une solution CCP à 30°F.

V.3.4. Influence des ions Zn^{2+} sur la précipitation de CaCO_3

Cette étude est tout à fait originale parce que l'effet inhibiteur de Zn^{2+} n'a jamais été étudié auparavant par la méthode électrochimique. Cette recherche vise non seulement à confirmer l'effet inhibiteur de Zn^{2+} , mais aussi à prouver le mécanisme thermodynamique de l'action du zinc et des métaux bivalents.

La figure (V.7) présente les effets de Zn^{2+} évalués par la courbe chronoampérométrique (CA) sur une électrode métallique d'argent (Ag).

L'efficacité d'inhibition peut être évaluée à travers la longueur du plateau de stagnation. L'extrémité du plateau montre la diminution du courant qui illustre le début de la précipitation du CaCO_3 .

L'essai à blanc (sans inhibiteur) dans la figure (V.7), (courbe (1)), montre une courbe de CA typique où le courant de réduction de l'oxygène dissous diminue en fonction du temps en raison de l'effet de blocage du dépôt de CaCO_3 qui favorise une barrière physique contre la diffusion de l'oxygène (Deslouis et al. 1998; Gabrielli et al. 2006; Ketrane et al. 2009; Belarbi et al. 2014).

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe permet de déterminer le temps d'entartrage conventionnel, t_e . Ces résultats montrent que le temps d'entartrage t_e augmente avec l'augmentation de $[\text{Zn}^{2+}]$ ($t_e=64\text{min}$ pour $[\text{Zn}^{2+}]=0$, $t_e=129.5\text{ min}$ pour $[\text{Zn}^{2+}]=4\text{ppm}$). Cette variation de temps d'entartrage t_e en fonction de la concentration des ions Zn^{2+} semble suivre une loi linéaire figure (V.8).

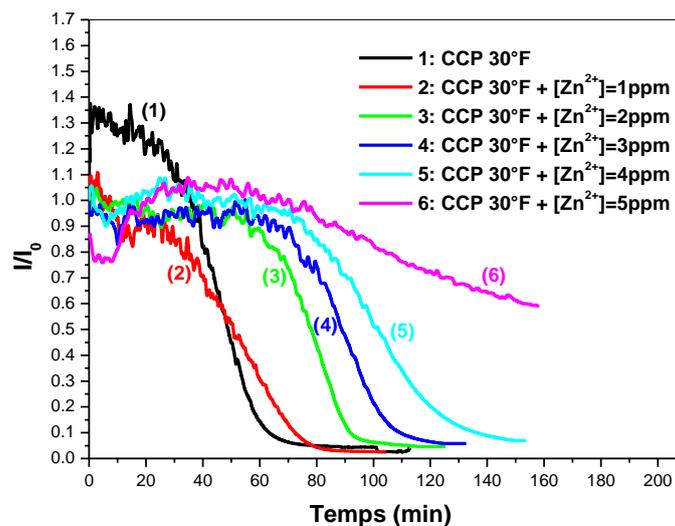


Figure V.7. Courbes de CA obtenues sur une électrode d'argent dans une solution CCP 30 °F à 25 °C en présence de Zn^{2+} à différentes concentrations.

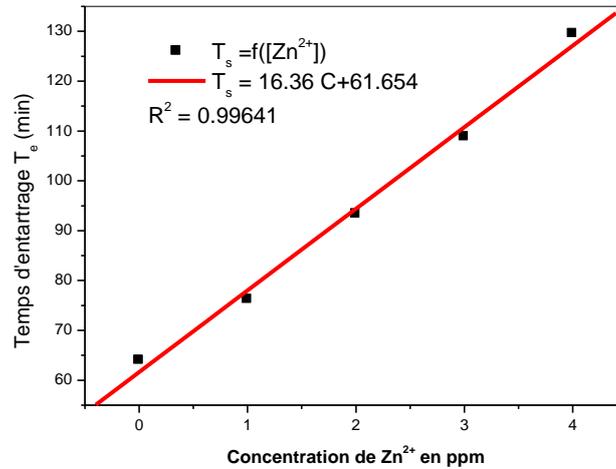


Figure V.8. Variation du temps d'entartrage en fonction de la concentration de Zn^{2+} sur une électrode en Argent dans une solution CCP à 30°F et à $T=25^\circ\text{C}$.

Ce comportement traduit un effet d'inhibition apporté par les ions de Zn^{2+} qui permettent de retarder la précipitation même aux très faibles concentrations (1-5ppm). À côté de l'augmentation des ions Zn^{2+} on observe un retard à la précipitation illustrée par le temps d'entartrage. Comme ce temps t_e est proportionnel à la concentration de Zn^{2+} nous estimons que cela est dû à la stœchiométrie. Donc CaCO_3 précipite à la disparition totale de Zn^{2+} .

Ces résultats de CA montrent que les ions Zn^{2+} jouent un rôle important sur la cinétique de déposition de CaCO_3 . Ils agissent comme des retardateurs du phénomène d'entartrage et différents mécanismes peuvent intervenir.

V.3.5. Le pH interfacial

La concentration des ions hydroxyles (OH^-) à l'interface de l'électrode peut être exprimée par l'équation Eq (V.1) (Deslouis et al. 2000) :

$$[\text{OH}^-]_{\text{int}} = n [\text{O}_2]_{\infty} \left(\frac{D_{\text{O}_2}}{D_{\text{OH}^-}} \right)^{2/3} + \frac{i_{\text{H}}}{F} \frac{\delta_{\text{OH}^-}}{D_{\text{OH}^-}} \quad \text{Eq (V.1)}$$

Où

D_i : est le coefficient de diffusion de l'espèce (i).

$[i]$: la concentration de l'espèce (i) en mol/L, les indices (0, ∞) correspondent respectivement à la surface de l'électrode et au sein de la solution.

n : nombre d'électrons échangés.

δ_i : L'épaisseur de la couche de diffusion de NERNST (Cm).

i_H : La densité de courant d'hydrogène corépondant à la réaction (V.2) en (A/m^2).

F : Constante de Faraday ($F = 96464 \text{ C mol}^{-1}$).

Pour un potentiel de plus de $-1\text{V}/(\text{ECS})$ le courant d'hydrogène (i_H) est négligeable, et le second terme de l'équation (V.1) est ainsi aussi négligeable.

Lorsque la polarisation est limitée au domaine de la réduction de l'oxygène, et en l'absence d'ions carbonates, le pH interfacial atteint 10,6 quelles que soient les conditions hydrodynamiques (Deslouis et al. 1996). En présence d'ions hydrogène-carbonate, le pH interfacial est réduit à 9, une valeur qui dépend de l'expérience, en particulier sur les conditions hydrodynamiques.

Les valeurs expérimentales du pH local étaient en plein accord avec les attentes théoriques (Gabrielli et al. 2006).

Dans les mêmes conditions et pour des solutions CCP de 40°F , (Tlili et al. 2003) ont montré que la concentration des ions hydroxydes (OH^-) au voisinage de l'électrode ($[\text{OH}^-]_{\text{int}} = 10^{-5} \text{ mol/l}$, $\text{pH}_{\text{int}} = 9$) est plus importante qu'au sein de la solution ($[\text{OH}^-]_{\text{sol}} = 10^{-7.1} \text{ mol/l}$, $\text{pH}_{\text{sol}} = 6.9$). Cette brève revue bibliographique nous renseigne sur les évolutions du pH interfacial ; cela va aider à mieux cerner les phénomènes qui influencent le dépôt et l'inhibition du calcaire.

V.3.6. Mécanisme d'inhibition de précipitation de CaCO_3 par les ions Zn^{2+}

Nos résultats expérimentaux sont en accord avec plusieurs études antérieures (Wada et al. 1995; Coetzee et al. 1998; Ghizellaoui et al. 2004; Macadam and Parsons 2004a; Lisitsin et al. 2005; MacAdam and Parsons 2009; Liu et al. 2011), confirmant ainsi l'effet inhibiteur de Zn^{2+} ; il est à noter que Zn^{2+} intervient avant la formation des cristaux de CaCO_3 .

L'explication de cet effet inhibiteur reste cependant mal comprise (MacAdam and Parsons 2009) ; différents mécanismes, cristallographique et cinétique, ont été déjà proposés (Meyer 1984; Wada et al. 1995; Ghizellaoui et al. 2004).

En effet l'étude bibliographique montre qu'il y a deux types d'inhibition par Zn^{2+} la réduction du taux de croissance des cristaux de CaCO_3 et des changements de polymorphisme (Meyer 1984; Wada et al. 1995; MacAdam and Parsons 2004b; Ghizellaoui et al. 2007; Zeppenfeld 2010). Cependant ces effets ne se produisent qu'après

la précipitation du CaCO_3 alors que Zn^{2+} retarde la précipitation et agit bien avant la formation du CaCO_3 . Il a donc une action en pré-précipitation. Il est n'est pas exclu que Zn^{2+} agisse aussi en post-précipitation sur la cinétique et le polymorphisme ; ces deux mécanismes ne peuvent donc pas expliquer l'action préventative de Zn^{2+} qui nécessite une autre approche explicative. Une nouvelle approche thermodynamique est ainsi proposée dans ce travail.

Notre travail propose ainsi un nouveau mécanisme thermodynamique basé sur la spéciation de Zn^{2+} en milieu carbonaté.

L'explication directe du retard de précipitation de CaCO_3 est thermodynamique: La condition fondamentale du produit de solubilité qui est $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ n'a pas encore été vérifiée; Après l'addition de Zn^{2+} on observe un retard à la précipitation qui est illustré par un temps d'induction et un pH plus élevés : on a un retard évident à la précipitation. L'action principale de Zn^{2+} est ainsi en pré-précipitation.

La non vérification du produit de solubilité $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \leq K_s$ nous indique alors qu'il y a soit un manque de cations Ca^{2+} ou d'anions CO_3^{2-} . Comme l'espèce Ca^{2+} est en forte concentration et que sa spéciation est indépendante du pH, sa variation relative sera alors minime; en effet les complexes CaOH^+ et CaCO_3 ne se forment pas dans l'intervalle de pH étudié excluant ainsi tout effet de masquage de Ca^{2+} . La situation est toute autre avec les anions carbonates CO_3^{2-} dont la concentration est très faible et très sensible aux variations du pH et à la présence de cations masquants tels Zn^{2+} ; la concentration de CO_3^{2-} est influencé, à la fois, par ses propriétés acido-basiques mais aussi par sa propriété de former des complexes stables avec Zn^{2+} ; $\text{ZnCO}_3(\text{aq})$ ou $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^-$, réduisant ainsi sa concentration et décalant ainsi le début de précipitation.

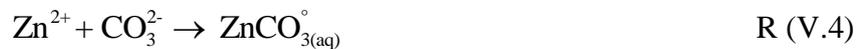
Deux situations peuvent donc se présenter et influencer directement sur la concentration de CO_3^{2-} qui va déterminer le début de précipitation:

1. En l'absence de Zn^{2+} : dans ce cas c'est le pH de la solution qui va déterminer le début de précipitation ; l'augmentation du pH transforme HCO_3^- en CO_3^{2-} contribuant à la vérification du pKs et à la précipitation de CaCO_3 .
2. En présence de Zn^{2+} : Ce cation a une double propriété ; il est à la fois un acide de Lewis et un complexant reconnu de CO_3^{2-} . Il peut donc influencer sur la précipitation de CaCO_3 de différentes manières :
 - Par ses propriétés acido – basiques : le couple ($\text{Zn}^{2+}/\text{ZnOH}^+$) a un pKa voisin de ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$); Zn^{2+} entre en compétition avec HCO_3^- pour la consommation

des ions OH^- . Comme Zn^{2+} est un acide plus fort que HCO_3^- , il va consommer les OH^- et ainsi empêcher la transformation de HCO_3^- en CO_3^{2-} , inhibant ainsi la formation de CaCO_3 .

- Par ses propriétés complexantes : Zn^{2+} aura un effet masquant sur CO_3^{2-} formant les complexes successifs $\text{ZnCO}_{3(\text{aq})}^\circ$ ou $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, réduisant la concentrations des carbonates libres et ainsi retardant la précipitation de CaCO_3 et expliquant l'inhibition.

Cette recherche part d'une hypothèse thermodynamique différente qui reste en accord avec la réalité expérimentale. Elle est basée sur les réactions (V.3 - V.6). Ces prédictions ont été vérifiées par des outils thermodynamiques (énergie de Gibbs ΔG , pK_C , pK_a et pK_s). Zn^{2+} réagir avec son environnement dans la région de pH étudiée (7,0-9,0). Les données thermodynamique et les livres de la chimie analytique (Baes and Mesmer 1976; Charlot 1983; Stumm and Morgan 1996) confirment l'existence d'espèces complexes ZnOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}^\circ$, $\text{ZnCO}_{3(\text{aq})}^\circ$ and $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$.



Le masquage de OH^- par Zn^{2+} (réactions V.3 et V.6) et de CO_3^{2-} (réactions V.4 et V.5) confirme l'absence d'une quantité suffisante de CO_3^{2-} , ce qui retarde la précipitation de CaCO_3 vers des valeurs de pH et de temps plus élevées.

La production directe et locale de OH^- à l'interface de l'électrode ($[\text{OH}^-]_{\text{int}} = 10^{-5} \text{ mol/l}$) selon (Tlili et al. 2003) (comme déjà expliqué dans le paragraphe V.3.5) est beaucoup plus élevée que dans la solution. Alors les besoins en Zn^{2+} pour masquer les ions OH^- sont donc de l'ordre de (5 ppm = $0.76 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$).

Cette hypothèse est justifiée par des arguments thermodynamique, et des calculs numériques et par le logiciel Hydra-Medusa.

V.3.7. Calcul et tracé des courbes fraction-pH des espèces Zn^{2+}

Grâce à l'utilisation des données thermodynamiques nous avons calculé et tracé les diagrammes répartition des espèces du zinc en milieu carbonaté en fonction du pH (annexe 9). L'utilisation de ces calculs va permettre de mieux comprendre le comportement de ces ions (Zn^{2+}) dans la solution et à l'interface de l'électrode sur la précipitation de CaCO_3 , ainsi de confirmer les hypothèses proposées. Le tracé des courbes de répartition des espèces de Zn^{2+} en fonction du pH sont représentées sur la figure (V.9).

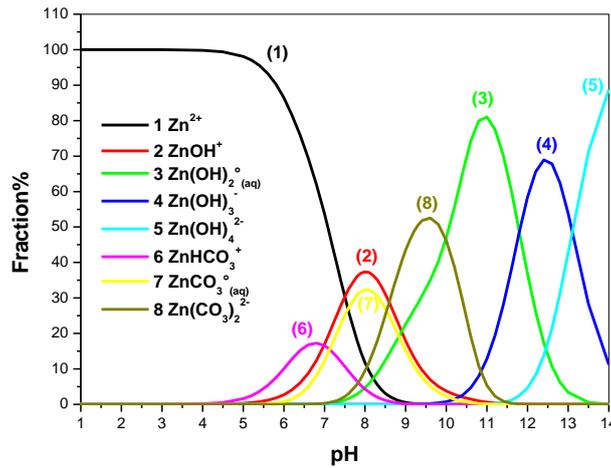


Figure V.9. La répartition des espèces présentées en milieu carbonate à 30°F en présence de Zn^{2+} en fonction de pH, obtenues par notre calcul numérique.

À partir de la figure V.9 ; à $7 \leq \text{pH} \leq 9$ la concentration des ions d'hydroxydes OH^- est $10^{-7} \leq [\text{OH}^-] \leq 10^{-5} \text{ mol/l}$ ces concentrations sont équivalentes à des concentrations de Zn^{2+} de l'ordre de micro quantité (quelques ppm). Ces ions d'hydroxydes OH^- qui sont produits à l'interface de l'électrode peuvent réagir avec Zn^{2+} et ainsi former l'hydro-complexe ZnOH^+ . La figure V.9 montre aussi la prédominance des complexes ZnOH^+ , $\text{ZnCO}_3^{\circ}(\text{aq})$, $\text{Zn}(\text{OH})_2^{\circ}(\text{aq})$ et $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ dans la zone de pH comprise entre 7 et 9, confirmant notre hypothèse thermodynamique et de spéciation. Ces espèces ont été présentées dans le tableau (V.2).

Le tableau V.2 montre la coïncidence des complexes de Zn^{2+} avec le domaine de pH de précipitation de CaCO_3 . Cette coïncidence va favoriser l'effet de masquage de OH^- et CO_3^{2-} par Zn^{2+} selon les réactions (V.3 - V.6) et ainsi retarder la précipitation de CaCO_3 .

Les données thermodynamiques de plusieurs références (Baes and Mesmer 1976; Stumm and Morgan 1996; Puigdomenech and Medusa 2001; Zhang and Muhammed 2001)

(tableau V.3), et des diagrammes de répartition des espèces confirment la formation de ZnOH^+ , $\text{ZnCO}_3^{\circ}_{3(\text{aq})}$, $\text{Zn}(\text{OH})^{\circ}_{2(\text{aq})}$ et $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ dans la zone de pH de précipitation.

Les diagrammes de répartition des espèces complexe présente dans le système $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ et en milieu carbonates en fonction du pH obtenues par le programme Hydra Medusa (Puigdomenech and Medusa 2001) est présenté dans la figure V.10. La comparaison entre les deux figures (V.9) obtenues par les calculs de simulation numérique et celles obtenus avec logiciel Hydra Medusa en figure (V.10) montrent l'efficacité de notre approche théorique et la confirment.

Tableau V.2. Calcul des fractions des différentes espèces de Zn^{2+} présentes en milieu carbonate

pH	$[\text{Zn}^{2+}]$ %	$[\text{ZnOH}^+]$ %	$[\text{ZnCO}_3^{\circ}_{3(\text{aq})}]$ %	$[\text{ZnHCO}_3^-]$ %	$[\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$ %	$[\text{Zn}(\text{OH})^{\circ}_{2(\text{aq})}]$ %
7.5	30.36	30.36	25.13	10.69	2.23	1.2
8	11.81	37.37	32.3	4.34	9.45	4.7
8.5	3.11	31.13	27.03	1.15	25.15	12.4

Tableau V.3. Les valeurs des constantes thermodynamiques d'équilibre de certaines réactions dans le milieu $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{O}$ et Carbonate à l'état standard.

Réaction	Log(K)	
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	-8.96 (a)	-7.5 (c), (d)
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})^{\circ}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+$	-16.9 (a)	-16.4 (c),(d)
$\text{ZnCO}_3^{\circ}_{3(\text{aq})} \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-3.9 (b)	-5.3 (c),(e)
$\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-} \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$		-9.63 (c)
$\text{ZnHCO}_3^+ \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-2.1(c), (e)	

(a): (Baes and Mesmer 1976), (b): (Bilinski et al. 1976), (c) : (Puigdomenech and Medusa 2001), (d): (Zhang and Muhammed 2001), (e): (Zirino and Yamamoto 1972)

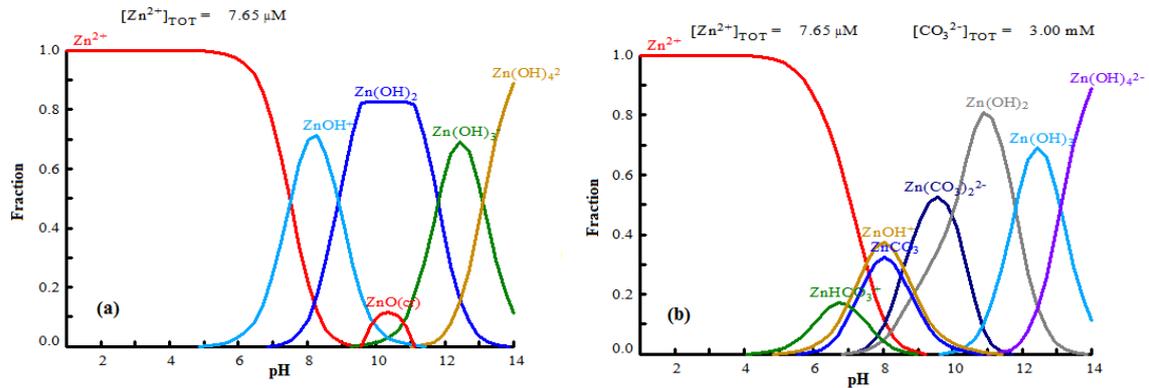


Figure.V.10. Diagramme de répartition des espèces de Zn^{2+} en fonction du pH obtenues par le logiciel Hydra Medusa.

Dans le milieu : (a) $\text{Zn}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$.

(b) $\text{Zn}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_3^{2-}$.

V.4. CONCLUSION

Ce chapitre (V) a été entièrement dédié à l'entartrage électrochimique. Il présente de nouveaux résultats. Nous commençons par présenter les principales originalités de cette étude électrochimique :

- L'inhibition de la précipitation par Zn^{2+} n'a jamais été étudiée auparavant par la méthode électrochimique ;
- Contrairement à la méthode chimique (biblio et chapitre V) qui montre un effet de saturation de Zn^{2+} (au-delà de 2 ppm, Zn^{2+} n'a plus d'effet), la méthode électrochimique révèle un domaine d'utilisation de Zn^{2+} beaucoup plus large (plus de 5 ppm), confirmant la très grande efficacité de Zn^{2+} même aux pH et duretés élevées.
- Ces résultats permettent de mieux comprendre les analogies et différences des deux méthodes d'investigation. On verra plus loin que l'effet de saturation est surtout commenté par la loi d'Henry qui n'a aucun effet à l'interface électrode-solution où sont directement générés les OH^- .
- L'explication thermodynamique de l'effet inhibiteur de Zn^{2+} est clairement démontrée par une étude analytique approfondie. Cela est tout à fait nouveau et contredit les

explications cinétiques et cristallographiques, largement répandues dans la littérature spécialisée.

Outre ces principales conclusions et nouveautés, l'étude électrochimique a permis de mettre en évidence d'autres phénomènes :

- Il n'existe pas de potentiel optimal de réduction de l'oxygène, mais une plage de potentiel correspondant au palier de diffusion de l'oxygène dissous, et dépend de la nature de l'électrode.
- La vitesse de précipitation de CaCO_3 est plus élevée dans l'électrode de fer et plus petite sur l'électrode de carbone vitreux.
- L'influence de la température : plus elle augmente plus le temps d'entartrage diminue.
- La méthode CA a confirmé l'effet inhibiteur du Zn^{2+} sur le retard de la précipitation du carbonate de calcium.
- Les mécanismes d'inhibition de la précipitation du carbonate de calcium par Zn^{2+} sont interprétés par :
 - Une explication thermodynamique originale basée sur les réactions $(\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-)$ et $(\text{Zn}^{2+}/\text{CO}_3^{2-})$.
 - Les diagrammes de répartition des espèces de Zn^{2+} . Les données thermodynamiques confirment la prédominance des complexes ZnOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_2^{\circ}$, ZnCO_3° et $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ dans la zone de pH de précipitation du CaCO_3 .

Ces conclusions ont ouvert des perspectives prometteuses telles que la comparaison de métaux bivalents avec Zn^{2+} pour situer les propriétés inhibitrices de Zn^{2+} .

Références bibliographiques

- Baes, C. F., and Mesmer, R. E. 1976 *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley-Sons, New York.
- Barchiche, C., Deslouis, C., Gil, O., Refait, P., and Tribollet, B. 2004 Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature. *Electrochimica Acta*, 49(17–18), 2833-2839.
- Beunier, L., Gabrielli, C., Poindessous, G., Maurin, G., and Rosset, R. 2001 Investigation of electrochemical calcareous scaling: Nuclei counting and morphology. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 501(1–2), 41-53.
- Belarbi, Z., Gamby, J., Makhloufi, L., Sotta, B., and Tribollet, B. 2014 Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea*. *Journal of Crystal Growth*, 386, 208-214.
- Belarbi, Z., Gamby, J., Makhloufi, L., and Tribollet, B. 2013 Nucleation-growth process of calcium carbonate on rotating disk electrode in mineral potable water. *Electrochimica Acta*, 109(0), 623-629.
- Bilinski, H., Huston, R., and Stumm, W. 1976 Determination of the stability constants of some hydroxo and carbonato complexes of pb(II), cu(II), cd(II) and zn(II) in dilute solutions by anodic stripping voltammetry and differential pulse polarography. *Analytica Chimica Acta*, 84(1), 157-164.
- Charlot, G. 1983 *Les réactions chimiques en solution aqueuse: et caractérisation des ions*, Masson, Paris.
- Chen, T., Neville, A., and Yuan, M. 2005 Calcium carbonate scale formation—assessing the initial stages of precipitation and deposition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 46(3), 185-194.
- Coetzee, P., Yacoby, M., Howell, S., and Mubenga, S. 1998 Scale reduction and scale modification effects induced by Zn and other metal species in physical water treatment. *Water SA*, 24, 77-84.
- Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., Maillot, V., Touzain, S., and Tribollet, B. 2000 Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ without CaCO_3 . *Electrochimica Acta*, 45(11), 1837-1845.
- Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., Rius, G., Touzain, S., and Tribollet, B. 1998 Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance

- techniques—I. Deposit of CaCO_3 without $\text{Mg}(\text{OH})_2$. *Electrochimica Acta*, 43(12–13), 1891-1901.
- Deslouis, C., Frateur, I., Maurin, G., and Tribollet, B. 1996 Interfacial pH mesurment during the reduction of dissolved oxygen in a submerged imprining jet cell. *J. of APP. Elect.*, 27, 482-492.
- Gabrielli, C., Keddou, M., Khalil, A., Rosset, R., and Zidoune, M. 1997 Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 42(8), 1207-1218.
- Gabrielli, C., Maurin, G., Francy-Chausson, H., They, P., Tran, T. T. M., and Tlili, M. 2006 Electrochemical water softening: principle and application. *Desalination*, 201(1–3), 150-163.
- Ghizellaoui, S., Euvrard, M., Ledion, J., and Chibani, A. 2007 Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes. *Desalination*, 206(1), 185-197.
- Ghizellaoui, S., Lédion, J., Ghizellaoui, S., and Chibani, A. 2004 Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré. *Desalination*, 166(0), 315-327.
- Ketrane, R. 2010 Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition: Effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien, Thèse de doctorat Université de Béjaia, Algérie.
- Ketrane, R., Saidani, B., Gil, O., Leleyter, L., and Baraud, F. 2009 Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. *Desalination*, 249(3), 1397-1404.
- Khalil, A. 1994 Méthodologies d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des procédés antitartre, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie Paris VI, France.
- Kjellin, P., Holmberg, K., and Nydén, M. 2001 A new method for the study of calcium carbonate growth on steel surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 194(1–3), 49-55.
- Lédion, J., Leroy, P., and Labbe, J. P. 1985 Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. *TSM*, 323-328.
- Lisitsin, D., Yang, Q., Hasson, D., and Semiat, R. 2005 Inhibition of CaCO_3 scaling on RO membranes by trace amounts of zinc ions. *Desalination*, 183(1–3), 289-300.

- Liu, D., Hui, F., Ledion, J., and Li, F. 2011 Effectiveness of copper and zinc ions in preventing scaling of drinking water. *Environmental Technology*, 32(6), 609-616.
- Macadam, J., and Parsons, S. 2004a Calcium carbonate scale control, effect of material and inhibitors. *Water Science & Technology*, 49(2), 153-159.
- MacAdam, J., and Parsons, S. 2004b Calcium carbonate scale formation and control. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology*, 3(2), 159-169.
- MacAdam, J., and Parsons, S. A. 2009 The Effect of Metal Ions on Calcium Carbonate Precipitation and Scale Formation. *Sustainability in Energy and Buildings*, Springer, 137-146.
- Meyer, H. J. 1984 The influence of impurities on the growth rate of calcite. *Journal of Crystal Growth*, 66(3), 639-646.
- Plummer, L. N., and Busenberg, E. 1982 The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90°C , and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO_3 - CO_2 - H_2O . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(6), 1011-1040.
- Puigdomenech, I., and Medusa, H. 2001 Hydra-Medusa: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Stumm, W., and Morgan, J. J. 1996 *Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in natural Waters*, John Wiley-Sons, New York.
- Teghidet, H. 2012 Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite, Thèse de doctorat Université Bejaia-Algerie.
- Tlili, M. 2002 Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage, Thèse de doctorat Université Paris V France.
- Tlili, M. M., M. Benamor, C. Gabrielli, H. Perrot, and Tribollet, a. B. 2003 Influence of the Interfacial pH on Electrochemical CaCO_3 Precipitation. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(11), 765-771.
- Touzain, S. 1996 Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens formés en présence d'écoulements. Application à la protection cathodique en milieu marin, Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle, France

- Wada, N., Yamashita, K., and Umegaki, T. 1995 Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion. *Journal of Crystal Growth*, 148(3), 297-304.
- Zeppenfeld, K. 2010 Prevention of CaCO_3 scale formation by trace amounts of copper (II) in comparison to zinc (II). *Desalination*, 252(1-3), 60-65.
- Zhang, Y., and Muhammed, M. 2001 Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions: VI. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Zn^{2+} at 298.15 K. *Hydrometallurgy*, 60(3), 215-236.
- Zidoune, M. 1996 Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques, Thèse de doctorat, université Paris VI, France.
- Zirino, A., and Yamamoto, S. 1972 A pH-dependent model for the chemical speciation of Copper, Zinc, Cadmium, and Lead in seawater. *Limnology and Oceanography*, 17(5), 661-671.

Chapitre VI

*Étude de la précipitation de CaCO_3 par la
méthode chimique*

VI.1. INTRODUCTION

Le chapitre précédent (V) a présenté l'étude électrochimique expérimentale de l'entartrage et de son inhibition par Zn^{2+} . Le développement de cette méthode a été effectué à 100% grâce à nos propres efforts, aux orientations bibliographiques et la disponibilité de l'appareillage (AutoLab 30). En ce qui concerne la méthode chimique nous avons eu la chance et le plaisir de l'apprendre grâce aux Professeurs M.M. Tlili et M. Benamor au fameux laboratoire du CERTE (Tunisie). C'était lors d'un stage de courte durée. L'installation a été reconstituée dans notre laboratoire et a permis la réalisation du travail présenté ci-après.

Dans ce chapitre, nous avons étudié le phénomène d'entartrage par la méthode de dégazage contrôlé LCGE déjà décrite au cours de notre étude bibliographique. Nous sommes intéressés à la fois à l'étude de la précipitation du CaCO_3 , dans des solutions carboniques pures à 40°F, sous l'influence de plusieurs paramètres tels que la température, le débit d'air de dégazage et l'ajout de micro quantités de cations bivalents (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , et Ba^{2+}) pour l'étude de l'inhibition.

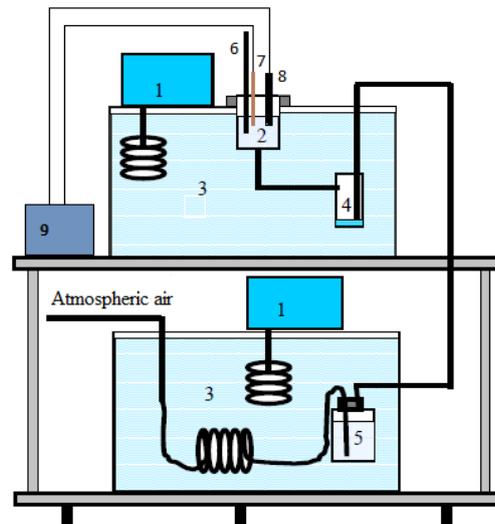
VI.2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

VI.2.1. Description et principe de la méthode du dégazage contrôlé LCGE

Cette méthode a été proposée par le Professeur Roques de l'INSA de Toulouse en France (Roques and Girou 1974) et porte ainsi le nom du laboratoire qui a développé ce montage (Laboratoire de Chimie et de Génie de l'Environnement LCGE).

Cette méthode a l'avantage de se rapprocher le plus possible du phénomène d'entartrage naturel des eaux (figure VI.1). Comme déjà souligné et expliqué dans le paragraphe III.1.2.1, le dégazage du CO_2 entraîne l'augmentation du pH de la solution, transformation de bicarbonates (HCO_3^-) en carbonates (CO_3^{2-}) ce qui favorise la formation de CaCO_3 selon la réaction (III.1).

La cellule de travail en Polyamide de 1L de volume contenant 500 mL de la solution à tester, est plongée dans un bain thermo staté. Cette cellule est munie à sa partie basse d'une arrivée de gaz au niveau d'un fond perforé qui assure sa dispersion uniforme dans toute la masse du liquide Figure (VI.2).



- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Thermostats | 6. Prise d'échantillon pour dosage du Ca^{2+} |
| 2. Cellule de travail | 7. Sonde de température |
| 3. Bains thermo statés | 8. Electrode de pH |
| 4. Piège de gouttelettes d'eau | 9. pH-mètre |
| 5. Humidificateur | |

Figure (VI.1) : Schéma du montage de la méthode du dégazage contrôlé LCGE

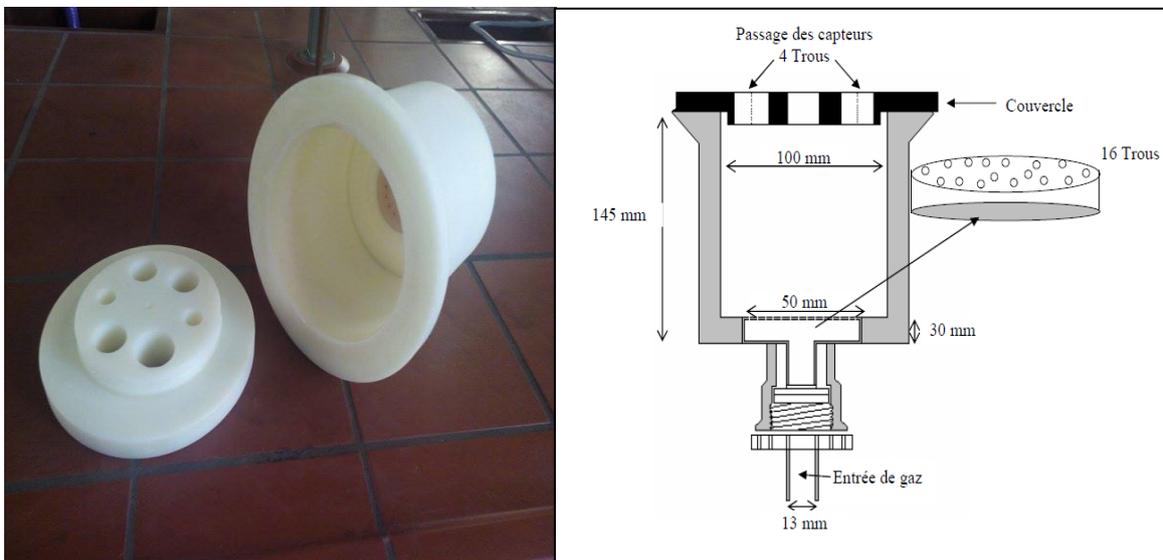


Figure VI.2. Schéma de la cellule de travail

Toutes les expériences ont été réalisées à une température constante contrôlée par une sonde de température. Le pH est mesuré simultanément en utilisant un pH-mètre

(Radiomètre pHM240). L'ensemble des manipulations s'effectue sous gaz atmosphérique de façon à contrôler parfaitement les variations de concentration en CO_2 dissous qui constitue le principal moteur de l'évolution du système conduisant à l'entartrage.

Le débit du gaz est contrôlé au moyen d'un débitmètre. L'évolution du pH et du titre calcique (T_{Ca}) sont suivis tout le long de l'expérience, Les équations (I.1 et I.2) peuvent être combinées pour donner la pression partielle du CO_2 présentée par l'équation (VI.1) et la sursaturation calculée par l'équation (VI.2).

$$P_{\text{CO}_2} = K_{\text{H}} [\text{HCO}_3^-] \gamma_{\text{HCO}_3^-} 10^{\text{p}K_1 - \text{pH}} \quad \text{Eq (VI.1)}$$

$$\beta = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K_{\text{s}}} = \frac{10^{\text{pH} - \text{p}K_2} [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{K_{\text{s}}} \quad \text{Eq (VI.2)}$$

V.2.2. Préparation des solutions calco-carboniques

La solution calco-carbonique pure (CCP) a été préparée comme déjà expliqué dans le paragraphe V.2.1.

V.2.3. Déroulement d'un essai

Le déroulement de l'expérience peut être représenté sur la Figure (VI.3) dans le plan d'équilibre $\{P_{\text{CO}_2}, T_{\text{Ca}}\}$. Sur ce graphe, la concentration en calcium est exprimée en titre hydrotimétrique (degré Français) ou dureté calcique et notée T_{Ca} .

La courbe d'équilibre par rapport à la calcite partage le plan en deux zones :

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

Un titre calcique initial $T_{\text{Ca}0}$ et un gaz de travail de $P_{\text{CO}_2} = P_1$ sont choisis de telle façon que le point représentatif du système soit initialement en M_0 dans la zone de sous-saturation. Le plus simple est de faire barboter du CO_2 pur avant le début de l'expérience ce qui assure l'agitation pendant sa mise en température et prévient toute germination prématurée.

Après dégazage, la pression de CO_2 diminue vers $P_{\text{CO}_2} = P_2$ et le système se déplace le long de la droite en évoluant de la zone de sous-saturation à celle de sursaturation. Expérimentalement, la précipitation se déclenche en M_r avant que le dégazage ne soit complet.

Après l'étape de précipitation, la vitesse de formation de CO_2 , excède celle de dégazage ce qui explique l'augmentation de la P_{CO_2} en solution sur la courbe expérimentale de la figure VI.3. Le système se stabilise au point cible M_c ayant pour coordonnée $\{P_2, \text{TCa}_f\}$, avec P_2 pression du gaz choisi pour le dégazage.

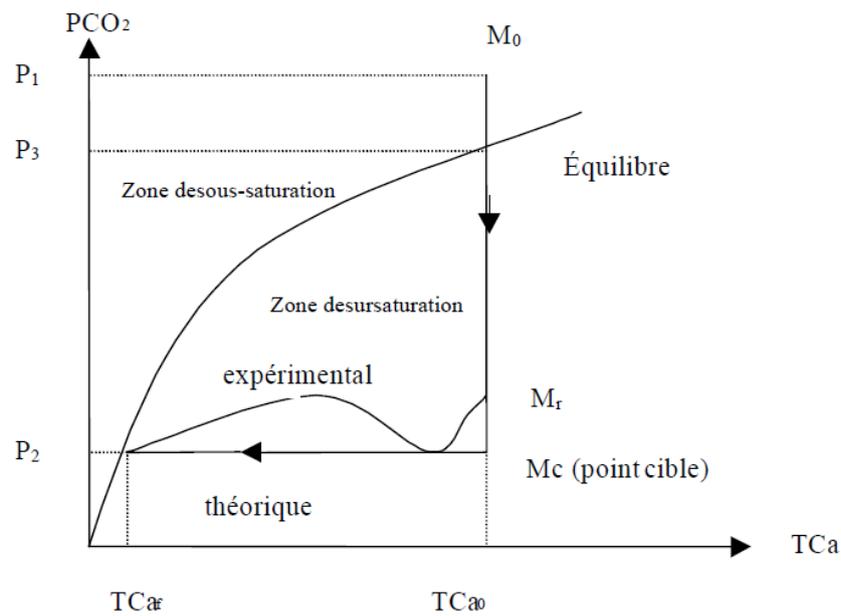


Figure VI.3. Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai.

V.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

V.3.1. Les courbes types de précipitation

Sur de la figure VI.4 on présente les principales courbes obtenues par la méthode de dégazage contrôlé (LCGE) et pour des solutions calco-carboniques pures CCP 40°F à une température 30°C, un débit de dégazage $Q=8\text{L}/\text{min}$, le volume de la solution est de 500mL.

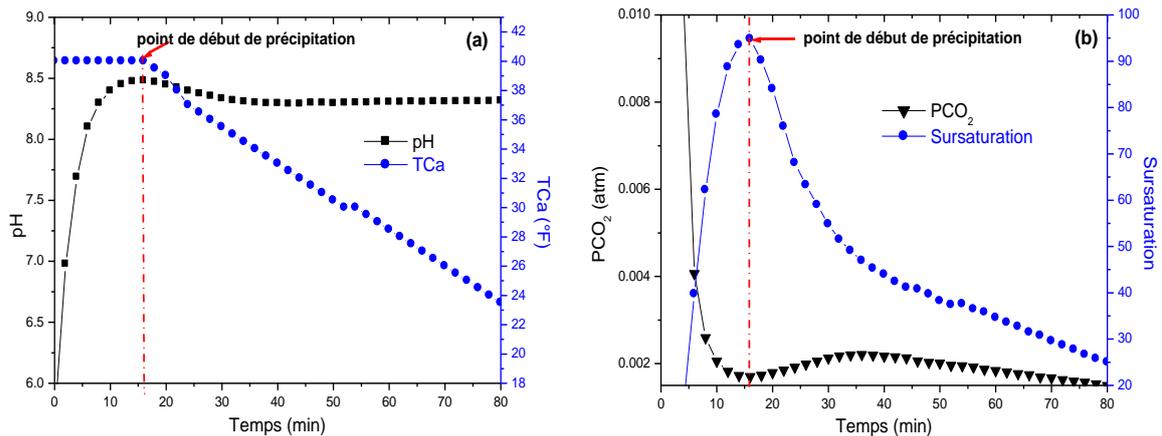


Figure VI.4. Les courbes types de précipitation par la méthode LCGE pour une solution CCP 40°F, $t=30^\circ\text{C}$ et de $8\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de débit de dégazage.

- (a) Évolution du pH et de la concentration de calcium au cours du dégazage.
 (b) Évolution du $\text{P}(\text{CO}_2)$ et de la sursaturation β au cours du dégazage.

La précipitation du carbonate de calcium est provoquée par le déplacement de l'équilibre calco-carbonique suite au dégazage du CO_2 dissous selon la réaction R(III.1).

La figure (VI.4.a) présente l'évolution du pH en fonction du temps, où apparaissent trois régions principales. La première est une augmentation rapide du pH associée à l'évolution du CO_2 (dégazage) et à un gradient de concentration important entre la solution et l'atmosphère. Une évolution plus lente du pH caractérise la seconde région où le pH tend vers un maximum appelé pH de précipitation et noté pH_p . La loi d'Henry explique cette décélération du pH liée à la diminution progressive du gradient de CO_2 entre la solution et l'atmosphère. Une diminution du pH (troisième région) a coïncidé avec le début de précipitation de CaCO_3 . L'évolution du pH en fonction du temps montre qu'après le temps de précipitation (t_p) le dégazage initial est terminé et qu'un certain degré de sursaturation est créé. Aucune évolution de la concentration des ions Ca^{2+} n'est perceptible avant le temps de précipitation, cette courbe confirme l'absence de précipitations de Ca^{2+} avant le temps t_p . Simultanément, la diminution sur la courbe pH-temps correspondant à une baisse

de pH de quelques centièmes à quelque dixièmes d'unité de pH que l'on peut interpréter comme la libération de proton H^+ accompagnant la précipitation de CaCO_3 selon la réaction (VI.1) (Dedieu L. et al. 1994; Roques 1994).



La courbe P_{CO_2} -temps (figure VI.4.b), constamment décroissante durant la période initiale de dégazage, passe par un minimum et se remet à croître. En effet, pour que la neutralité électronique soit respectée, un ion Ca^{2+} est associé à 2 ions HCO_3^- c'est à dire à 2 atomes de carbones dans la solution alors que dans le cristal qui en est issu, un ion Ca^{2+} est associé à un ion CO_3^{2-} c'est à dire à un seul atome de carbone. Il est donc nécessaire d'éliminer l'autre selon la réaction (VI.2). C'est cette libération du CO_2 qui est responsable de la remontée de la P_{CO_2} d'équilibre immédiatement après le début de la précipitation c'est à dire, au moment où la vitesse de libération du proton H^+ est la plus grande. Ceci conduit à une vitesse d'accumulation du CO_2 supérieure à sa vitesse d'élimination par le dégazage. La vitesse de précipitation diminue par la suite, alors que la vitesse de dégazage liée au débit gazeux reste constante. Il arrive un moment où le dégazage redevient plus rapide que l'accumulation du CO_2 (Roques 1994; Elfil 2005). Par la combinaison des deux réactions (VI.1 et VI.2) on obtient la réaction principale de précipitation de CaCO_3 R(III.1).

La précipitation se produit avant que le dégazage ne soit total. On observe alors que β_{max} atteint au moment de la précipitation (figure VI.4.b).



V.3.2. Étude de l'influence de la température sur la précipitation du CaCO_3

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. La figure VI.5 donne l'allure des courbes pH-temps obtenues à différentes températures (20, 25, 30 et 40°C). Les résultats montrent que plus la température de la solution augmente plus le pH et le temps de précipitation diminue. En effet, le temps de précipitation t_p qui était de 14 minutes à 40°C passe à 34 minutes à 25°C et à 72minutes pour une température de 20°C. Les valeurs de pH_p et t_p obtenues par les différentes températures sont résumées dans le tableau (VI.1).

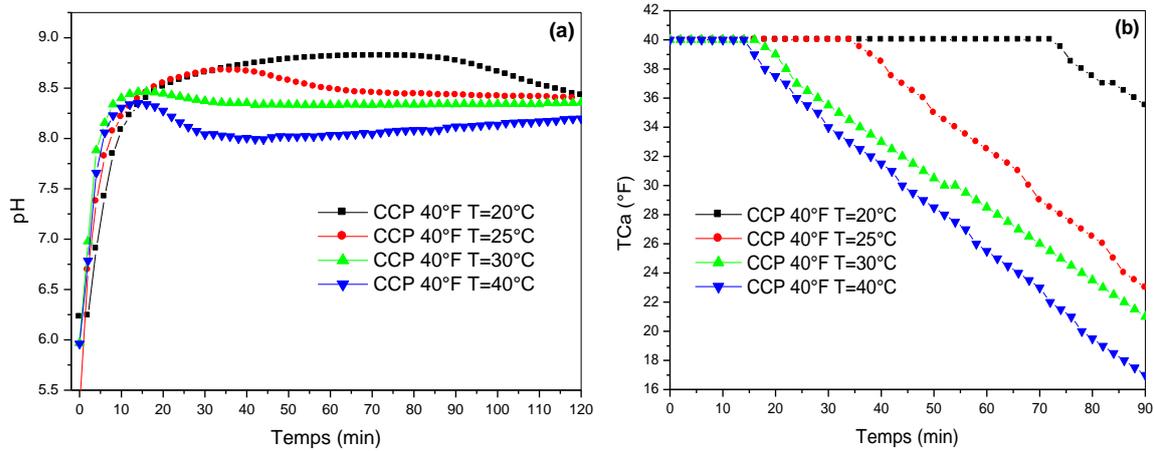


Figure VI.5. Évolution du pH (a) et de la concentration de calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes températures.

L'évolution de pH de précipitation en fonction de la température de la solution semble suivre une loi linéaire (figure VI.6.a). Ainsi, la température favorise la cinétique de l'entartrage. Cette augmentation de température provoque un accroissement de la vitesse de dégazage de CO_2 et donc une élévation de pH qui est le principal moteur de la précipitation du carbonate de calcium. Par ailleurs l'évolution de temps de précipitation t_p en fonction de la température semble suivre une loi exponentielle (figure VI.6.b).

La solubilité de CaCO_3 et CO_2 diminuent lorsque la température augmente conduisant à des dépôts riches en carbonate de calcium et donc plus bloquant à hautes températures. Lorsque la température augmente, l'entartrage devient plus rapide.

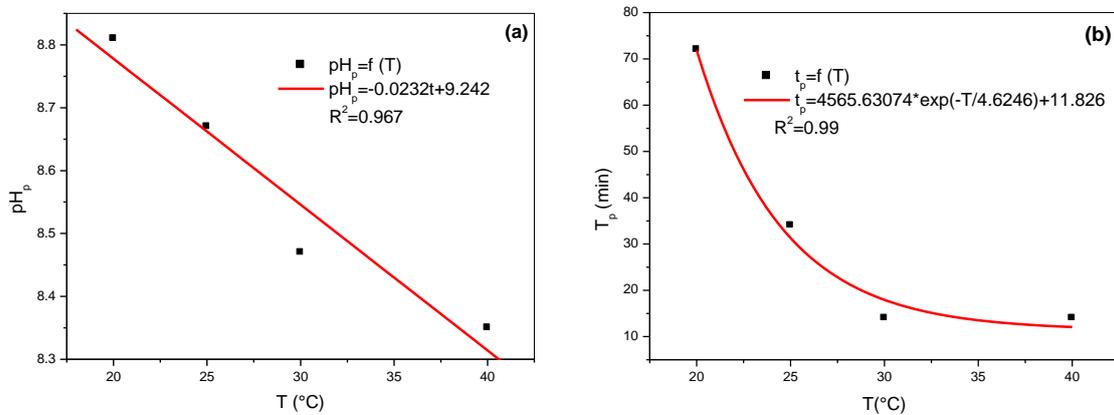


Figure VI.6. Variation du pH de précipitation pH_p (a) et du temps de précipitation t_p (b) en fonction de la température pour une solution CCP de 40°F.

Tableau VI.1. Valeurs du temps de précipitation (t_p) et du pH de précipitation (pH_p) d'une eau CCP 40°F à différentes températures.

Essais	T=20°C	T=25°C	T=30°C	T= 40°C
pH_p	8.81	8.67	8.47	8.35
t_p (min)	72	34	16	14

V.3.3. Étude de l'influence du débit de dégazage

Les résultats des essais de précipitation obtenus pour différents débits de dégazage (4, 6 et L/min) sont représentés sur la figure (VI.7). Les valeurs du pH et du temps de précipitation sont récapitulées dans le tableau (VI.2).

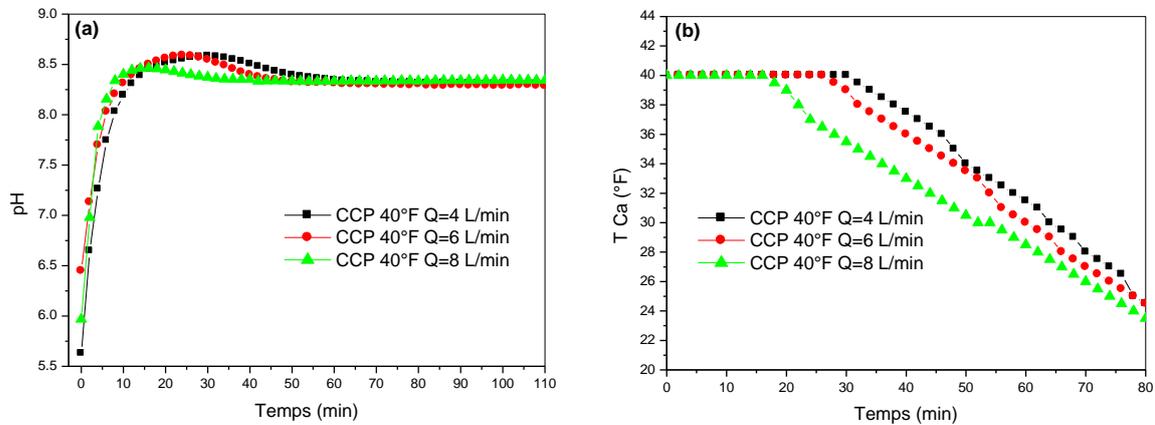


Figure VI.7. Évolution du pH (a) et de la concentration de calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différents débits de dégazage.

L'évolution de pH en fonction du temps (figure VI.7.a) montre que le débit de dégazage a une légère influence sur le pH de précipitation (pH_p) ; on remarque que le pH_p diminue avec l'augmentation du débit de dégazage ; il passe de 8.58 pour un débit de 4 L/min à 8.47 pour un débit de 8 L/min. Les courbes de la figure (VI.7.b) montrent que le temps de précipitation (t_p) diminue aussi avec l'augmentation du débit de dégazage, ce qui montre que le débit a une influence sur la cinétique de précipitation de CaCO_3 .

Tableau VI.2. Valeurs du temps de précipitation (t_p) et du pH de précipitation (pH_p) d'une eau CCP 40°F à différents débits de dégazage.

Essais	Q= 4 L/min	Q= 6 L/min	Q= 8 L/min
pH_p	8.58	8.58	8.47
t_p (min)	30	26	16

VI.3.4. Étude de l'influence des ions métalliques

VI.3.4.1. Influence des ions Zn^{2+}

Les ions Zn^{2+} ont été introduits sous forme de sel soluble $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ de concentration croissante (0.05, 0.5, 0.8, 2 et 3 ppm) de Zn^{2+} . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (VI.8). Les valeurs du pH et du temps de précipitation sont récapitulées dans le tableau (VI.3).

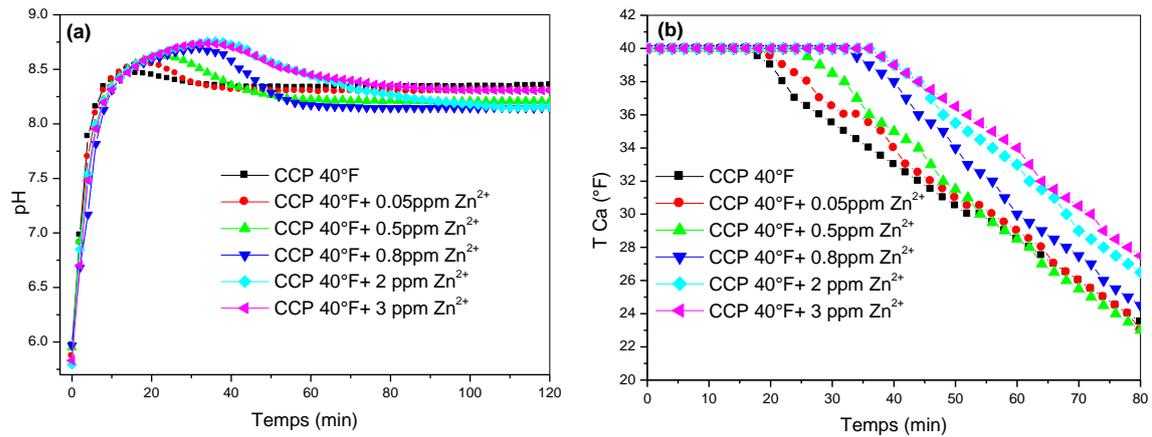


Figure VI.8. Évolution du pH (a) et de la concentration en calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes concentrations de Zn^{2+} .

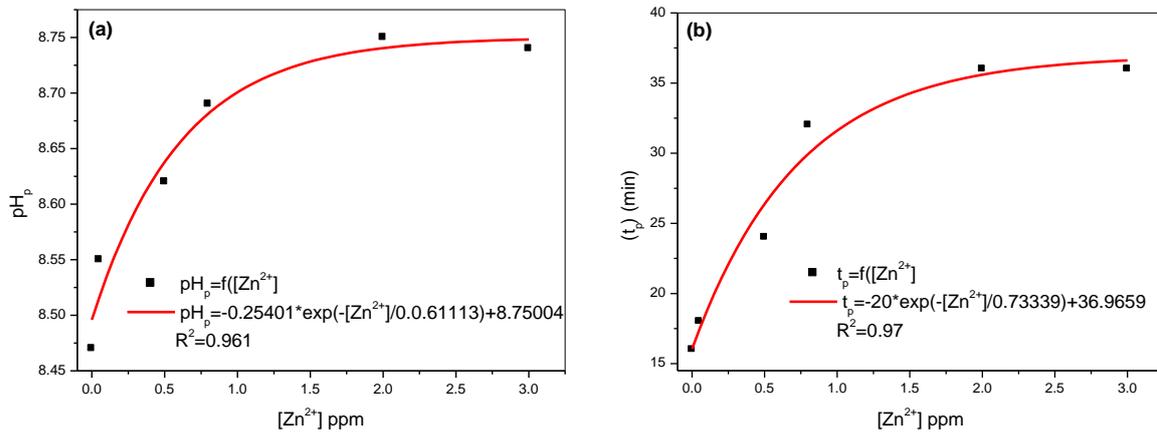


Figure VI.9. Variation du pH de précipitation pH_p (a) et du temps de précipitation t_p (b) en fonction de $[\text{Zn}^{2+}]$, pour des solutions CCP 40°F à 30°C.

Tableau VI.3. Valeur des pH et temps de précipitation des essais sans et avec Zn^{2+} .

$[\text{Zn}^{2+}]$ en ppm	0	0.05 ppm	0.5 ppm	0.8 ppm	2 ppm	3 ppm
pH _p	8.47	8.55	8.62	8.69	8.75	8.73
t _p (min)	16	18	24	32	36	36

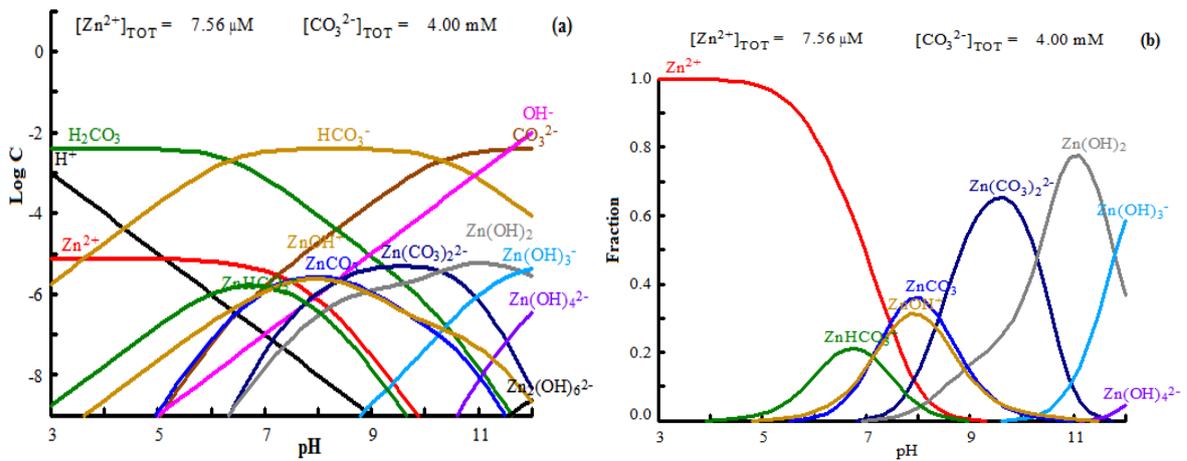


Figure VI.10. Courbes logarithmiques (a) et fraction (b) en fonction du pH pour des solutions CCP 40°F contenant des ions Zn^{2+} obtenus par logiciel Hydra –Medusa.

La figure (VI.8.a) montre que l'addition de Zn^{2+} ne modifie pas la forme générale de la courbe pH-temps mais déplace le pH_p et t_p vers des valeurs plus élevées. Le temps de précipitation (t_p) peut être mesuré à partir de la diminution du pH ou Ca^{2+} (figures VI.8.a et b) respectivement; Elle augmente avec l'augmentation de la concentration de Zn^{2+} et confirme ensuite l'effet inhibiteur des micro-quantités de Zn^{2+} sur la précipitation du carbonate de calcium.

Le tableau (VI.3) montre que t_p augmente de 16 min à 36 min, et le pH_p augmenté de 8.46 à 8.73 pour une variation de la concentration en Zn^{2+} entre 0 ppm et 3 ppm.

L'évolution de pH_p et t_p en fonction de la concentration de $[\text{Zn}^{2+}]$ semble suivre une loi exponentielle (figure VI.9.a et b).

Ces résultats confirment l'hypothèse thermodynamique proposée dans le paragraphe V.3.6 et qui constitue la principale originalité de ce travail. Cette théorie est en total accord avec la réalité expérimentale. Elle est basée sur les réactions (V.3 - V.6) ; Zn^{2+} complexe OH^- ,

ce qui empêche la formation de CO_3^{2-} et ainsi retarde la précipitation de CaCO_3 . Cette hypothèse est justifiée par des arguments thermodynamiques, et par le logiciel Hydra-Medusa (figure VI.10).

Notons des différences remarquables entre les méthodes d'études chimiques et électrochimiques, mises en évidence par les concentrations d'inhibition de Zn^{2+} .

D'une part, dans la méthode chimique, la proportionnalité t_p - $[\text{Zn}^{2+}]$ et pH_p - $[\text{Zn}^{2+}]$ a été observée dans la plage de $[\text{Zn}^{2+}]$ de 0 à 2 ppm. Au-delà de cette valeur, le temps de précipitation, t_p et le pH_p stagnent et montrent l'inefficacité de Zn^{2+} aux concentrations supérieures. Ces résultats sont parfaitement en accord avec les travaux de la littérature (Lisitsin et al. 2005; Reshan 2013). D'autre part, la méthode électrochimique montre une plus grande plage de proportionnalité de t_e - $[\text{Zn}^{2+}]$ (0 à 4 ppm) sans effet de saturation. Selon notre hypothèse, l'action Zn^{2+} était similaire pour les deux méthodes. Par contre, la différence principale entre les deux méthodes est le pH maximal dans la solution (méthode chimique) et à l'interface de l'électrode (méthode électrochimique). La méthode électrochimique a montré une capacité d'entartrage plus accélérée car la production directe et locale de OH^- à l'interface de l'électrode ($[\text{OH}^-]_{\text{int}} = 10^{-5} \text{ mol/l}$ $\text{pH}_{\text{int}} = 9$) selon (Tlili et al. 2003) est beaucoup plus élevée que le pH de la solution (méthode chimique) qui est limité par la loi d'Henry. Les besoins des ions Zn^{2+} sont donc beaucoup plus élevés dans la méthode électrochimique que par la méthode chimique (LCGE).

VI.3.4.2. Influence des ions Cu^{2+}

Les ions Cu^{2+} ont été introduits sous forme de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de concentration croissante (0, 0.1, 0.5, 0.9 et 8ppm) de Cu^{2+} . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (VI.11). Les valeurs du pH et du temps de précipitation sont récapitulées dans le tableau (VI.4).

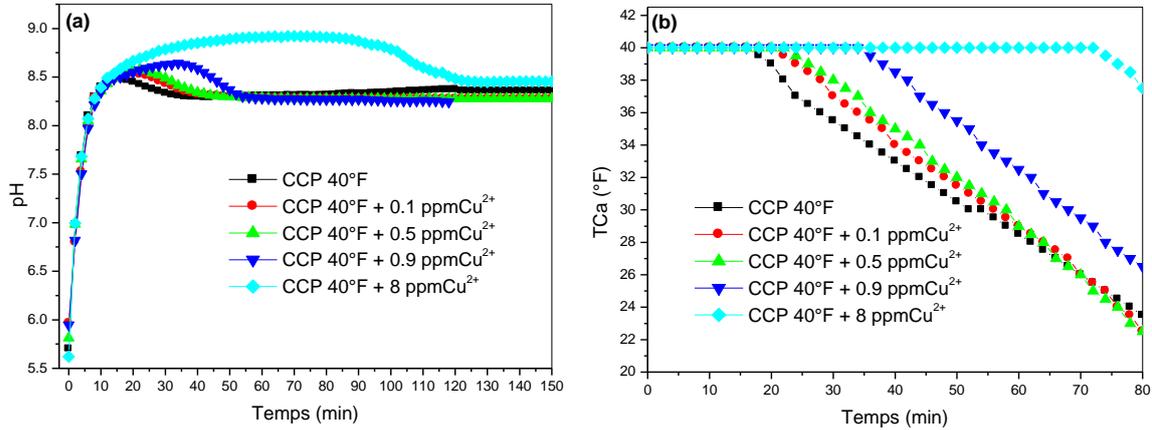


Figure VI.11. Évolution du pH (a) et de la concentration en calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes concentration de Cu^{2+} .

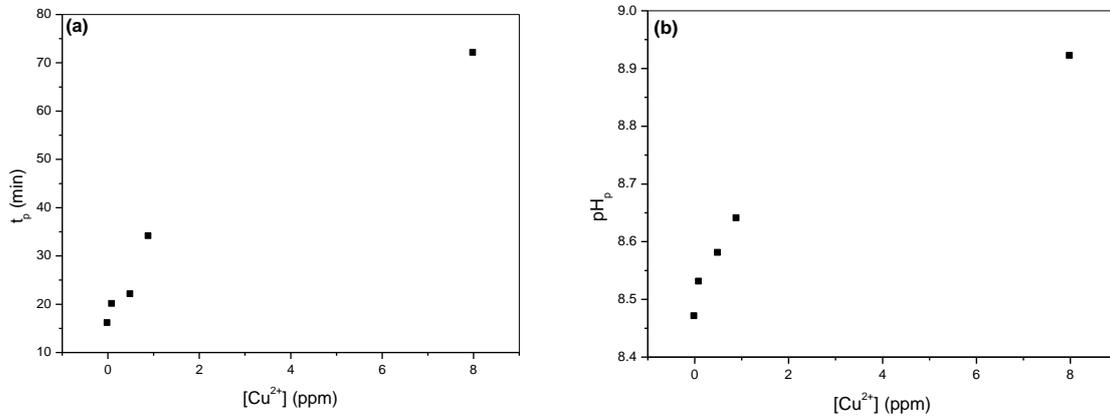


Figure VI.12. Variation du pH de précipitation pH_p (a) et temps de précipitation t_p (b) en fonction de $[\text{Cu}^{2+}]$, pour des solutions CCP 40°F à 30°C.

Tableau VI.4. Valeur des pH et temps de précipitation des essais sans et avec Cu^{2+} .

$[\text{Cu}^{2+}]$ en ppm	0	0.1ppm	0.5ppm	0.9ppm	8ppm
pH_p	8.47	8.53	8.58	8.64	8.92
t_p (min)	16	20	22	34	72

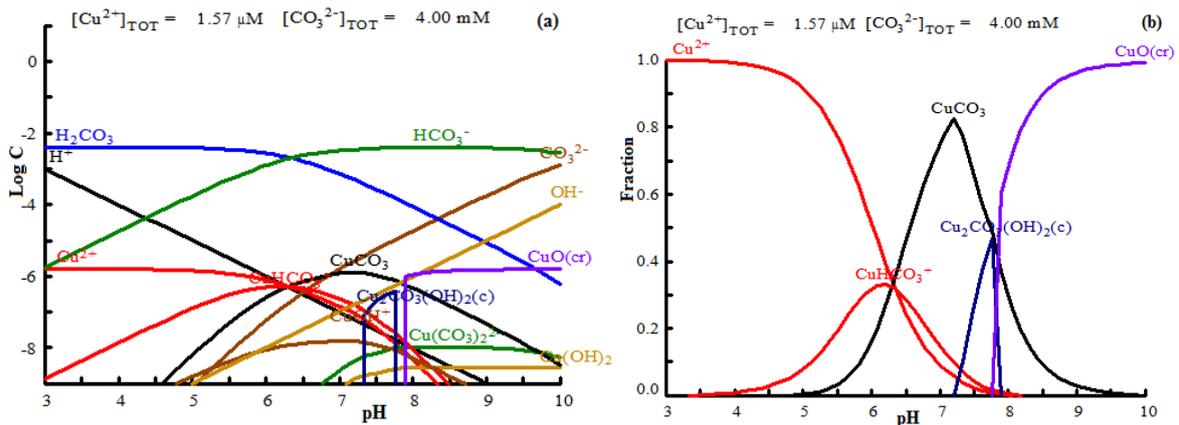


Figure VI.13. Courbe logarithmique (a) et fraction (b) en fonction du pH pour des solutions CCP 40°F contient de des ions de Cu^{2+} obtenus par logiciel Hydra –Medusa.

Les résultats de la figure (VI.11) montrent que le pH de précipitation pH_p et le temps t_p des solutions contenant des ions Cu^{2+} augmentent avec l'augmentation de la concentration de Cu^{2+} ; elle varie de 8.47 à 8.92 pour une variation de la concentration en Cu^{2+} entre 0 ppm et 8 ppm. Le temps de précipitation (t_p) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, et passe de 16 min à 72 min pour les mêmes variations de $[\text{Cu}^{2+}]$ (tableau VI.4). La figure (VI.12.a et b) présente la proportionnalité d'évolution de pH_p et t_p en fonction de la concentration de $[\text{Cu}^{2+}]$ respectivement.

(Lédion et al. 2002; Ghizellaoui et al. 2004; Ghizellaoui et al. 2007; Liu et al. 2011) ont étudié l'influence des ions Cu^{2+} sur la précipitation de CaCO_3 et ont montré que l'effet inhibiteur traduit par la formation de carbonates mixtes de calcium et cuivre du type $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$, ceci permet de bloquer la croissance des germes formés. On peut dire que cette explication d'inhibition est cristallographique et intervient après la précipitation du CaCO_3 ; elle a lieu donc en post précipitation. Notre travail propose un nouveau mécanisme thermodynamique qui intervient avant la formation des cristaux.

L'explication directe du retard à la précipitation de CaCO_3 est basée sur la formation de complexes stables (CuHCO_3^+ , $\text{CuCO}_3^{\circ}_{3(\text{aq})}$ et CuOH^+) par les réactions (VI.3-5) dans la zone de pH de 6 à 8 (figure VI.13).

La figure (VI.13.b) confirme le masquage de CO_3^{2-} par Cu^{2+} , (réaction VI.4) ce qui retarde la précipitation de CaCO_3 vers des valeurs de pH et de temps plus élevées. Des études basées sur la chimie des complexes de métaux lourds en milieu aquatique (Stumm and Morgan

1996; Parsiegla and L. Katz 2000; Hlavackova 2005) confirment l'existence d'espèces complexes CuHCO_3^+ , $\text{CuCO}_{3(\text{aq})}^\circ$ et CuOH^+ .



VI.3.4.3. Influence des ions Mg^{2+}

Le magnésium est un élément important de la dureté de l'eau et très répandu dans la nature (eaux naturelles, nombreux minéraux, et les calcaires...); il représente 2,1 % de l'écorce terrestre. Son abondance géologique, sa grande solubilité, sa large utilisation industrielle font que leurs teneurs dans l'eau peuvent être importantes (quelques mg/L à plusieurs centaines de mg/L).

Une série d'essais a été effectuée; les ions Mg^{2+} ont été introduits sous forme de sel soluble $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à différentes concentrations de Mg^{2+} (40, 100, 150, 200, 300, et 500 ppm). La comparaison des courbes d'évolution du pH et $[\text{Ca}^{2+}]$ en fonction du temps est représentée sur la figure (VI.14). Les valeurs de pH_p et t_p en fonction de $[\text{Mg}^{2+}]$ sont récapitulées dans le tableau VI.5.

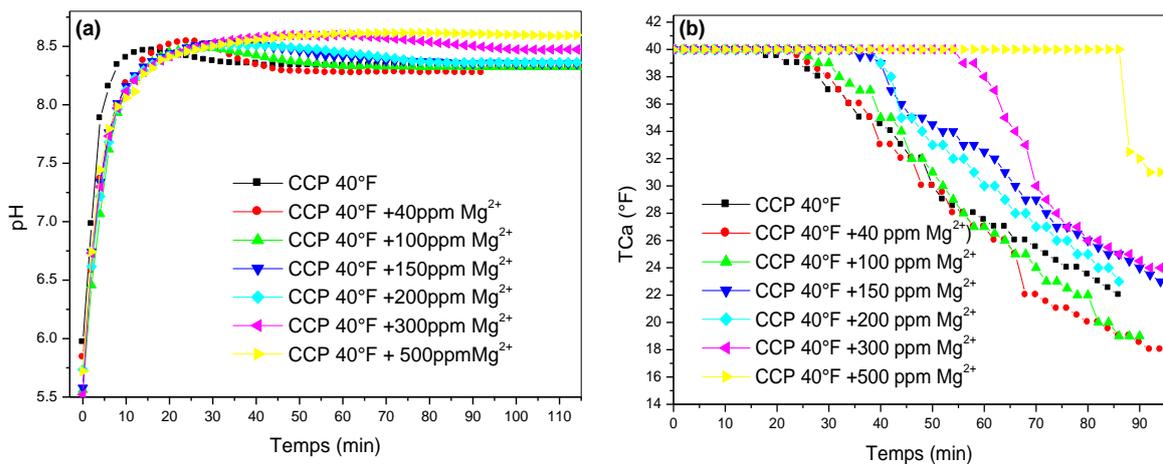


Figure VI.14. Évolution du pH (a) et de la concentration de calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes concentration de Mg^{2+} .

Tableau VI.5. Valeur des pH et temps de précipitation des essais sans et avec Mg^{2+} .

$[\text{Mg}^{2+}]$ en ppm	0	40ppm	100ppm	150ppm	200ppm	300ppm	500ppm
pH_p	8.47	8.53	8.48	8.52	8.51	8.58	8.60
$t_p(\text{min})$	16	26	30	36	39	56	88

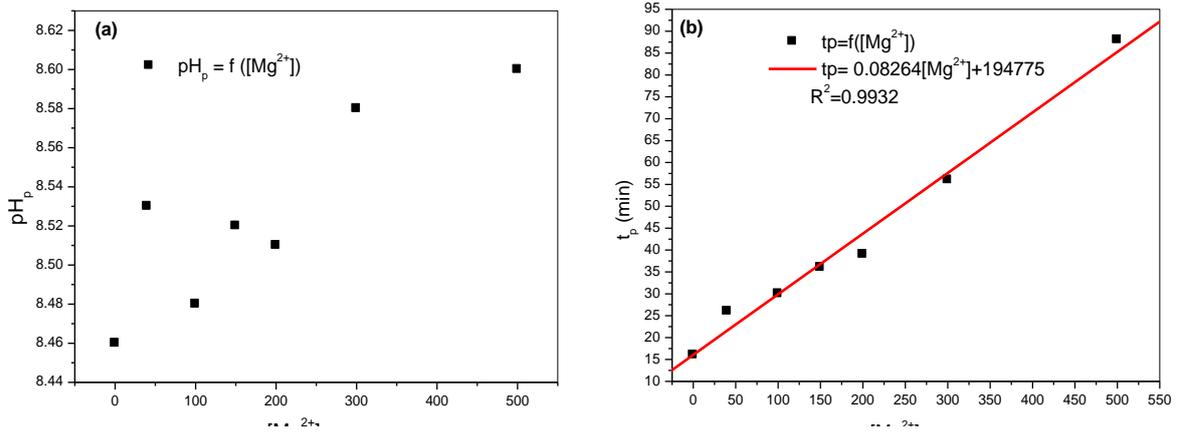


Figure VI.15. Variation de pH de précipitation pH_p (a) et temps de précipitation t_p (b) en fonction $[\text{Mg}^{2+}]$, pour des solutions CCP 40°F à 30°C.

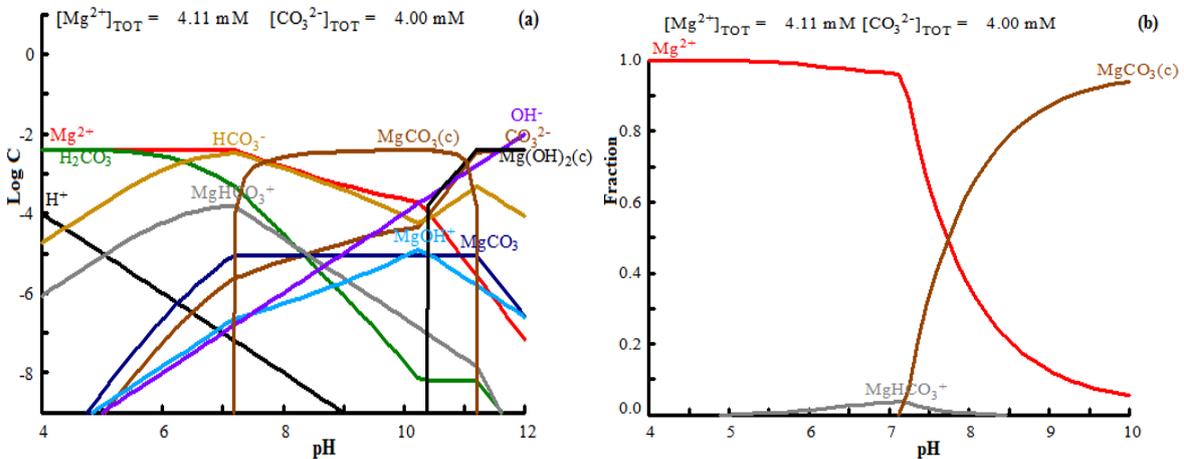


Figure VI.16. Courbe logarithmique (a) et fraction (b) en fonction du pH pour des solutions CCP 40°F contient de des ions de Mg^{2+} obtenus par logiciel Hydra –Medusa.

En comparant les différentes courbes, on notera que la même allure est observée en absence et en présence des ions Mg^{2+} .

Les résultats obtenus montrent que t_p augmente de 16 à 88 min pour une variation de la concentration en Mg^{2+} entre 0 ppm et 500 ppm. Notons les valeurs extrêmement élevées des concentrations d'inhibition de Mg^{2+} , comparées à celles de Zn^{2+} et Cu^{2+} qui sont de

l'ordre du ppm. Cette différence mérite une discussion spécifique sous l'angle de notre approche thermodynamique et des explications cinétiques et cristallographiques relevées dans la littérature.

L'augmentation de t_p est interprétée de différentes manières :

- **Cinétique** : L'effet de la force ionique ; lorsque la force ionique augmente, les coefficients d'activité et la mobilité des ions diminuent ce qui provoque l'abaissement de la probabilité de former des germes (Khaled 1999).
- **Cristallographique** : Précipitation de CaCO_3 sous forme d'aragonite en présence de Mg^{2+} (Meldrum and Hyde 2001; Barchiche et al. 2003). Une autre étude (Tlili 2002) est axée sur la substitution du calcium par le magnésium dans le réseau de la calcite et formation de carbonates mixtes de calcium et magnésium de type $\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$.
- **Thermodynamique** : Formation de complexes avant la précipitation de CaCO_3 ; En solution, les ions Mg^{2+} peuvent former des complexes avec les ions OH^- , CO_3^{2-} et HCO_3^- à un pH compris entre 7 et 10 par les réactions (VI.6-8) comme le montre la figure VI.16, déplaçant ainsi les équilibres chimiques et favorisant les espèces solubles de CaCO_3 .

L'évolution de t_p en fonction de la concentration de Mg^{2+} semble suivre une loi linéaire (figure VI.15.b).



VI.3.4.4. Influence des ions Co^{2+}

Les ions Co^{2+} ont été introduits sous forme de sel soluble $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les concentrations utilisées correspondaient à des concentrations de 0, 0.007, 0.05, 0.1 et 3ppm similaires à celles de Zn^{2+} et de Cu^{2+} .

Les courbes de la figure (VI.17.a et b) montrent l'effet des ions Co^{2+} sur la variation du pH et de la concentration des ions Ca^{2+} en fonction du temps, à 30°C .

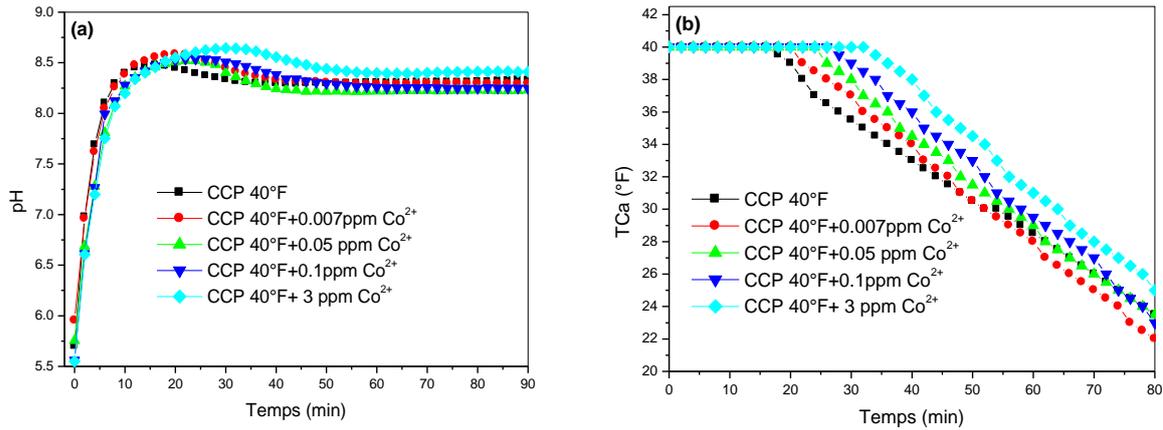


Figure VI.17. Évolution du pH (a) et concentration de calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes concentrations de Co^{2+} .

Tableau VI.6. Valeur des pH et temps de précipitation des essais sans et avec Co^{2+} .

$[\text{Co}^{2+}]$ en ppm	0	0.007ppm	0.05ppm	0.1ppm	3ppm
pH _p	8.47	8.58	8.52	8.53	8.64
t _p	16	20	24	26	32

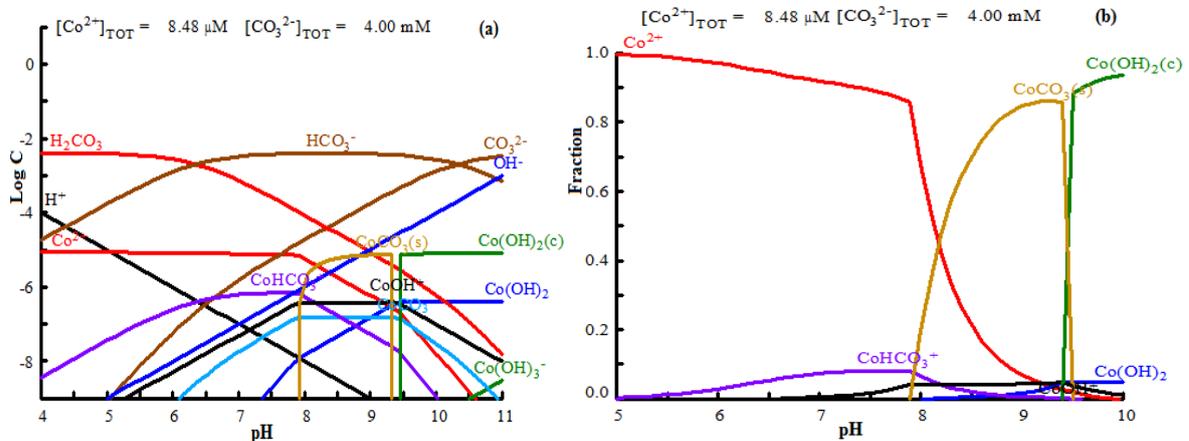


Figure VI.18. Courbe logarithmique (a) et fraction (b) en fonction du pH pour des solutions CCP 40°F contient de Co^{2+} obtenus par logiciel Hydra –Medusa.

Les résultats obtenus montrent que le temps de précipitation augmente avec l'augmentation de la concentration des Co^{2+} ; t_p augmente de 16 à une 32 min pour une variation de la concentration de Co^{2+} entre 0 et 3ppm ; par contre le pH de précipitation (pH_p) n'a que légèrement varié (8.47-8.64) (tableau VI.6).

En effet, lorsqu'on observe que l'ajout de (0.1 à 3 ppm de Co^{2+}) n'a pas d'effet sur la force ionique. Ce qui nous permet de négliger son effet.

Comme pour Zn^{2+} et Cu^{2+} nous utilisons l'explication thermodynamique pour justifier l'effet inhibiteur de ce métal lourd.

La figure VI.18 montre la formation de complexes stables entre les ions de Co^{2+} et les anions OH^- , HCO_3^- et CO_3^{2-} , dans la plage de pH de précipitation de 7 à 9 ; ces complexes, plus stables, empêchent la formation de CO_3^{2-} et ainsi retardent la précipitation de CaCO_3 à des valeurs de t_p plus élevées.

VI.3.4.5. Influence des ions Ni^{2+}

Les ions Ni^{2+} a été introduit sous forme de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration de (0, 0.05, 0.5, 3 et 4ppm) en Ni^{2+} . Les résultats comparés des courbe d'évolution de pH, et de précipitation de CaCO_3 sont représenté sur la figure (VI.19).

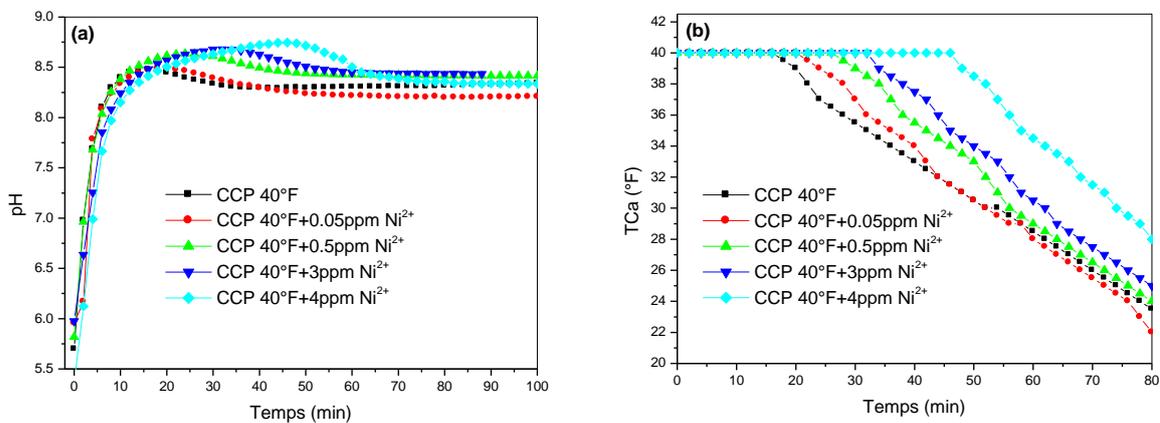


Figure VI.19. Évolution du pH (a) et concentration de calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes concentrations de Ni^{2+} .

Tableau VI.7. Valeur des pH et temps de précipitation des essais sans et avec Ni^{2+} .

$[\text{Ni}^{2+}]$ en ppm	0	0.05ppm	0.5ppm	3ppm	4ppm
pH_p	8.47	8.48	8.63	8.68	8.74
t_p (min)	16	20	26	32	46

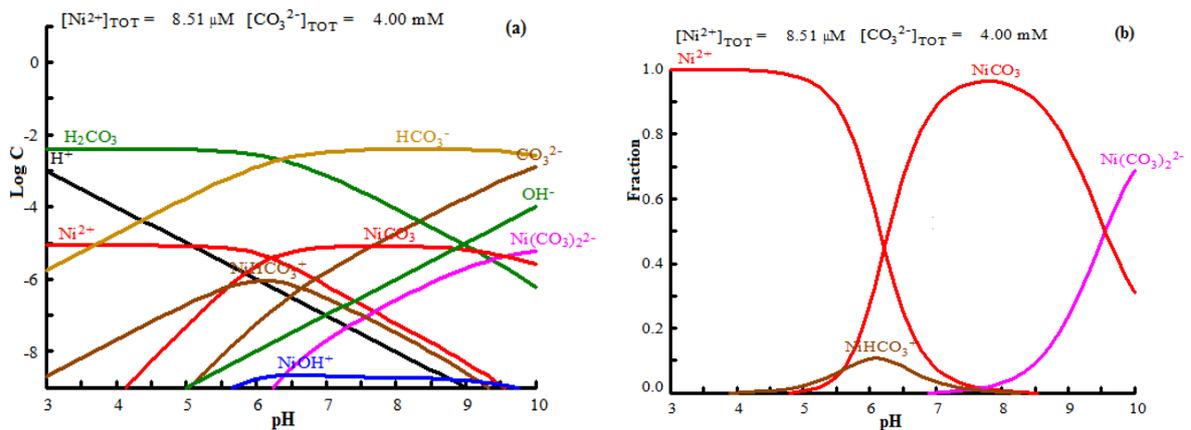


Figure VI.20. Courbe logarithmique (a) et fraction (b) en fonction du pH pour des solutions CCP 40°F contient de des ions de Ni^{2+} obtenus par logiciel Hydra –Medusa.

Les résultats obtenus montrent que le temps de précipitation (t_p) augmente de 16 à 46 min pour une variation de la concentration en Ni^{2+} entre 0 et 4ppm. En même temps le pH_p augmente de 8.47 (0 ppm) à 8.74 (4 ppm de Ni^{2+}) (tableau IV.7). Cette augmentation de t_p et de pH_p est le résultat de phénomène d'inhibiteur par Ni^{2+} .

La figure VI.20 montre l'effet masquant de OH^- et CO_3^{2-} sur Ni^{2+} dans la zone de pH de précipitation (7-9), ce qui retarde la précipitation de CaCO_3 vers des valeurs de pH et de temps de précipitation plus élevées. Ce résultat est justifié par des arguments thermodynamiques.

VI.3.4.6. Influence des ions Ba^{2+}

L'ion Ba^{2+} a été introduit sous forme de sel soluble $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ à différentes concentrations de Ba^{2+} (0, 0.05, 0.1 et 1ppm). Les résultats d'évolution de pH et de $[\text{Ca}^{2+}]$ en fonction de temps sont représenté dans la figure (VI.21).

Les résultats montrent que les ions de Baryum (Ba^{2+}) ont peu d'influence sur l'inhibition de la précipitation de CaCO_3 . En effet le pH de précipitation pH_p (8.47 à 8.65) et le temps t_p (16 à 24 min) augmentent très peu (tableau VI.8) en comparaison avec Zn^{2+} , Cu^{2+} ,.....

La figure (VI.22) montre l'absence de formation de complexe avec Ba^{2+} dans la zone de pH de précipitation (7-9) expliquant ainsi le manque d'efficacité de Ba^{2+} . Par contre ces complexes sont plus stables pour des pH supérieurs à 10.

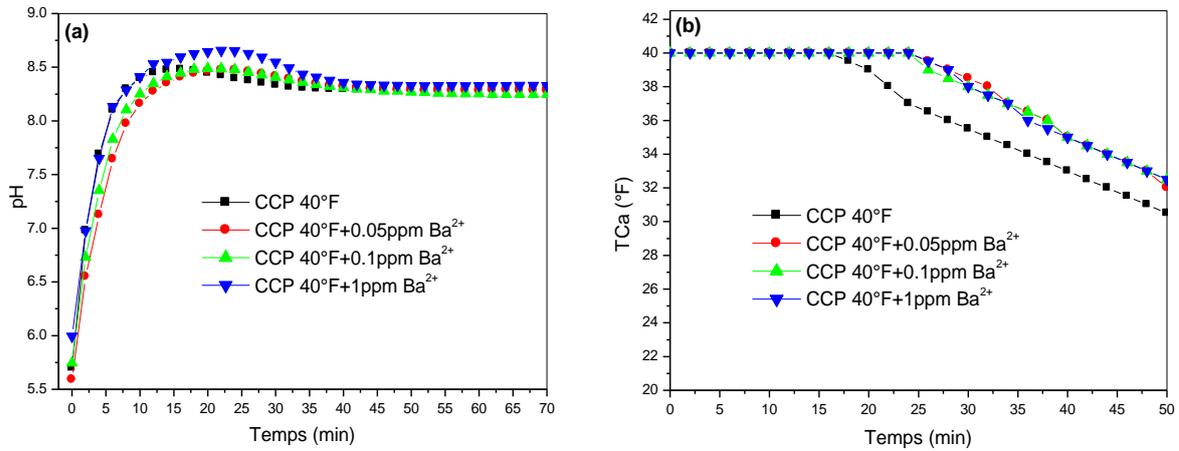


Figure VI.21. Évolution du pH (a) et concentration de calcium (b) en fonction du temps pour une solution CCP 40°F à différentes concentration de Ba^{2+} .

Tableau VI.8. Valeur des pH et temps de précipitation des essais sans et avec Ba^{2+} .

$[\text{Ba}^{2+}]$ en ppm	0	0.05ppm	0.1ppm	1ppm
pH_p	8.47	8.47	8.48	8.65
t_p (min)	16	24	24	24

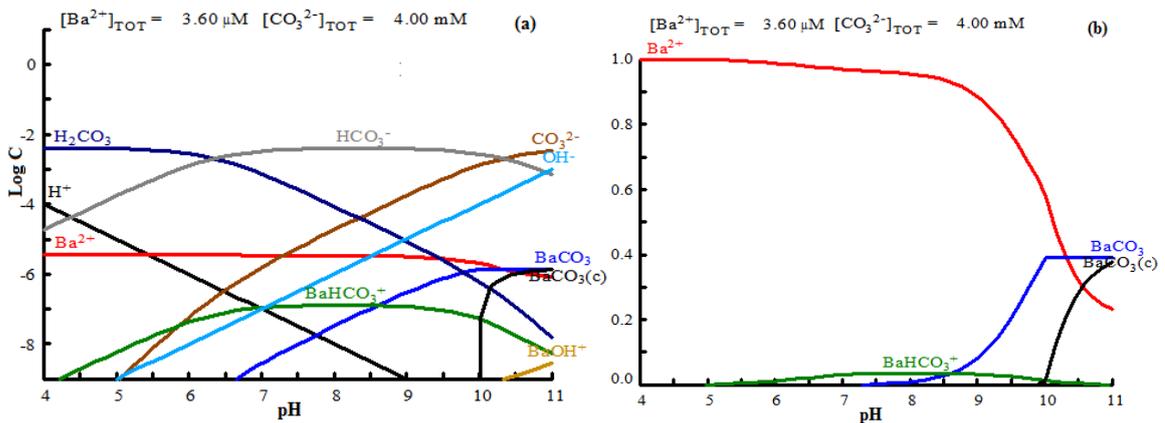


Figure VI.22. Courbe logarithmique (a) et fraction (b) en fonction du pH pour des solutions CCP 40°F contient de des ions de Ba^{2+} obtenus par logiciel Hydra –Medusa.

La comparaison des résultats d'inhibition de précipitation de CaCO_3 par les ions Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} et Mg^{2+} montre que :

La formation des complexes stables entre les ions métalliques (M^{2+}) ajoutés et les anions OH^- , CO_3^{2-} et HCO_3^- retardent la précipitation de CaCO_3 . La stabilité des complexes en fonction du pH dépend de la nature des ions M^{2+} (tableau VI.9).

On peut dire que plus la constante de complexation ($\log K$) augmente, plus le pH de stabilité du complexe diminue et l'inhibiteur devient plus efficace (tableau VI.9).

Tableau VI.9. Valeurs Les valeurs des constantes de complexation $\log K$ des réactions à l'état standard selon (Stumm and Morgan 1996; Puigdomenech and Medusa 2001).

Réaction	$\log K$					
	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mg^{2+}	Ba^{2+}
$\text{M}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MOH}^+$	6.5	6.4	4.5	4.8	2.56	0.53
$\text{M}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{MCO}_3^\circ$	5.3	6.73	6.87	3.17	2.98	2.71
$\text{M}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{MHCO}_3^+$	2.1	2.7	2.1	1.4	1.1	1.0

VI.4. CONCLUSION

La cinétique de précipitation du carbonate de calcium sous l'effet du dégazage de CO_2 a été étudiée dans ce dernier chapitre VI. D'après les résultats précédents on peut conclure que :

- La méthode chimique de dégazage contrôlé est essentiellement commandée par la loi d'Henry ; en effet l'équilibre CO_2 atmosphérique-solution aqueuse ne peut pas permettre des pH théoriques supérieurs à 8.35 ;
- Les influences classiques (température, agitation...) sont confirmées ; par contre l'étude de l'inhibition par les cations bivalents a révélé du nouveau ;
- En effet il est à noter l'effet remarquable de micro quantités de métaux lourds (moins du ppm), alors que Mg^{2+} n'influe qu'à de très fortes doses (centaines de ppm) et que Ba^{2+} n'a aucun effet.
- Zn^{2+} est très efficace en dessous de 2 ppm ; au-delà on a un effet de saturation expliqué par la loi d'Henry ;
- L'explication thermodynamique de l'effet inhibiteur des cations bivalents est totalement confirmée : la formation de complexes, MOH^+ et MCO_3 ,

préférentiellement à CaCO_3 , dans la zone de pH de précipitation, retarde à la fois le pH de début de précipitation et le temps de précipitation.

- L'ordre de l'efficacité est à priori le suivant : $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \dots > \text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$

Outre ces conclusions principales, d'autres résultats plus classiques complémentaires sont présentés ci-après :

- L'augmentation de la température favorise la formation rapide du CaCO_3 dans une eau calcocarboniquement pure.
- La vitesse de précipitation augmente avec l'augmentation du débit de dégazage (diminution du temps et du pH de précipitation).

Références bibliographiques

- Barchiche, C., Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., Refait, P., Touzain, S., and Tribollet, B. 2003 Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3—Deposit of CaCO_3 in the presence of Mg(II) . *Electrochimica Acta*, 48(12), 1645-1654.
- Dedieu L., Hort C., Martin-Dominguez A., M., R., and Roques, H. 1994 Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1ère Partie : Généralités et méthodes d'étude LCGE. *Tribune de l'eau* 48(571), 3-19.
- Elfil, H. 2005 Étude des mécanismes, de la prévision et de la prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium, Habilitation universitaire, École nationale d'ingénieurs de gabels, Tunisie.
- Ghizellaoui, S., Euvrard, M., Ledion, J., and Chibani, A. 2007 Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes. *Desalination*, 206(1), 185-197.
- Ghizellaoui, S., Lédion, J., Ghizellaoui, S., and Chibani, A. 2004 Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré. *Desalination*, 166(0), 315-327.
- Hlavackova, P. 2005 Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies, ISAL France.
- Khaled, W. 1999 Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien, Thèse de doctorat Université de Sfax, Tunisie.
- Lédion, J., Braham, C., and Hui, F. 2002 Anti-scaling properties of copper. *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, 51(7), 389-398.
- Lisitsin, D., Yang, Q., Hasson, D., and Semiat, R. 2005 Inhibition of CaCO_3 scaling on RO membranes by trace amounts of zinc ions. *Desalination*, 183(1-3), 289-300.
- Liu, D., Hui, F., Ledion, J., and Li, F. 2011 Effectiveness of copper and zinc ions in preventing scaling of drinking water. *Environmental Technology*, 32(6), 609-616.
- Meldrum, F. C., and Hyde, S. T. 2001 Morphological influence of magnesium and organic additives on the precipitation of calcite. *Journal of Crystal Growth*, 231(4), 544-558.
- Parsiegla, K. I., and L. Katz, J. 2000 Calcite growth inhibition by copper(II): II. Effect of solution composition. *Journal of Crystal Growth*, 213(3-4), 368-380.

- Puigdomenech, I., and Medusa, H. 2001 Hydra-Medusa: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Reshan, S. A. R. A. 2013 Zinc Element Traces to Inhibit Scale Formation on Cooling Tower and Air Cooler Systems *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 14(2), 41-48.
- Roques, H. 1994 Les traitements électro-magnétiques des eaux : propos iconoclastes sur un problème mal posé. *Tribune de l'eau*, 47(567), 50-61.
- Roques, H., and Girou, A. 1974 Kinetics of the formation conditions of carbonate tartars. *Water Research*, 8(11), 907-920.
- Stumm, W., and Morgan, J. J. 1996 *Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in natural Waters*, John Wiley-Sons, New York.
- Tlili, M. 2002 Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage, Thèse de doctorat Université Paris V France.
- Tlili, M. M., M. Benamor, C. Gabrielli, H. Perrot, and Tribollet, a. B. 2003 Influence of the Interfacial pH on Electrochemical CaCO_3 Precipitation. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(11), 765-771.

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette recherche s'est intéressée à l'étude chimique des eaux naturelles; partant de la détermination de la composition de ces eaux (base de données des principaux paramètres), l'objectif était de développer des méthodes expérimentales et de calcul pour évaluer la qualité et les propriétés de ces eaux afin de permettre de prévenir et de maîtriser les problèmes majeurs (entartrage, corrosion ...) qui entravent la bonne marche du traitement, du dessalement, du réseau de distribution d'eau et des installations techniques et détériorent des équipements réduisant ainsi la durée de vie des infrastructures et occasionnant des dépenses exorbitantes.

La thèse s'est plus spécifiquement penchée sur l'évaluation de la qualité chimique des eaux de la région de Batna. Comme ces eaux, particulièrement souterraines, sont riches en calcaire il est tout naturel d'axer les recherches sur une étude approfondie de l'équilibre calco-carbonique. Ce problème a donc été étudié dans le détail, allant des méthodes empiriques (Langelier, Ryznar ...) aux logiciels modernes ainsi qu'aux méthodes expérimentales les plus récentes et les plus sophistiquées (chimiques, électrochimiques...). L'étude de l'inhibition des dépôts de calcaires par les cations bivalents et l'explication de ses mécanismes ont constitué un volet scientifique de la plus haute importance. En effet les mécanismes de cet effet inhibiteur constituent une énigme jusqu'à aujourd'hui ; cette thèse a fortement contribué à l'élucidation de ce puzzle et constitue donc une percée dans la compréhension théorique et la mise en œuvre pratique de ce type d'inhibiteurs.

Les principaux résultats de cette thèse sont donc les suivants :

- Une étude bibliographique approfondie a fait ressortir :
 - Un inventaire des méthodes d'études de l'équilibre calco-carbonique et des techniques empiriques de prévision du pouvoir entartrant ou agressif d'une eau naturelle. En effet les méthodes expérimentales chimiques et électrochimiques, ainsi que les logiciels (LPLwin, Hydra Medusa...) et équations (Langelier, Ryznar...) ont été « reviewés » dans le détail, constituant un excellent état de l'art sur les méthodes d'évaluation de l'équilibre calco-carbonique et de l'entartrage.

- Un inventaire des méthodes de traitement de l'eau contre l'entartrage ; cette revue des techniques, particulièrement l'inhibition, seront très utiles pour la compréhension de l'effet des cations bivalents.
- Une campagne d'analyse des eaux de forage de la région de Batna. Les eaux de 45 forages de la compagnie ADE (Algérienne Des Eaux), de la Wilaya de Batna exceptées les agglomérations alimentées par les eaux du barrage de Timgad, ont été systématiquement évalués. Cela s'est concrétisé par :
 - L'analyse de onze paramètres (pH, conductivité...) pour chacun des 45 forages étudiés (Gadaine, Chemorah, Mdoukal, N'gaous...) soit plus de 490 analyses. Cela constitue une base de données de la plus grande importance dont la collecte et le traitement ont permis de tracer une carte de la qualité de l'eau et d'en prévoir les propriétés et les conséquences sur le réseau et les différentes utilisations potentielles.
 - Le tracé d'une carte préliminaire de la qualité chimique et physico-chimique de l'eau de la région de Batna. Cette pratique est courante dans beaucoup de pays, espérons, que des études pareilles se multiplient dans les différentes régions d'Algérie. C'est une base importante dans la maîtrise des ressources en eau.
 - La détermination systématique des propriétés entartrantes et agressives de ces eaux ; cela va permettre aux exploitants du réseau d'effectuer les corrections chimiques nécessaires pour atteindre l'équilibre et protéger les infrastructures.
 - Les résultats pratiques suivants illustrent cette vaste campagne d'échantillonnage :
 - ✓ Des eaux carrément saumâtres au Nord (Gadaine) et au Est (Chemoura) de la ville de Batna ;
 - ✓ Des eaux très dures ($TH \geq 50^{\circ}F$) dans la partie Nord-Est (Gadaine, Chemoura, Ain yagout, Lazrou, Ain Skhoune, Djarma et Boumia) et dans la partie Sud-Ouest (Barika et M'doukal) de la ville de Batna et aussi centre ville de Batna .
 - ✓ Des eaux à forte teneur en sulfates caractérisent les zones de Nord-Est (Gadaine, Ain yagout et Chemoura) et Sud-Ouest (M'doukal, Barika et Eldjezzar) de la ville de Batna indiquant les régions à géologie gypseuse ;
 - ✓ Des eaux à fortes teneurs en nitrates ($\geq 30\text{mg/l}$) dans les régions de Laksar Bellezma, Djarma et Chemoura ; indiquant probablement des pollutions d'origine agricole ou avicole ;

- ✓ Des exceptions où l'eau est à très faible salinité et dureté (Forage n°27 à Ain Yagout) malgré le voisinage de ressources voisines fortement saumâtres.
 - ✓ Les calculs, les abaques et les méthodes de prévision indiquent le caractère plus ou moins entartrant de toutes les eaux ; cependant il est à relever des contradictions entre les méthodes suggérant ainsi une étude plus approfondie sur l'applicabilité de ces méthodes empiriques et numériques.
- Une étude expérimentale approfondie des méthodes chimiques d'entartrage accéléré et de l'inhibition par l'influence de différents paramètres. L'étude a porté sur des solutions calco-carboniques pures (synthétiques à 30 et 40°F). Il en est ressorti les résultats suivants :
- Les courbes pH-temps, $[Ca^{2+}]$ -temps confirment les résultats bien connus de l'influence de la température, de la vitesse de dégazage...dont l'influence est directe.
 - Les courbes pH-temps, $[Ca^{2+}]$ -temps confirment les résultats bien connus de l'influence des cations bivalents sur l'inhibition: l'effet est remarquable même à quelques 1/10 ème de ppm, excepté pour Mg^{2+} . L'action du zinc est la plus efficace, cependant ce métal présente un effet de saturation au voisinage de 2 ppm ; au delà il devient inefficace.
 - L'explication de ces phénomènes constitue l'une des forces de cette recherche ; en effet la formation de complexes ($ZnOH^+$), $ZnCO_3$...expliquent aisément le retard à la précipitation et ainsi l'inhibition de la formation de $CaCO_3$ par un manque d'anions carbonates CO_3^{2-} (Ks non vérifié). La loi d'Henry explique l'effet de saturation à 2 ppm. Ces idées sont généralisables pour les autres métaux bivalents (Cu^{2+} , Ni^{2+} ...).
 - L'ordre de l'efficacité des inhibiteurs est : $Zn^{2+} \geq Cu^{2+} \geq Ni^{2+}$...aisément explicable par des considérations thermodynamiques (stabilité relative des complexes hydroxyles et carbonates)
- Une étude expérimentale approfondie des méthodes électrochimiques d'entartrage accéléré et de l'inhibition par l'influence de différents paramètres. Les résultats obtenus par la méthode chimique sont confirmés par la méthode électrochimique, excepté l'effet de saturation à 2 ppm. En effet dans cette méthode, non contrôlée par la loi d'Henry mais par le pH interfacial électrode-solution, les concentrations de Zn^{2+} permises se sont avérées plus élevées.

Cette étude pourrait ouvrir des perspectives prometteuses telles que :

- L'élaboration de cartes de la qualité physico – chimiques et chimiques, y compris les polluants, des eaux naturelles destinées aux usages humains, industriels... à l'échelle de toutes les wilayas. Cela constituerait un puissant levier pour la gestion des ressources en eau, la préservation du réseau, les études sanitaires et épidémiologiques... Des mesures « On Line » et automatisées et des logiciels de traitement de ces données (prévision de l'entartrage, de la corrosion, de la pollution chimique...) seraient des outils précieux pour l'élaboration de cartes utiles et précises.
- Une étude comparative plus approfondie sur l'applicabilité et la qualité scientifique des méthodes de prévision du tartre (Langelier, Ryznar ...); en effet cette étude a révélé des résultats contradictoires pour la même eau.
- Le test de ces inhibiteurs en osmose inverse, nanofiltration, électrodialyse, chaudières... particulièrement le zinc pour son efficacité et pour sa faible toxicité relative.

Annexes

Annexe 1

L'alcalinité

À l'inverse de l'acidité, l'alcalinité d'une eau correspond à la présence de bases et de sels d'acides faibles. Dans les eaux naturelles, l'alcalinité résulte le plus généralement à la présence d'hydrogencarbonates (HCO_3^-), carbonates (CO_3^{2-}) et hydroxydes (OH^-).

On distingue comme pour la mesure de l'acidité, deux titres qui sont le titre alcalimétrique ou titre alcalimétrique simple (TA) et le titre alcalimétrique complet (TAC).

Le TA et le TAC étant mesurés successivement sur un même échantillon, les deux méthodes de dosage seront présentées en même temps. Il convient tout d'abord de préciser les conditions et la signification de ces mesures.

Méthode volumétrique de dosage du TA et du TAC

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

1. *Acide chlorhydrique ou sulfurique 0,02 N.*
2. *Solution de phénolphtaléine 0,5 %.*
3. *Solution de vert de bromocrésol 0.25%.*

Mode opératoire

Détermination du TA

Prélever 100 ml d'eau à analyser dans une erlenmeyer. Ajouter 1 à 2 gouttes de solution de phénol phtaléine. Une coloration rose doit alors se développer. Dans le cas contraire le TA est nul, verser ensuite doucement l'acide dans la fiole à l'aide d'une burette, en agitant constamment, et ceci jusqu'à décoloration complète de la solution. Soit V_1 le volume d'acide utilisé pour obtenir le virage.

Détermination du TAC

Utiliser l'échantillon traité précédemment ou le prélèvement primitif s'il n'y a pas eu de coloration. Ajouter 2 gouttes de solution de vert de bromocrésol et titrer de nouveau avec le même acide jusqu'à disparition de la coloration bleu et apparition de la couleur jaune. Soit V_2 le volume d'acide 0,02 N versé depuis le début du dosage.

Expression des résultats

- $0.2V_1$: Exprime le titre alcalimétrique (TA) en milliéquivalents par litre.
- V_1 : Exprime le titre alcalimétrique en degrés français (1° f correspond à 10 mg de carbonate de calcium ou à 0,2 meq/l).
- $0.2V_2$: Exprime le titre alcalimétrique complet (TAC) en milliéquivalents par.
- V_2 : Exprime le titre alcalimétrique complet en degrés français

Annexe 2

Dureté ou titre hydrotimétrique (TH)

La dureté (titre hydrotimétrique) d'une eau est définie comme la quantité d'ions calcium Ca^{2+} (dureté calcique) et magnésium Mg^{2+} (dureté magnésienne) présents dans cette eau.

Principe de la méthode volumétrique de dosage du TH

Les alcalinoterreux présents dans l'eau sont amenés à former un complexe du type chélate par le sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique (EDTA) à pH 10. La disparition des dernières traces d'éléments libres à doser est décelée par le virage d'un indicateur spécifique, le noir ériochrome. En milieu convenablement tamponné pour empêcher la précipitation du magnésium.

Réactifs

1. *Solution de Noir ériochrome (NET) à 0.5%.*
2. *Solution de Bleu Eriochrome (BET) à 0.1%.*
3. *Solution tampon pH=10.*
4. *Solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 2N.*
5. *Solution d'EDTA 0.02N.*

Mode opératoire

Détermination du TH

Introduire 100 mL d'eau à analyser dans une erlenmeyer, ajouter 4 mL de solution tampon et trois gouttes de solution de NET. La solution se colore en rouge foncé ou violet, le pH doit être de entre 9.5 et 10. En maintenant une agitation, verser la solution d'EDTA rapidement au début puis goutte à goutte lorsque la solution commence à virer au bleu.

Vérifier que la coloration ne change plus par l'addition d'une goutte supplémentaire d'EDTA. Noter V : le volume d'EDTA utilisé pour obtenir le virage.

Expression des résultats

- 0.2V : Exprime le titre hydrotimétrique (TH) en milliéquivalents par litre.
- V : Exprime le titre hydrotimétrique (TH) en degrés français.

Détermination de la dureté Calcique (TCa)

Introduire 100 mL d'eau à analyser dans une erlenmeyer, ajouter 3ml de solution de NaOH puis 3 gouttes de Bleu d'Eriochrome. Verser la quantité nécessaire de solution d'EDTA pour obtenir le virage au violet. Noter V : le volume d'EDTA utilisé pour obtenir le virage.

Expression des résultats

- 0.2V : Exprime le titre Calcique (TCa) en milliéquivalents par litre.
- V : Exprime le titre Calcique (TCa) en degrés français.
- 16.03V : Exprime la concentration de Ca^{2+} en mg/l.

Détermination de la dureté Magnésienne (TMg)

La différence entre la dureté totale et la dureté calcique donne directement la dureté magnésienne de l'eau analysée.

Annexe 3

Titration gravimétrique des chlorures par la méthode de Mohr

La méthode de Mohr, aussi appelée méthode argentométrique, est une méthode de détermination des ions chlorures en milieu neutre ou légèrement alcalin qui utilise le nitrate d'argent comme titrant, en présence de chromate de potassium qui joue le rôle d'indicateur.

La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent.

Réactifs

1. Acide nitrique pur.
2. Carbonate de calcium pur.
3. Solution de chromate de potassium à 10 %.
4. Solution de nitrate d'argent 0,1 N.

Mode opératoire

Introduire 100 mL d'eau à analyser une erlenmeyer de 250ml. Ajouter 2 à 3 gouttes d'acide nitrique pur puis une pincée de carbonate de chaux et 3 gouttes de solution de chromate de potassium à 10 %. Verser alors au moyen d'une burette la solution de nitrate d'argent jusqu'à apparition d'une teinte rougeâtre, qui doit persister 1 à 3 minutes. Soit V le nombre de millilitres de nitrate d'argent utilisés.

Expression des résultats

- V : Donne la teneur en chlorures, exprimée en millimol/litre d'eau.
- 35.5V : Donne la teneur en chlorures, exprimée en milligrammes/litre d'eau.

Annexe 4

Titration des Sulfates

Les sulfates SO_4^{2-} sont précipités à l'état de sulfate de baryum en présence de chlorure de baryum (BaCl_2). Les suspensions homogènes sont mesurées au spectromètre à une longueur d'onde 420nm.

Réactifs

1. Solution Stabilisante

- Acide chlorhydrique pur 15 ml.
- Éthanol 50 ml.
- Chlorure de sodium 37.5 g.
- Glycérol 25 ml.
- Eau distillée q.s.p 250 ml.

2. Solution de Chlorure de Baryum

- Chlorure de baryum 30 g.
- Acide chlorhydrique 1 ml.
- Eau distillée q.s.p 100 ml.

3. Solution mère de sulfates 1g/l à partir de Na_2SO_4

- Na_2SO_4 1.479 g.
- Eau distillée q.s.p 100 ml.

Établissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de tubes numérotés, introduire successivement :

Solution mère de sulfates (ml)	0	1	2	3	4	5	6	7
Eau distillée (ml)	100	99	98	97	96	95	94	93
Solution stabilisante (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
Solution de BaCl ₂ (ml)	2	2	2	2	2	2	2	2
Agitation 1 min								
[SO ₄ ²⁻] mg/l	0	10	20	30	40	50	60	70

Lire l'absorbance à 420 nm.

Mode opératoire

Dans un tube, introduire successivement 20 ml d'eau à analyser, puis compléter à 100 ml d'eau distillée. Ajouter 5 ml de la solution stabilisante et 2 ml de chlorure de baryum.

Agiter énergiquement pendant 1 min, et faire les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 420 nm.

Expression des résultats

[SO₄²⁻] mg/l = La concentration obtenu par l'équation de la courbe d'étalonnage *5.

Annexe 5

Dosage des nitrates par spectrophotométrie UV

Principe

Cette méthode peut être utilisée pour les eaux destinées à la consommation humaine contenant une très faible quantité de matières organiques.

La mesure de l'absorbance en UV à 220 nm permet une détermination rapide de la concentration en nitrates d'une eau.

Du fait de l'absorbance des matières organiques dissoutes à 220 nm, mais également à 275nm, une seconde mesure à 275 nm peut être réalisée pour corriger l'absorbance obtenue à 220 nm.

Réactifs*1. Solution étalon de nitrates à 10 mg/l N-NO₃*

- Nitrate de potassium 0.07218 g, préalablement séché à 105°C pendant 24 h.
- Eau distillée q.s.p 1000 ml.

*2. Acide chlorhydrique à 1 mol/l.***Établissement de la courbe d'étalonnage**

À partir d'une solution étalon à 10 mg/l de N-NO₃, préparer une gamme étalon dans des fioles jaugées de 50 ml comme indiqué sur le tableau suivant :

Solution étalon (ml)	1	2	4	7	10	20	25	35
Eau distillée (ml)	49	48	46	43	40	30	25	15
Concentration d'azote N-NO ₃ (mg/l)	0.2	0.4	0.8	1.4	2	4	5	7

Lire l'absorbance à 220 nm, en utilisant de l'eau distillée pour régler le zéro d'absorbance et en utilisant des cuves en quartz.

Mode opératoire

Prélever une prise d'essai de 50 ml de l'eau à analyser.

Filtrer si nécessaire pour éliminer le trouble du aux matières en suspension.

Ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique à 1 mol/l et mélanger fortement.

Lire l'absorbance à 220 nm dans les mêmes conditions que pour la gamme étalon.

Expression des résultats

Déduire, la courbe d'étalonnage et de l'absorbance de l'échantillon, la concentration de l'azote des nitrates N-NO₃ exprimée en mg/l.

Il est possible déterminer la concentration des nitrates (NO₃⁻) par l'équation suivante :

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{N-NO}_3] * \frac{62}{14}$$

62 : la masse molaire de (NO₃⁻) en g/mol.

14 : la masse molaire de l'azote en g/mol.

Annexe 6

Dosage de sodium et du potassium par spectrométrie de flamme

La méthode de dosage du sodium et du potassium par spectrométrie d'émission de flamme est souvent suffisante pour les eaux naturelles. Cette méthode permet de doser les alcalins (Na, K, Li) et les alcalinoterreux (Ca, BA, Mg, Sr). Effectuer le dosage le plus rapidement possible après le prélèvement.

Principe

Lorsqu'une solution est pulvérisée dans une flamme, l'eau ou le solvant s'évapore ; les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou de radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme ; leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'une radiation de fréquence caractéristique de l'élément mis en solution et dont l'intensité est fonction de sa concentration.

Réactifs

1. *Acide nitrique.*
2. *Solution étalon de sodium à 1 g/l.*
3. *Solution étalon de potassium à 1 g/l.*

Établissement de la courbe d'étalonnage

Préparer à partir de chacune des solutions étalons quatre dilutions couvrant la gamme des concentrations souhaitées.

Mode opératoire

Effectuer les lectures au spectromètre de flamme à la longueur d'onde de 589 nm pour le sodium et 766,5 nm pour le potassium. Régler le zéro de l'appareil avec de l'eau déionisée. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

Expression des résultats

Les concentrations de sodium et de potassium obtenu directement par l'équation de la courbe d'étalonnage.

Annexe 7**Résultats des analyses physico-chimique des eaux à étudiée**

°N	Localisation de forage	t (°C)	pH	CE (mS/cm)	TH (°F)	TCa (°F)	TMg (°F)
1	Univ CUB (Batna centre ville)	20	7.3	1.44	57.00	40	17
2	Ain Djasser (Ain omdjra)	23.4	7.16	1.27	46.00	26	20
3	Merouana (ville)	16.4	7.3	0.67	44.00	24	20
4	Elhassi Tamahrit	18	7.3	0.8	43.00	23	20
5	Oulad Sallam	17.5	7.3	0.86	44.00	26	18
6	Laksar Bellezma	16.3	7.24	0.853	54.00	29.5	24.5
7	Zana wlad sbaa	18.4	7.52	0.537	35.00	20	15
8	Ali n'meur	18.2	7.3	0.577	37.00	21	16
9	Guigba	18.7	7.24	0.63	40.00	22	18
10	Ras Elaioun	21.5	7.21	0.846	44.00	28	16
11	W si Slimane(tabagart)	19.3	7.3	0.553	34.00	25	9
12	Kouchbi sours	29.6	7.13	0.74	34.00	21	13
13	Wad Elma	17.7	7.25	0.628	42.00	23	19
14	Lemsene	20.2	7.24	0.776	42.00	25	17
15	Taxlente sours	17.7	7.29	0.53	36.00	24	12
16	Tinibaouine (sours)	16.2	7.31	0.51	33.50	25.5	8
17	N'gaous	21.5	7.2	0.56	35.00	27	8
18	Sefiane (gargour)	22.7	7.25	0.542	33.00	25	8
19	Sefiane (ville)	22.5	7.7	0.685	20.00	11.5	8.5
20	Ras elma (Ain touta)	19.5	7.23	0.78	44.00	28	16
21	Tilatou (cimentrie)	30.8	7.22	0.882	42.00	25	17
22	Tilatou	34.1	7.21	0.932	44.00	26	18
23	Seggana	24.1	7.32	1.08	44.00	30	14
24	Boumagueur	27.3	7.18	1	46.00	32.5	13.5
25	Oulad mennad	18.2	7.4	0.86	38.00	20	18
26	Seriana (forage Taga)	18.6	7.31	0.613	36.00	22	14

27	Ain yagout (f thaouit)	17.3	7.55	0.608	30.00	18.5	11.5
28	Ain yagout (f Draa boultif)	25.8	7.28	2.95	58.00	31	27
29	Ain yagout (f Dahr azem)	24.8	7.25	3.1	77.00	32	45
30	Boumia (f Ain Eroumane)	16.8	7.11	1.45	55.00	33	22
31	Chemoura (f Aberkane)	21	6.66	5.00	112.0	72	40
32	chemoura (f Gassese)	28	6.9	3.2	87.00	50	37
33	Ain djasser(f Tbalgha)	19.3	7.38	1.425	50.00	23	27
34	Zana elbida (forage 2)	20.2	7.31	1.49	47.50	24.5	23
35	Lazrou (forage 2)	21.6	7.46	3	50.00	27	23
36	Djarma	18.8	7.11	1.78	79.00	45	34
37	Fesdis	24.1	7.11	1.53	60.00	34	26
38	Barika (f Ehmaiss)	26.5	7.39	1.55	73.00	33	40
39	M'doukal	23.6	7.2	3.25	107.0	60	47
40	Bitam	21	7.5	0.92	39.00	19	20
41	Eldjezzar	22	7.6	1.56	56.00	21	35
42	Zana elbida	23	7.32	0.95	38.50	20	18.5
43	Ain skhoun (f1)	12	7.18	1.75	70.00	40	30
44	Gadaine	17	7.3	4.3	78.00	34	44
45	Mosquée 1er Novembre	19.3	7.3	1.74	67.60	48	19.6

°N	Localisation de forage	HCO ₃ ⁻ ppm	Ca ²⁺ ppm	Mg ²⁺ ppm	Na ⁺ ppm	K ⁺ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	Cl ⁻ ppm	NO ₃ ⁻ ppm
1	Univ CUB (Batna centre ville)	366	160	41	85	0.7	288	256	1
2	Ain Djasser (Ain omdjra)	348	104	49	129	3	117	259	4.5
3	Merouana (ville)	366	96	49	21	2	76	45	24
4	Elhassi Tamahrit	354	92	49	28	2.5	71	78	15
5	Oulad Sallam	354	104	44	50	2.4	79	113	8.5
6	Laksar Bellezma	372	118	60	36	2	80	92	54
7	Zana wlad sbaa	378	80	37	14	1	15	39	6.5
8	Ali n'meur	390	84	39	11	2	39	35	7

9	Guigba	390	88	44	17	3	74	43	2.5
10	Ras Elaïoun	323	112	39	47	3	119	113	23.5
11	W si Slimane(tabagart)	366	100	22	13	1	25	35	9
12	Kouchbi sours	342	84	32	39	3	79	43	3.7
13	Wad Elma	439	92	46	10	3	51	35	0.00
14	Lemsene	360	100	41	43	3	100	78	21
15	Taxlente sours	409	96	29	7	1	9.5	21	4
16	Tinibaouine (sours)	372	102	20	7.5	1	13	25	7.6
17	N'gaous	366	108	20	13	1.4	26	35	8.7
18	Sefiane (gargour)	366	100	20	12	1	25	35	8
19	Sefiane (ville)	403	46	21	99	3.8	59	57	0.00
20	Ras elma (Ain touta)	342	112	39	44	1.5	126	78	20.5
21	Tilatou (cimentrie)	317	100	41	77	4	228	92	2
22	Tilatou	317	104	44	80	4	244	92	2
23	Seggana	305	120	34	110	3	326	113	7
24	Boumagueur	305	130	33	92	8.6	360	71	6
25	Oulad mennad	360	80	44	84	2.6	97	135	6
26	Seriana (forage Taga)	378	88	34	31	1.4	29	50	6
27	Ain yagout (f thaouit)	256	74	28	50	1.4	66	85	11.6
28	Ain yagout (f Draa boulitif)	317	124	66	375	7.4	293	617	15.5
29	Ain yagout (f Dahr azem)	342	128	110	369	0.8	438	617	22.5
30	Boumia (f Ain Eroumane)	427	132	54	98	2.6	55	241	2.5
31	Chemoura (f Aberkane)	561	289	97	700	21	263	1312	20.3
32	chemoura (f Gassese)	378	200	90	349	13	587	521	33.5
33	Ain djasser(f Tbalgha)	329	92	66	182	4	189	298	7
34	Zana elbida (forage 2)	336	98	56	202	4	229	298	10
35	Lazrou (forage 2)	317	108	56	424	5.5	360	617	7.7
36	Djarma	329	180	83	170	7.5	334	326	53.6
37	Fesdis	378	136	63	184	7	317	248	18
38	Barika (f Ehmaïss)	323	132	97	155	5.5	551	206	2.7
39	M'doukal	262	241	114	349	13	1004	454	7
40	Bitam	305	76	49	104	3.3	299	60	7

41	Eldjezzar	293	84	85	195	3.8	360	284	14
42	Zana elbida	366	80	45	85	2.3	92	128	4
43	Ain skhoun (f1)	384	160	73	185	7.6	323	326	12
44	Gadaine	366	136	107	695	7	642	886	3
45	Mosquée 1er Novembre	337	192	47	174	0.7	227	241	1

Annexe 8

Résultats de calcul des indices de saturation

°N	Localisation de forage	CCPP	β Sursaturation	LSI	RSI	L&SI	PSI	S&DSI
1	Univ CUB (Batna centre ville)	45.00	2.66	0.43	6.45	2.19	5.58	0.14
2	Ain Djasser (Ain omdjra)	15.00	1.42	0.15	6.86	1.71	5.88	-0.15
3	Merouana (ville)	21.00	1.66	0.22	6.86	0.47	5.99	-0.02
4	Elhassi Tamahrit	19.00	1.62	0.21	6.88	0.63	6.03	-0.04
5	Oulad Sallam	23.00	1.76	0.25	6.81	0.83	5.96	0.00
6	Laksar Bellezma	25.00	1.70	0.23	6.77	0.70	5.83	-0.01
7	Zana wlad sbaa	34.00	2.71	0.43	6.65	0.23	5.98	0.19
8	Ali n'meur	23.00	1.72	0.24	6.83	0.28	5.91	-0.01
9	Guigba	20.00	1.55	0.19	6.86	0.43	5.88	-0.06
10	Ras Elaioun	19.00	1.59	0.20	6.80	1.07	5.92	-0.08
11	W si Slimane(tabagart)	30.00	2.04	0.31	6.68	0.25	5.81	0.06
12	Kouchbi sours	16.00	1.46	0.17	6.80	0.51	5.80	-0.15
13	Wad Elma	30.00	1.81	0.26	6.73	0.29	5.70	0.01
14	Lemsene	22.00	1.66	0.22	6.80	0.72	5.88	-0.05
15	Taxlente sours	33.00	2.02	0.31	6.68	0.12	5.73	0.07
16	Tinibaouine (sours)	30.00	1.97	0.30	6.72	0.16	5.85	0.07

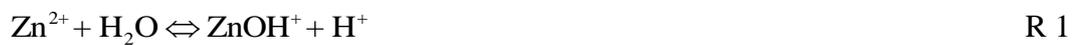
17	N'gaous	29.00	1.87	0.27	6.65	0.26	5.68	0.00
18	Sefiane (gargour)	31.00	2.04	0.31	6.63	0.25	5.71	0.03
19	Sefiane (ville)	26.00	2.86	0.46	6.78	0.43	6.25	0.18
20	Ras elma (Ain touta)	22.00	1.66	0.22	6.79	0.86	5.89	-0.05
21	Tilatou (cimentrie)	23.00	1.86	0.27	6.68	1.41	5.82	-0.06
22	Tilatou	28.00	2.07	0.32	6.58	1.47	5.71	-0.02
23	Seggana	26.00	2.09	0.32	6.68	1.99	5.94	0.01
24	Boumagueur	24.00	1.81	0.26	6.66	1.89	5.79	-0.07
25	Oulad mennad	20.00	1.77	0.25	6.90	0.98	6.14	-0.01
26	Seriana (forage Taga)	25.00	1.81	0.26	6.79	0.32	5.91	0.01
27	Ain yagout (f thaouit)	12.00	1.73	0.24	7.07	0.89	6.67	0.00
28	Ain yagout (f Draa boulif)	22.00	1.83	0.26	6.75	4.50	5.95	-0.08
29	Ain yagout (f Dahr Azem)	22.00	1.74	0.24	6.77	4.72	5.89	-0.11
30	Boumia (f Ain Eroumane)	28.00	1.58	0.20	6.71	1.13	5.55	-0.06
31	Chemoura (f Aberkane)	29.00	1.27	0.10	6.45	4.61	4.67	-0.25
32	chemoura (f Gassese)	24.00	1.44	0.16	6.58	4.34	5.29	-0.21
33	Ain djasser(f Tbalgha)	17.00	1.64	0.22	6.95	2.27	6.22	-0.07
34	Zana elbida (forage 2)	16.00	1.54	0.19	6.93	2.39	6.12	-0.10
35	Lazrou (forage 2)	22.00	2.10	0.32	6.81	4.76	6.19	0.00
36	Djarma	21.00	1.53	0.19	6.74	2.98	5.74	-0.11
37	Fesdis	27.00	1.66	0.22	6.67	2.19	5.59	-0.10
38	Barika (f Ehmaiss)	34.00	2.67	0.43	6.53	3.24	5.83	0.09
39	M'doukal	24.00	1.95	0.29	6.62	7.81	5.86	-0.07
40	Bitam	17.00	1.87	0.27	6.95	1.58	6.40	-0.01
41	Eldjezzar	19.00	2.29	0.36	6.87	3.21	6.44	0.05

42	Zana elbida	21.00	1.76	0.25	6.83	0.91	5.98	-0.05
43	Ain skhoun (f1)	22.00	1.50	0.18	6.82	2.52	5.80	-0.05
44	Gadaine	19.00	1.55	0.19	6.91	6.37	6.04	-0.12
45	Mosquée 1 ^{er} Novembre	45.00	2.80	0.45	6.40	2.08	5.59	0.16

Annexe 9

Signification thermodynamique

Calcul des fractions (répartition des espèces) de Zn^{2+} en milieu carbonate.



$$K_1 = \frac{[ZnOH^+][H^+]}{[Zn^{2+}]} \quad Eq 1$$



$$K_2 = \frac{[Zn(OH)_{2(aq)}^{\circ}][H^+]^2}{[Zn^{2+}]} \quad Eq 2$$



$$K_3 = \frac{[Zn(OH)_3^-][H^+]^3}{[Zn^{2+}]} \quad Eq 3$$



$$K_4 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}][H^+]^4}{[Zn^{2+}]} \quad Eq 4$$



$$K_5 = \frac{[\text{ZnHCO}_3^+]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HCO}_3^-]} \quad \text{Eq 5}$$



$$K_6 = \frac{[\text{ZnCO}_3^{\circ}_{3(aq)}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} \quad \text{Eq 6}$$



$$K_7 = \frac{[\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^2} \quad \text{Eq 7}$$



$$K_s = [\text{Zn}^{2+}]_L [\text{CO}_3^{2-}]_L \quad \text{Eq 8}$$

Les réactions de dissociation de l'acide carbonique sont



$$K_{a_1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{Eq 9}$$



$$K_{a_2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \text{Eq 10}$$

À partir de la conservation de la matière des espèces carbonatées on peut écrire :

$$[\text{CO}_3^{2-}]_T = [\text{CO}_3^{2-}]_L + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad \text{Eq 11}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{L}} \underbrace{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{\text{Ka}_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{Ka}_1 \text{Ka}_2} \right)}_{\alpha_{\text{H}}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{L}} \alpha_{\text{H}} \quad \text{Eq 12}$$

Alors l'équation (Eq 12) devient : $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{L}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}}{\alpha_{\text{H}}}$ Eq 13

D'après l'équation (Eq 8) donne : $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} = \frac{\text{Ks}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{L}}}$ Eq 14

La combinaison des équations (Eq13 et Eq14) donne :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} = \frac{\text{Ks} \alpha_{\text{H}}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}} \quad \text{Eq 15}$$

Le bilan de conservation des espèces du zinc est le suivant :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{T}} = \left(\begin{aligned} & [\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}^{\circ}] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \\ & + [\text{ZnHCO}_3^+] + [\text{Zn}(\text{CO}_3)_{(\text{aq})}^{\circ}] + [\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}] \end{aligned} \right) \quad \text{Eq16}$$

On exprime les différentes espèces du zinc en fonction de Zn^{2+} et H^+ à partir des équations de (Eq 1 à 7) et on les remplace dans le bilan de masse dans l'équation (Eq 16) on obtient :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{T}} = \left(\begin{aligned} & [\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} + \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} \text{K}_1}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} \text{K}_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} \text{K}_3}{[\text{H}^+]^3} + \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} \text{K}_4}{[\text{H}^+]^4} \\ & + [\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} [\text{HCO}_3^-] \text{K}_5 + [\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} [\text{CO}_3^{2-}] \text{K}_6 + [\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} [\text{CO}_3^{2-}]^2 \text{K}_7 \end{aligned} \right) \quad \text{Eq 17}$$

On remplace l'équation (Eq 10) dans l'équation (Eq 17) on obtient :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{T}} = \left(\begin{aligned} & [\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} + \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} \text{K}_1}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} \text{K}_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} \text{K}_3}{[\text{H}^+]^3} + \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} \text{K}_4}{[\text{H}^+]^4} \\ & + \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+] \text{K}_5}{\text{Ka}_2} + [\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} [\text{CO}_3^{2-}] \text{K}_6 + [\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} [\text{CO}_3^{2-}]^2 \text{K}_7 \end{aligned} \right)$$

Eq18

L'équation (Eq 18) peut être écrite sous la forme :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} \left(\underbrace{\left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_3}{[\text{H}^+]^3} + \frac{K_4}{[\text{H}^+]^4} \right)}_{\alpha_{\text{ZnOH}}} + \underbrace{\left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{L}} [\text{H}^+] K_5}{K_{\text{a}_2}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{L}} K_6 + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{L}}^2 K_7 \right)}_{\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}} \right) \quad \text{Eq 19}$$

On remplace l'équation Eq 13 dans l'équation Eq19 on obtient :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} \left(\underbrace{\left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_3}{[\text{H}^+]^3} + \frac{K_4}{[\text{H}^+]^4} \right)}_{\alpha_{\text{ZnOH}}} + \underbrace{\left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}} [\text{H}^+] K_5}{\alpha_{\text{H}} K_{\text{a}_2}} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}} K_6}{\alpha_{\text{H}}} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}^2 K_7}{\alpha_{\text{H}}^2} \right)}_{\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}} \right) \quad \text{Eq 20}$$

L'équation (Eq 20) peut être écrite sous la forme :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} (\alpha_{\text{ZnOH}} + \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}) \quad \text{Eq 21}$$

On remplace l'équation (Eq 15) dans l'équation (Eq 21) on obtient :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{T}} = \frac{K_{\text{s}} \alpha_{\text{H}}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}} (\alpha_{\text{ZnOH}} + \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}) \quad \text{Eq 22}$$

Les fractions (pourcentages) des espèces de Zn^{2+} présentes en solution sont déterminées à partir des équations suivantes :

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}} \% = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{L}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{T}}} 100 \quad \text{Eq 23}$$

$$\left[\text{ZnOH}^+ \right] \% = \frac{\left[\text{ZnOH}^+ \right]}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}}} 100 = \frac{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{L}} 10^{\text{pH}-\text{p}K_1}}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}}} 100 \quad \text{Eq 24}$$

$$\left[\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}^{\circ} \right] \% = \frac{\left[\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}^{\circ} \right]}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}}} 100 = \frac{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{L}} 10^{2\text{pH}-\text{p}K_2}}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}}} 100 \quad \text{Eq 25}$$

$$\left[\text{Zn}(\text{OH})_3^- \right] \% = \frac{\left[\text{Zn}(\text{OH})_3^- \right]}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}}} 100 = \frac{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{L}} 10^{3\text{pH}-\text{p}K_3}}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}}} 100 \quad \text{Eq 26}$$

$$\left[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \right] \% = \frac{\left[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \right]}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}}} 100 = \frac{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{L}} 10^{4\text{pH}-\text{p}K_4}}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}}} 100 \quad \text{Eq 27}$$

$$\left[\text{ZnHCO}_3^+ \right] \% = \frac{\left[\text{ZnHCO}_3^+ \right]}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}}} 100 = \frac{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{L}} \left[\text{CO}_3^{2-} \right]_{\text{T}} 10^{\text{p}K_{a_2}-\text{p}K_5-\text{pH}}}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}} \alpha_{\text{H}}} 100 \quad \text{Eq 28}$$

$$\left[\text{ZnCO}_{3(\text{aq})}^{\circ} \right] \% = \frac{\left[\text{ZnCO}_{3(\text{aq})}^{\circ} \right]}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}}} 100 = \frac{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{L}} \left[\text{CO}_3^{2-} \right]_{\text{T}} 10^{-\text{p}K_6}}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}} \alpha_{\text{H}}} 100 \quad \text{Eq 29}$$

$$\left[\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-} \right] \% = \frac{\left[\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-} \right]}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}}} 100 = \frac{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{L}} \left[\text{CO}_3^{2-} \right]_{\text{T}}^2 10^{-\text{p}K_7}}{\left[\text{Zn}^{2+} \right]_{\text{T}} \alpha_{\text{H}}^2} 100 \quad \text{Eq 30}$$

Résumé

Cette thèse de Doctorat porte sur la chimie de l'eau ; elle s'est plus spécifiquement intéressée à l'analyse et à l'évaluation de la qualité chimique et physico-chimique des eaux souterraines de la région de Batna (Algérie). Ces eaux, destinées à l'alimentation en eau potable, ont été prélevées des forages de l'Algérienne Des Eaux (ADE). Deux grands volets ont donc été étudiés :

- Une analyse systématique de 11 paramètres sur 45 forages dans un rayon de 100 km. Cela constitue une banque de données fiables, très précieuse pour exploiter le réseau, assurer une eau de qualité,... Elles ont permis le tracé d'une carte préliminaire de la qualité de l'eau et l'évaluation de sa qualité chimique illustrée par ces exemples concrets :
 - Des eaux saumâtres au Nord – Est (Gadaine, Ain Yagout, Chemoura) et au Sud – Ouest (M'doukal) de Batna. Ces données pourraient être très utiles pour des projets d'études de la corrosion, du dessalement, de l'irrigation...
 - Des eaux à taux de nitrates élevés nécessitant une prospection de leur origine, des moyens de traitement et de leur impact sanitaire
 - Des eaux à caractère entartrant pour la majorité des forages. Cette propriété est fortement liée à l'équilibre calco-carbonique dont l'impact technico-économique (bouchage du réseau, corrosion, détérioration des infrastructures énergétiques...) est immense et bien connu justifiant l'orientation du reste de la thèse vers une étude approfondie des dépôts de calcaire.
- Une étude approfondie des dépôts de calcaire et de leur inhibition caractérisée par :
 - Une étude systématique du caractère entartrant ou agressif des eaux de différents forages. L'application des méthodes d'évaluation (LPL, Langelier, Ryznar...) a permis d'en définir le caractère.
 - Une recherche sur l'influence des paramètres et leurs mécanismes à travers les méthodes modernes chimiques et électrochimiques de l'entartrage accéléré.
 - Une étude spécifique sur l'action inhibitrice des cations bivalents ; une nouvelle théorie sur l'action de Zn^{2+} est proposée.

Abstract

This doctoral thesis deals with water chemistry; it focuses more specifically on the analysis and evaluation of chemical and physico-chemical quality of groundwater in the region of Batna (Algeria). The drinking water supply samples were taken from the Algerian water company (ADE) boreholes. Two main aspects have been studied:

- A systematic analysis of 11 parameters for 45 boreholes within 100 km radius. This constitutes a reliable database, which is very valuable for exploiting the water supply network, ensuring the water quality,...etc. it allowed the drawing of a preliminary water quality map and the evaluation of its chemical quality illustrated by these concrete examples :
 - From brackish water samples in the north - east (Gadaine, Ain Yagout, Chemoura) and in the south - west (M'doukal) of Batna. These data could be useful for corrosion studies, desalination and irrigation projects...
 - Water with high nitrate levels requires origin prospecting, treatment means and their health impact.
 - Scaling water for most boreholes. This property is strongly linked to the calco-carbonic equilibrium, that its technical and economic impact (network clogging, corrosion, energy infrastructure decay, etc.) is huge and well-known, justifying the orientation of the rest of the thesis towards a deep study of scaling.
- An in-depth study of scaling and its inhibition characterized by:
 - A systematic study of the scaling or aggressive nature of the water from different boreholes. The application of the evaluation universal methods (LPL, Langelier, Ryznar, etc.) allows the identification of this character.
 - Research on the influence of parameters and their mechanisms through accelerated-scaling chemical and electrochemical methods.
 - A specific study on the bivalent-cation inhibitive properties; A new theory on the Zn^{2+} behavior is proposed.

الملخص

تركز هذه الأطروحة على كيمياء الماء. حيث تهتم تحديدا بتحليل وتقييم الجودة الكيميائية والفيزيوكيميائية للمياه الجوفية في منطقة باتنة (الجزائر). اخذت عينات من ابار الجزائرية للمياه (ADE) الخاصة بالمياه الصالحة للشرب.

وقد تمت دراسة جانبيين رئيسيين:

➤ إجراء تحليل منهجي ل 45 بئرا. وهذا يشكل قاعدة بيانات موثوقة، لتشغيل الشبكة، وضمان

نوعية المياه ... فقد سمح برسم خريطة لنوعية المياه وتقييم جودتها الكيميائية:

● مياه مالحة في الشمال-الشرقي (قداين، عين ياقوت، الشمرة) والجنوب-غربي لمدينة باتنة (أمدوكال). يمكن أن تكون هذه البيانات مفيدة جدا للمشاريع البحثية (التآكل، وتحلية المياه، والري ...).

● مياه ذات مستويات عالية من النترات تتطلب استكشاف عن أصلهم، وتجهيز وسائل العلاج، ودراسة تأثيرها الصحي.

● مياه ذات طبيعة كلسية بالنسبة لغالبية الابار. هذه الخاصية ترتبط بقوة بالتوازن الكالكوكاربوني واثاره الاقتصادية الضخمة والمعروفة (انسداد الشبكة، التآكل، وتدهور البنية التحتية ...) مما يبرر توجيه بقية الأطروحة نحو دراسة عميقة لترسيب الكلس.

➤ دراسة معمقة على ترسب الكلس وتثبيطه تتميز بما يلي:

● دراسة منهجية على طبيعة مياه (كلسية، غير كلسية) مختلف الآبار . بتطبيق أساليب التقييم (LPL، Langelier، Ryznar ...) التي تسمح بتحديد هذه الطبيعة.

● بحث حول آليات تثبيط ترسب الكلس من خلال الطرق الكيميائية والكهروكيميائية الحديثة.

● دراسة محددة بنأثير الكاتيونات ثنائية التكافؤ. واقتراح نظرية جديدة حول آلية التثبيط بالايونات Zn^{2+} .