

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'Hamed Bouguerrra-Boumerdes

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire

Pour l'obtention de : *Magister*
Option: *Chimie Appliquée*
Présenté par: *HANAFI Yamina*

Thème

*CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE L'ENTARTRAGE ET
INHIBITION PAR L'ACIDE HYDROXYPROPYLENEDIPHOSPHONIQUE:
CAS DE LA POMPE A VIDE DE LA PAPETERIE DE BABA-ALI.*

Mémoire soutenu le: 19 Octobre 2005 devant le jury composé de:

M. M.NABIEV	Pr à l'Université de Boumerdes	Président
Mme F.Y.LAAOUAD	M.C à l'Université de Boumerdes	Examineur
M. N.DJELALI	M.C à l'Université de Boumerdes	Examineur
M. M.CHIBANE	M.C à l'Université de Béjaia	Examineur
M. H.KHIREDDINE	M.C à l'Université de Béjaia	Encadreur
M. M.BOUROUNA	M.C à l'Université de Béjaia	Co-encadreur

SOMMAIRE

Liste des figures	i
Liste des tableaux	iii
Liste des abréviations et symboles	iv
Introduction Générale	1
Partie Théorique	4
Chapitre 1 : L'eau et le phénomène d'entartrage	4
1-1-Introduction	4
1-2-Fonctionnement de la pompe à vide	5
1-3-Causes, conséquences et remèdes de l'entartrage	6
1-3-1-Les causes	6
1-3-1-1-Les facteurs d'ordre thermodynamique	6
1-3-1-2-Les facteurs d'ordre cinétique	7
1-3-2-Les problèmes engendrés par l'entartrage	8
1-3-2-1-Hydrauliques	8
1-3-2-2-Thermiques	8
1-3-2-3-Mécaniques	8
1-3-3-Les remèdes de l'entartrage	9
1-3-3-1-Traitements chimiques en amont du circuit à protéger	9
1-3-3-2-Traitements physiques	10
1-3-3-3-Traitement chimique interne	11
1-4-L'équilibre calco-carbonique	11
1-4-1-Equilibre prédominant	11
1-4-2-Approche thermodynamique	12
1-4-3-Evolution cinétique du système calco-carbonique	14
1-4-3-1-La germination	16
1-4-3-2-La croissance cristalline	17
1-5-Les dépôts entartrants	17
1-5-1-Les carbonates	18

1-5-1-1-La calcite	18
1-5-1-2-L'aragonite	19
1-5-1-3-La vatérite	19
1-5-1-4-Influence des compagnons de cristallisation	19
1-5-2-Les hydroxydes	20
1-5-3-Les sulfates	20
Chapitre 2 : Méthodes de caractérisation du dépôt calco-carbonique	21
2-1-Introduction	21
2-2-Méthode d'entartrage accéléré	22
2-2-1-Description de la méthode	23
2-2-2-Morphologie des courbes chronoampérométriques	24
2-2-3-Analyse des paramètres influant sur le dépôt calco-carbonique	26
2-2-3-1-Influence de la nature du matériau	26
2-2-3-2-Etat de surface du métal	27
2-2-3-3-Potentiel imposé au métal	27
2-2-3-4-Influence de l'agitation	28
2-2-3-5-Influence de la température	29
2-3-Impédance électrochimique	31
2-4-Analyse de surface	35
2-4-1-Microscopie électronique à balayage	35
2-4-2-Analyse par énergie dispersive aux rayons-X	35
Chapitre 3 : Conditionnement par les tartrifuges	36
3-1-Introduction	36
3-2-Classification des différentes familles de tartrifuges	36
3-2-1-Les phosphates condensés	36
3-2-2-Les organophosphonates	37
3-2-3-Les polyélectrolytes	38
3-2-4-Travaux antérieurs	40

3-3-Mécanisme d'action contre le tartre	42
3-3-1-Inhibition de la germination	42
3-3-2-Inhibition de la croissance	43
3-3-3-Mécanisme d'action des phosphonates	43
3-4-Impact environnemental des phosphonates	45
Partie expérimentale	47
Chapitre 4 : La caractérisation de l'eau et du dépôt	47
4-1-Introduction	47
4-2-Caractérisation de l'eau	47
4-2-1-Paramètre étudiés	47
4-2-1-1-pH	47
4-2-1-2-La conductivité	47
4-2-1-3-La dureté	47
4-2-1-4-L'alcalinité	48
4-2-1-5-Dosage des chlorures	49
4-2-1-6-Dosage du sodium et du potassium	49
4-2-1-7-Dosage du fer et du manganèse	50
4-2-1-8-Dosage des sulfates	50
4-2-1-9-Dosage de la silice	51
4-2-1-10-Dosage des nitrates	51
4-2-1-11-Dosage de l'oxygène dissous	51
4-2-1-12-Dosage de l'anhydride carbonique	51
4-2-2-Résultats et discussion	52
4-2-2-1-Analyse physico-chimique de l'eau	52
4-2-2-2-Calcul de la pression partielle de CO ₂ d'équilibre et de la sursaturation β	54
4-3-Caractérisation du dépôt	55
4-3-1-Analyse chimique du dépôt	56
4-3-2-Examen par microscopie électronique à balayage	56
4-3-3-Analyse du dépôt par l'énergie dispersive aux rayons-X	57
4-3-4-Estimation de la quantité de tartre déposée	58
4-4-Conclusion	59

Chapitre 5: Synthèse de l'inhibiteur **60**

5-1-Introduction	60
5-2-Méthodes de synthèse des organophosphorés	61
5-3-Synthèse des acides hydroxyalkylènediphosphoniques	61
5-3-1-Réactifs	62
5-3-2-Procédure	62
5-3-3-Caractérisation de l'acide hydroxypropylènediphosphonique	65
5-3-3-1-pH- métrie	65
5-3-3-2-Spectrophotométrie infrarouge	67
5-3-3-2-Spectrophotométrie UV-Visible	68
5-3-3-3-Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire	70
5-4-Conclusion	71

Chapitre 6: Etude de l'inhibition du pouvoir incrustant de l'eau **72**

6-1-Introduction	72
6-2-Dispositif expérimental	72
6-2-1-Les électrodes utilisées	72
6-2-1-1-Electrode de travail	72
6-2-1-2-Electrode de référence	73
6-2-1-3-Electrode auxiliaire	73
6-2-2-Les appareils	73
6-3-Etude des dépôts de carbonate de calcium sans ajout de l'inhibiteur	74
6-3-1-Recherche du potentiel optimal d'entartrage	74
6-3-2-Courbe intensité-potentiel $I = f(E)$	74
6-3-3-Caractérisation des dépôts calco-carboniques par chronoampérométrie	78
6-3-3-1-Influence du potentiel sur la déposition calcaire	79
6-3-3-2-Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la déposition calcaire	81
6-3-3-3-Influence de la température sur la déposition calcaire	83
6-3-4-Caractérisation des dépôts calco-carbonique par impédance complexe	85
6-3-4-1-Influence du potentiel appliqué sur la compacité des dépôts de tartre	86
6-3-4-2-Influence de la vitesse de rotation sur la compacité des dépôts de tartre	91

6-3-4-3-Influence de la température sur la compacité des dépôts de tartre	92
6-3-5-Caractérisation des dépôts calco-carboniques par MEB et EDAX	95
6-4-L'inhibition chimique de l'entartrage	97
6-4-1-Détermination de la concentration efficace de l'inhibiteur par chronoampérométrie	98
6-4-2-Mise en évidence de l'effet tartrifuge de l'AHPD par impédancemétrie	101
6-4-3-Observation par MEB et analyse par EDAX	104
6-4-4-Etude comparative entre l'inhibiteur synthétisé et un inhibiteur commercial	108
6-5-Conclusion	112
Conclusion Générale	114
Perspectives	115
Références bibliographiques	116

Liste des figures	Page
1-1: Représentation schématique de la pompe à vide	05
1-2 : La répartition des formes de CO ₂ dans l'eau	12
1-3 : Représentation schématique des échanges de matière aux interfaces et des réactions en phase liquide.	15
2-1: Courbe type d'entartrage accéléré	24
2-2 : Circuit équivalent à une cellule électrochimique	33
2-3 : Représentation de l'impédance faradique	34
2-4 : Diagramme d'impédance électrochimique	34
3-1: Représentation schématique de la complexation d'un ion Ca ²⁺ appartenant à un site actif de croissance par une molécule de HEDP	44
4-1 : Examen par MEB d'un dépôt de tartre recueilli dans le rotor de la pompe à vide	57
4-2 : La microanalyse d'un dépôt de tartre recueilli dans le rotor de la pompe à vide	57
5-1 : Schéma du dispositif expérimental	63
5-2 : Courbe de titrage pH-métrique de l'acide hydroxypropylènediphosphonique	66
5-3 : Spectre infrarouge de l'acide hydroxypropylènediphosphonique synthétisé	67
5-4 : Spectre d'absorption UV-Visible de l'acide l'AHPD synthétisé	69
5-5 : Spectre RMN du ¹³ C de l'acide l'AHPD synthétisé	70
6-1 : Schéma du dispositif potentiostatique	74
6-2 : Potentiel libre du métal dans l'eau de forage de Baba-Ali	75
6-3 : Voltampérogramme de l'eau de Baba-Ali 1) Avec barbotage d'azote , 2) Sans barbotage d'azote	75
6-4 : Voltampérogrammes de l'eau de Baba-Ali à différentes vitesses de rotation de l'électrode	77
6-5 : Vérification de la loi de Leuvich aux potentiels : -1,2 V/ECS, -1,3 V/ECS, -1,35 V/ECS, -1,4 V/ECS	78
6-6 : Influence du potentiel appliqué sur la déposition calcaire	80
6-7: Variation de la concentration du traceur en fonction de la cordonnée axiale	81
6-8 : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la déposition calcaire	82

6-9 : Influence de la température sur la déposition calcaire	84
6-10 : Circuit électrique équivalent utilisé dans la simulation des diagrammes d'impédance	86
6-11 : Influence du potentiel appliqué sur la compacité de dépôts de tartre	87
6-12 : Influence de la vitesse de rotation sur la compacité des dépôts de tartre	91
6-13 : Influence de la température sur la compacité des dépôts de tartre	93
6-14 : Photographies au MEB des dépôts de tartre générés par la méthode d'entartrage accéléré à : 1) 28°C , 2) 38°C , 3) 48°C , 4) 58°C.	96
6-15 : Analyse par EDAX de toute la couche de tartre, formée à la surface de l'électrode, obtenue avec l'eau brute de Baba-ALi	97
6-16 : Analyse par EDAX d'un cristal de CaCO_3 obtenu avec l'eau brute de Baba-Ali	97
6-17 : Courbes chronoampérométriques pour l'eau de Baba-Ali brute et additionnée de quantités croissantes de l'inhibiteur	100
6-18 : Diagrammes d'impédance de dépôts de CaCO_3 obtenus avec l'eau de Baba-Ali brute et additionnée de quantités croissantes de l'inhibiteur	101
6-19 : Variation de la R_{HF} en fonction de la concentration de l'inhibiteur (AHPD)	102
6-20 : Diagrammes d'impédance de dépôts de CaCO_3 obtenus avec l'eau de Baba-Ali additionnée de quantités plus importantes que la concentration efficace de l'inhibiteur	103
6-21 : Examen par MEB de dépôts de tartre générés, par la méthode d'entartrage accéléré à -1,3V/ECS au bout de 90min à 48°C, avec l'eau de Baba-Ali brute et inhibée par l'ajout de l'AHPD	106
6-22 : Analyse par EDAX d'un cristal dégénéré obtenu avec l'eau de Baba-Ali inhibée par 0,65 ppm de l'AHPD	107
6-23 : Analyse par EDAX de toute la couche, formée à la surface de l'électrode, obtenue avec l'eau de Baba-Ali inhibée par 0,7 ppm de l'AHPD	107
6-24 : Analyse par EDAX de toute la couche, formée à la surface de l'électrode, obtenue avec l'eau de Baba-Ali inhibée par 1,4 ppm de l'AHPD	107
6-25 : Comparaison entre les pouvoirs tartrifuges de l'AHPD et de l'AD32 par la méthode d'entartrage accéléré	109
6-26: Comparaison entre les pouvoirs tartrifuges de l'AHPD et de l'AD32 par impédencemétrie	110
6-27 : Examen par MEB de dépôts de tartre générés, par la méthode d'entartrage accéléré à -1,3V/ECS au bout de 90min à 48°C, avec l'eau de Baba-Ali inhibée par l'ajout de : 1) 0,7 ppm de l'AHPD ; 2) 0,7 ppm en matière active de l'AD32	111

Liste des tableaux	Page
Tableau 2-1 : Indice d'entartrage de l'eau de Paris sur différents matériaux d'électrode.	26
Tableau 2-2 : Potentiel optimal d'entartrage pour différents matériaux d'électrode	28
Tableau 2-3 : Solubilité des différentes variétés de carbonate de calcium dans l'eau	29
Tableau 3-1 : Formules chimiques, composition et constantes d'acidité des phosphonates de la série Desquest de Monsanto.	39
Tableau 3-2 : Concentrations efficaces exprimées en mg.L^{-1} et $\mu\text{mol.L}^{-1}$ des phosphonates de la série Desquest (Monsanto) inhibant l'entartrage d'une eau à 30°F dans des conditions usuelles de la chronoélectrogravimétrie.	40
Tableau 4-1: Signification des TA et TAC	49
Tableau 4-2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau en amont de la pompe	52
Tableau 4-3 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau en aval de la pompe	53
Tableau 4-4 : Variation de la pCO_2 d'équilibre et de la sursaturation entre l'entrée et la sortie de la pompe.	55
Tableau 4-5 : Estimation de la quantité annuelle de tartre déposé	58
Tableau 5-1 : Bandes infrarouge caractéristiques de l'AHPD synthétisé.	63
Tableau 5-2: Principaux déplacements chimiques en RMN du ^{13}C .	66
Tableau 6-1: Variation de la résistance haute fréquence en fonction du potentiel appliqué	89
Tableau 6-2 : Variation de la capacité haute fréquence en fonction du potentiel appliqué	90
Tableau 6-3 : Variation de la R_{HF} et de la C_{HF} en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode	92
Tableau 6-4 : Variation de la R_{HF} et la C_{HF} en fonction de la température	93
Tableau 6-5: Le temps d'entartrage et la densité de courant résiduelle pour l'eau de Baba-Ali brute et additionnée de quantités croissantes de l'inhibiteur	99
Tableau 6-6 : Comparaison entre l'AHPD synthétisé et l'AD32 commercial selon les courbes chronoampérométriques	108
Tableau 6-7 : Comparaison entre l'AHPD et l'AD32 par impédancemétrie	111

Liste des abréviations et symboles

$K'_{s.}$	produit de solubilité conditionnel
β	coefficient de sursaturation.
I	courant.
E	potentiel.
t_E	temps d'entartrage conventionnel.
i	indice d'entartrage.
i_{eff}	indice d'efficacité.
MEB	microscope électronique à balayage.
EDAX	énergie dispersive aux rayons-X.
$^{\circ}F$	degré français.
meq/L	milliéquivalent gramme par litre.
mmol/L	millimole par litre.
$\mu S/cm$	Micro siemens par centimètre.
μ	force ionique.
TH	titre hydrométrique: dureté totale
T_{Ca}	titre calcique: dureté calcique.
T_{Mg}	titre magnésien : dureté magnésienne.
TAC	titre alcalimétrique complet: dureté temporaire.
pCO_2	pression partielle de CO_2 d'équilibre.
ppm	partie par million :
r.p.m	tour par minute.
mV/s	millivolt par second.
mV/ECS	millivolt par rapport à l'électrode au calomel saturé.
V/ECS	volt par rapport à l'électrode au calomel saturé.
mA/cm^2	milliampère par centimètre carré.
I_L	intensité du courant limite de diffusion.
ω	la vitesse de rotation de l'électrode tournante.
Z	l'impédance.
Z'	partie réelle de l'impédance.
$-Z''$	partie imaginaire de l'impédance.
R_e	résistance de la solution.
C_{HF}	capacité haute fréquence.
C_{dl}	capacité de la double couche.
R_{HF}	résistance haute fréquence.
R_{ct}	résistance du transfert de charge.
HEDP	acide hydroxy-1éthylidènediphosphonique-1,1.
AHPD	acide hydroxypropylènediphosphonique (inhibiteur synthétisé)
AD32	inhibiteur commercial.
TMS	tétraméthylsilane.
$CDCl_3$	chloroforme deutérié.

Introduction Générale

L'eau est la plus importante pour l'existence de l'homme. Elle est indispensable pour la suivie et le développement de la société moderne.

Les principaux modes d'utilisation de l'eau dans la société sont:

- Alimentation en eau potable,
- Alimentation en eau industrielle,
- Alimentation en eau pour l'irrigation,
- Exploitation de centrales hydroélectriques,
- Les loisirs.

L'usage de l'eau implique l'utilisation de récipients, canalisations et mécanismes qui mettent en contact un matériau avec cette eau. Lorsqu'une paroi solide est en contact avec une eau naturelle douce ou salée, le développement d'une couche à l'interphase est couramment observé: biofilm, dépôt calco-magnésien, tartre, produit de corrosion,....., provenant de la précipitation d'une espèce en solution et/ou de la dégradation de la paroi elle même.

Tous les circuits alimentés par des eaux naturelles sont confrontés au problème de formation de dépôt calco-carbonique au niveau des parois en contact avec l'eau [1]. L'enjeu économique de ce problème est d'autant plus important qu'il touche beaucoup de secteurs différents.

Vu l'importance du papier, les Français ont édifié après la 2^{ème} guerre mondiale (1947) une papeterie à Baba-Ali; en raison de la richesse en eau souterraine du site (l'unité est située dans la zone industrielle à 20 Km, à ouest de la capitale) .

L'eau est indispensable à chaque stade de production du papier: la préparation des adjuvants et la pâte à papier, la production de la vapeur et le fonctionnement des compresseurs et des pompes à vide.

Afin de pré sécher le papier, les pompes à vide nécessitent de grandes teneurs en eau douce, pour offrir un vide de 75 torr. Néanmoins, le coût très élevé de l'adoucissement par échange d'ions ainsi que, la saturation et les pannes consécutives

de l'adoucisseur, exigent l'emploi direct de l'eau de forage (dure) sans aucun traitement.

La dureté élevée de l'eau et le dégazage qui se produit à l'occasion du passage de l'eau à l'intérieur de la pompe, conduisent à la précipitation de carbonate de calcium. Le tartre formé crée des problèmes de blocage.

Toutefois, l'injection d'acide reste le traitement couramment mis en œuvre pour débloquer la pompe. Cependant, elle peut conduire à la consommation de quantités importantes d'acide et induire un certain nombre de contraintes; telles que:

- *Contraintes écologiques* : l'injection d'acide entraîne des rejets en sulfates ou en chlorures qui sont régis par des normes.
- *Contraintes techniques*: si le traitement acide est important, il peut entraîner une diminution du pH. Ceci peut conduire à des problèmes de fragilité de la pompe suite à sa corrosion.
- *Contraintes économiques*: dans certains cas, la quantité d'acide est tellement importante, que le coût économique est loin d'être négligeable. A son tour, le nettoyage de la pompe qui nécessite l'arrêt du travail, est un déficit économique.

Le traitement chimique fondé sur l'emploi des inhibiteurs d'entartrage (tartrifuges) est la solution la plus commode pour remédier à ces problèmes. Ces produits dont le coût d'achat est très élevé, ne sont pas accessibles.

Dans ce contexte, la connaissance du pouvoir entartrant ainsi qu'une bonne optimisation de la quantité d'inhibiteur, qui est le principal facteur influençant le sur coût, sont nécessaires dans l'objectif de définir un traitement approprié.

Notre travail de recherche s'est donné cet objectif et nous avons essayé d'analyser de quelle façon un inhibiteur d'entartrage (phosphonate) synthétisé dans notre laboratoire pouvait servir dans la lutte contre la formation de tartre.

Pour cela, nous proposons donc, la formation in situ dans l'eau de forage de Baba-Ali, du dépôt calco-carbonique " CaCO_3 ". Des électrodes en fer; métal de la pompe, sont utilisées pour former et caractériser ce dépôt.

Nous présenterons, au cours du premier chapitre, des généralités sur le phénomène de l'entartrage et les différentes formes de dépôt.

La seconde partie traitera, les différentes techniques employées pour évaluer le pouvoir incrustant de l'eau. Cela permettra de donner quelques explications sur les résultats obtenus expérimentalement.

Le troisième chapitre sera consacré à une analyse bibliographique sur l'étude de l'inhibition chimique de l'entartrage basée sur l'emploi des tartrifuges.

Le quatrième chapitre présentera les caractéristiques physico-chimiques de l'eau en amont et en aval de la pompe ainsi que l'analyse du dépôt formé sur les roues de la pompe.

La cinquième partie, nous l'avons réservé pour la synthèse d'un phosphonate " l'acide hydroxypropylènediphosphonique"; retenu pour l'inhibition de l'entartrage.

Enfin, le sixième chapitre, sera consacré à:

- L'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau par la méthode d'entartrage accéléré et l'étude de l'influence des différents paramètres liés à cette méthode: potentiel imposé, agitation et température.
- La détermination de l'efficacité de notre inhibiteur synthétisé en fonction de sa concentration dans l'eau, ainsi qu'une étude comparative avec un inhibiteur commercial
- La caractérisation de la compacité du dépôt de carbonate de calcium qui sera étudiée par impédance électrochimique.
- L'analyse de surface par microscopie électronique à balayage, ainsi que la microanalyse " l'énergie dispersive aux rayons -X".

Partie

Théorique

Chapitre 1:

L'eau et le phénomène d'entartrage

1-1-Introduction

Depuis l'aube des temps, le phénomène d'entartrage est connu, ne serait ce que par la formation d'architectures tout à fait remarquables comme par exemple les stalactites et leurs homologues les stalagmites, qui sont essentiellement composées de carbonate de calcium " CaCO_3 " [2,3], dont le processus de formation est inséparable du dégazage en CO_2 de l'eau naturelle [4].

Pris dans son sens restrictif, le mot tartre est synonyme de carbonate de calcium précipité sous une forme cristalline, adhérente aux parois métalliques ; de façon courante, le terme désigne tous les sels peu solubles précipités sous cette forme [5].

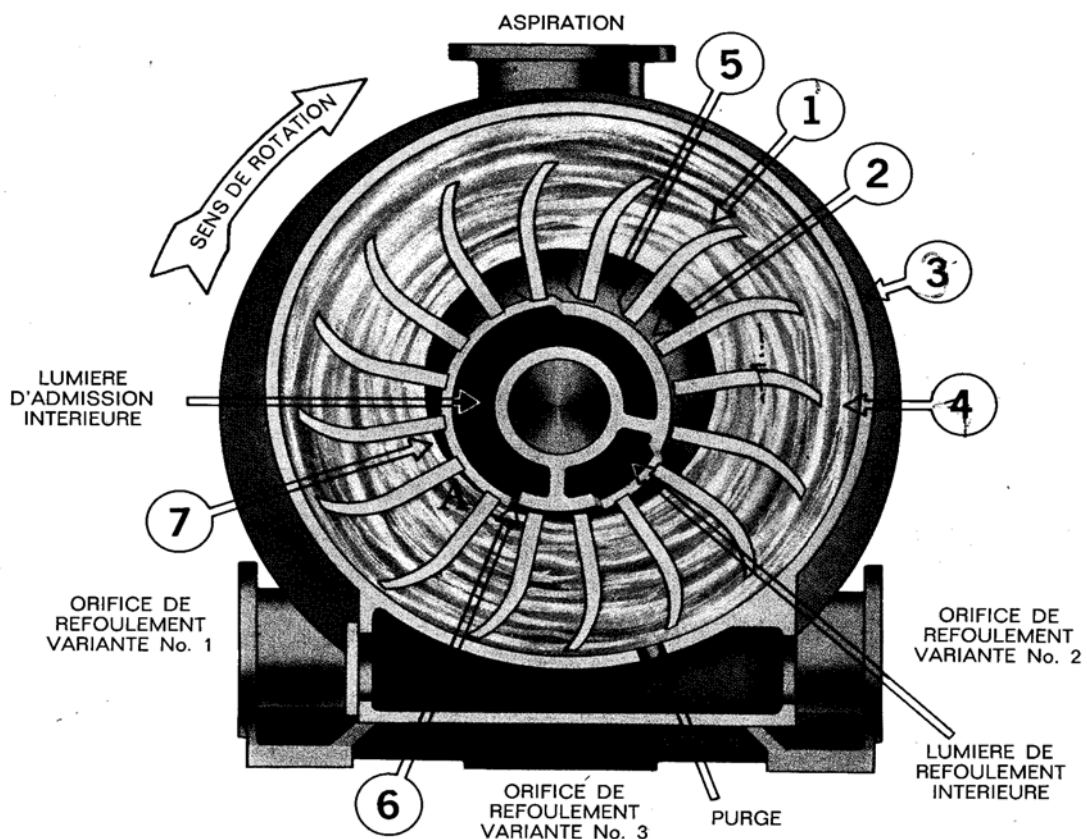
Dans l'industrie ce sont surtout les circuits de refroidissement et les chaudières qui sont concernées, à cause de la dégradation des coefficients de transfert thermique que la formation de précipité dans les échangeurs de chaleur occasionne [6]. Les procédés à membrane utilisés dans le traitement de l'eau sont énormément affectés par colmatage avec le carbonate de calcium [7,8]. Au niveau des réfrigérants atmosphériques, les surcharges dues aux quantités déposées, obligent l'exploitant de nettoyer, voire de remplacer le garnissage [9,10,11]. Toutes les conduites de distribution d'eau, et principalement lorsque ces eaux sont chauffées; des répercussions hydrauliques importantes ont lieu à cause de l'obstruction des canalisations, dont la section est, dans certains cas réduite de 80% en quelques semaines [12,13]. En exploitation pétrolière et en géothermie [14-20] de redoutables problèmes de colmatage des structures géologiques se posent aussi d'autant plus gênantes qu'une intervention in-situ devient ici très compliquée. Les formations de tartre sont aussi rencontrées en médecine: calculs rénaux et calcifiantes du système cardio-vasculaire.

les problèmes dont souffrent les pompes à vide sont reliées à la nature de leur travail. Les équipements doivent généralement succionner l'humidité (en moyenne 80% d'air et 20% d'eau) des rouleaux à papier en phase de pré séchage, ils se forment des dépôts calcaires à l'intérieur de la pompe qui viennent gêner son travail

1-2-Fonctionnement de la pompe à vide

Dans le but de pré sécher des rouleaux à papier, la papeterie de BABA ALI utilise des pompes à vide (SAFEM) à anneau liquide à une seule pièce mobile: un rotor équilibré qui tourne sans aucune pièce en contact. Lorsque le rotor tourne, l'anneau liquide tourne à son tour, concentriquement autour du corps de la pompe. Le liquide du service, généralement l'eau, remplit presque toute la pompe, il se produit chaque fois un processus d'aspiration et de compression, qui fait le jeu d'un piston (position 5, 6 et 7 sur la figure 1-1).

Les cônes fixes, assemblés à la tête de la pompe et situés à l'intérieur des aubes du rotor, ont des ouvertures par où se font l'entrée et la sortie du gaz.



1-Rotor , 2- Pièce coulée conique , 3-Corps cylindrique , 4- L'eau
 Figure 1-1 : Représentation Schématique de la pompe à Vide [21].

Le vide engendré par la pompe est de 75 torr, avec un débit d'eau de 18 000 L/h [21].

L'augmentation de la température de l'eau de 25°C jusqu'à 40°C résultant du mouvement mécanique du rotor, ainsi le renouvellement de l'eau de mauvaise qualité (dureté importante ($\approx 60^\circ\text{F}$), grande teneur en hydrogénocarbonates ($\approx 33^\circ\text{F}$)) sont susceptibles de déclencher le processus d'entartrage, suite au dégazage qui se produit lors du passage de l'eau dans la pompe.

Le tartre formé est susceptible de réduire les sections de passage de l'eau et provoque des colmatages plus au moins difficiles à éliminer, ce qui dégrade très rapidement les performances de la pompe à vide.

1-3-Causes, conséquences et remèdes de l'entartrage

1-3-1- Les causes

Pour qu'il y ait dépôt entartrant, deux conditions doivent être réunies :[22]

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

1-3-1-1- Les facteurs d'ordre thermodynamique [22]

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

- L'échange du dioxyde de carbone entre l'eau et la phase gazeuse au contact de laquelle on la manipule,
- Changements des conditions physiques (température, pression, pH,) d'une eau contenant des ions capables de donner un précipité en se recombinaison,
- Modification de la composition d'eau due au mélange de deux eaux « incompatibles », c'est-à-dire deux eaux contenant des ions capables de former un précipité après mélange,
- Modification par évaporation et augmentation des concentrations (dessalement),

- Alcalinisation au voisinage de la surface métallique par la protection cathodique.

Dans tous les cas, soit directement si la pression de CO_2 réelle au dessus du liquide est différente de la pression de CO_2 d'équilibre, soit indirectement par suite d'une variation de la solubilité du CO_2 consécutive à un changement de température ou de composition de la phase liquide, ces modifications induiront un transfert de CO_2 à l'interface gaz/liquide qui de proche en proche remettra toute la chaîne des équilibres en question et pourra déboucher sur une précipitation de CaCO_3 . Bien que ce soit rare, il peut arriver que les précipités n'adhèrent pas à la paroi.

1-3-1-2- Les facteurs d'ordre cinétique

Pour que le précipité de carbonate de calcium adhère aux parois, il faut que les facteurs d'ordre cinétique interviennent [22]. Les deux processus cinétiques sont la germination et la croissance cristalline (voir paragraphe 1-4-3) .

Les facteurs qui influent sur ces deux processus sont:

- La nature du matériau: elle constitue le récipient où a lieu le dépôt de carbonate de calcium. Certains matériaux favorisent la germination, d'autres au contraire semblent l'inhiber ou au moins la ralentir ; cela rapproché à la charge électrique qui existe sur tout solide en contact avec l'eau [23]. De même Le Coat [24] note que la quantité de dépôt formé varie selon l'acier employé.
- L'état de surface: les surfaces les moins bien polies offrent de meilleures conditions pour la germination et la croissance [25]. Ainsi le dépôt se forme plus facilement sur l'acier nu que sur l'acier revêtu ou ayant subi un traitement de surface [26,27] .
- La mouillabilité de la surface intervient également; plus la surface est mouillable par l'eau, plus le dépôt se forme et adhère facilement. On a, dans le sens d'une formation plus difficile du tartre: [2]

Acier inoxydable poli < plexiglas rayé < verre < plexiglas < polychlorure de vinyle (PVC). Cet ordre est le même que celui de l'augmentation de l'angle de contact, θ , d'une goutte d'eau sur le matériau considéré: acier inoxydable poli (θ très faible) < plexiglas rayé < verre ($\theta = 27^\circ$) < plexiglas ($\theta = 60^\circ$) < PVC ($\theta = 78^\circ$). Cela a été confirmé par Le Girou [28].

- De plus, les conditions hydrodynamiques jouent un rôle particulier. Lorsque l'écoulement est turbulent, le renouvellement du fluide en contact avec la surface du matériau est maximal. Ceci favorise la croissance des dépôts à partir de sites de nucléation [22].
- Des changements dans les conditions d'écoulement peuvent également entraîner l'entartrage, exemple: vanne de détente, au voisinage des coudes,.....

1-3-2- Les problèmes engendrés par l'entartrage [22, 29-35]

Les conséquences des dépôts de CaCO_3 sont bien connus:

1-3-2-1- Hydrauliques : par réduction des sections de passage des tubes qui entraîne une augmentation des pertes de charges, et par conséquent des dépenses énergétiques liées à la circulation des fluides.

1-3-2-2- Thermiques : ayant un faible coefficient de transfert thermique en regard des matériaux utilisés dans la construction des échangeurs, le tartre diminue la qualité des échanges.

1-3-2-3- Mécaniques : au regard des quantités déposées dans certaines structures, celles-ci, voient leur résistance mécanique sérieusement remise en cause, suite à la surchauffe, il se produit des déformations et des hernies qui aboutissent aux éclatements des tubes de l'échangeur.

❖ Concernant les pompes à vide

Le tartre crée des problèmes de succion. Le moteur de la pompe devant compenser la friction due au calcaire par une activité accrue, il en résulte ainsi une hausse de la consommation d'énergie et un risque de blocage de la pompe avec les problèmes que cela supposent. Il résulte de tout cela que de très nombreux procédés tentent de résoudre le problème de l'entartrage .

1-3-3- Les remèdes de l'entartrage

1-3-3-1-Traitements chimiques en amont du circuit à protéger

Ils consistent à éliminer les ions libres en solution à partir desquels le tartre peut se former, c'est à dire, l'ion HCO_3^- et l'ion Ca^{2+} ; ceci est réalisé par :

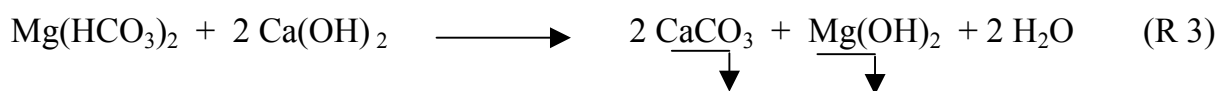
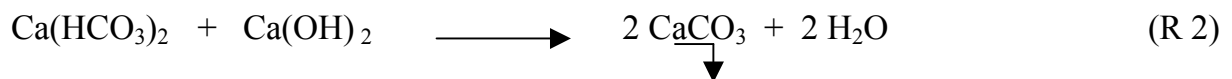
➤ Vaccination acide : cette méthode permet la décomposition des bicarbonates par un acide fort. L'acide sulfurique est le plus utilisé car il est le moins coûteux et le plus facile à mettre en œuvre.



Le principal inconvénient dans cette méthode est l'ajout de sulfate qui en résulte avec les incidences sur le risque de précipitation du sulfate de calcium et sur l'augmentation de la corrosivité de l'eau [35-37].

➤ Décarbonation à la chaux : son but est l'élimination du carbonate de calcium présent dans l'eau, avant que cette dernière ne soit introduite dans les circuits à protéger.

Les principales réactions s'écrivent :



Les boues ainsi formées sont le principal inconvénient de cette technique [35,36,38,39,40].

➤ Déminéralisation sur des résines échangeuses d'ions : Il s'agit d'une permutation sélective pour éliminer les ions responsables de la formation de tartre, néanmoins, le coût très élevé de cette technique limite son utilisation à des faibles quantités d'eau à traiter [35,38,40].

➤ Chélation des ions : la séquestration des cations générateurs de tartre par des molécules organiques comme l'acide éthylène diaminotétracétique (EDTA), va donner lieu à des complexes très stables qui resteront en solution. Ce mode d'action nécessiterait une quantité d'inhibiteur en proportions stœchiométriques avec ces cations [36].

1-3-3-2- Traitements physiques

Qu'ils soient magnétiques, électriques ou électroniques, ils n'ont pas encore une efficacité suffisamment bien établie pour que leur usage se généralise, du moins en milieu industriel [2, 41- 44].

Le traitement par microélectrolyse est probablement un des plus anciens. Il impose le passage de l'eau à traiter à travers l'appareil conditionneur, où des électrodes sous tension à polarité alternée assurent une électrolyse de l'eau [45,46].

Les appareils à aimants permanents exigent également le passage de la veine liquide au travers du conditionneur. Ce dernier comporte généralement une série d'aimants dont les pôles de mêmes signes sont associés, complétés dans de nombreux cas par un dispositif imposant à l'eau à traiter un trajet turbulent [47-50].

Le troisième type d'appareils, généralement et improprement appelés "anti-tartre électronique", séduisent par leur facilité d'installation. En effet, ils ne requièrent pas de sectionnement des conduites, leur traitement s'effectuant par l'intermédiaire de conducteurs ou de manchons isolés, enroulés autour des canalisations à traiter [51].

1-3-3-3-Traitement chimique interne

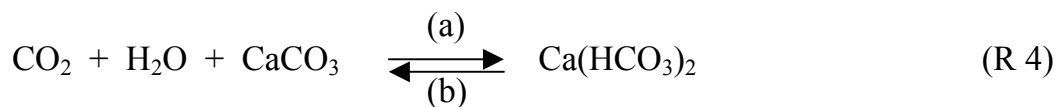
Certains composés chimiques ont la propriété remarquable de s'adsorber sur les germes de carbonate de calcium et de modifier leur croissance et leur morphologie en empêchant ainsi qu'ils s'adhèrent entre eux et à la surface des solides. Ce sont les inhibiteurs d'entartrage qui agissent par effet de seuil, leur concentration efficace est très faible (de l'ordre de quelque ppm) [2,16,17,37,39,52].

1-4-L'équilibre calco-carbonique

Toutes les eaux contiennent en quantité plus ou moins importante, de l'acide carbonique, des ions monohydrogencarbonates et carbonates. Toutes ces espèces chimiques sont interdépendantes. Il s'agit de l'équilibre calco-carbonique. Le comportement d'une eau dépend du fait qu'elle soit ou non équilibrée. Lors de son parcours dans les canalisations, elle fera tout pour le retrouver [53,54].

I-4-1- Equilibre prédominant [53-57]

La réaction chimique prépondérante est la suivante:



Le CO_2 en provenance d'une phase gazeuse (atmosphère ou rhizosphère) peut se dissoudre dans l'eau et après hydratation et ionisation, donner lieu à une réaction acide qui permet l'attaque du CaCO_3 présent dans toutes les roches sédimentaires. Celui-ci se dissout et passe sous forme d'hydrogencarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate et qui constitue la forme de transport du futur tartre .

❖ CO₂ équilibrant et CO₂ agressif

L'équilibre entre ces deux espèces est fonction de la teneur en CO₂ dans l'eau définie comme concentration en CO₂ équilibrant. Deux cas peuvent se présenter. Si la concentration en CO₂ libre est supérieure à celle du CO₂ équilibrant, le sens (a) dans la réaction (R4) est prédominant en vertu de la loi de l'action de masse. Le CO₂ excédentaire attaque la couche calcaire présente dans les canalisations. L'eau est donc agressive au marbre. Dans le cas contraire, le manque de dioxyde de carbone par dégazage et/ou échauffement, la réaction (R4) peut être déplacée dans le sens (b) et donner lieu à une précipitation de CaCO₃ qui, s'il adhère aux parois, va constituer le tartre. C'est à dire, une partie de Ca(HCO₃)₂ se dépose en calcaire et augmente la teneur en CO₂ libre. L'eau est donc incrustante ou entartrante.

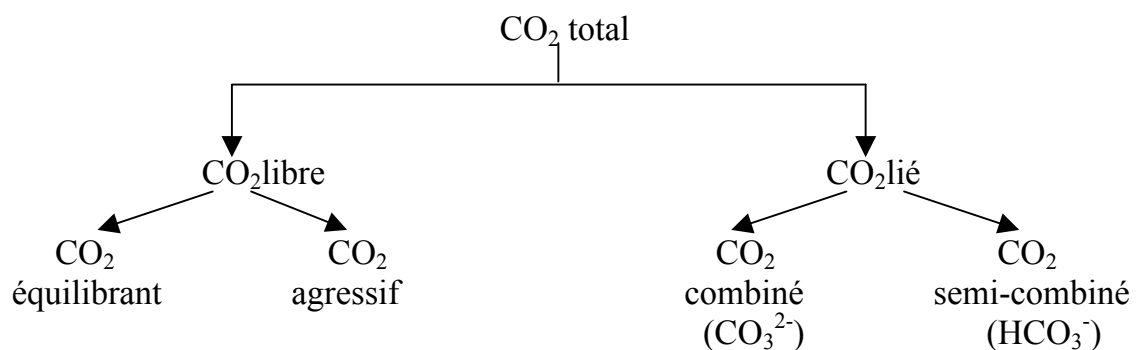


Figure 1-2 : La répartition des formes de CO₂ dans l'eau [55].

1-4-2- Approche thermodynamique

Les chercheurs et les praticiens ont cherché durant de longue date à caractériser le pouvoir entartrant de l'eau en le situant vis à vis l'équilibre calco-carbonique [58].

Ainsi on peut distinguer :

Des eaux agressives "susceptibles de dissoudre CaCO₃": $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] < K_s'$ (1.1)

Des eaux à l'équilibre : $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K_s'$ (1.2)

Des eaux calcifiantes : $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] > K_s'$ (1.3)

(K_s' : produit de solubilité conditionnel, dépend de la température et de la force ionique de la solution).

Il suffit donc de posséder une analyse complète et sérieuse de l'eau pour qu'à l'aide de considérations thermodynamiques on puisse déterminer si c'est une eau calcifiante [59] ou agressive au marbre [60,61]. Pour cela il est commode d'utiliser des méthodes de calcul rigoureuses. Langelier a proposé un indice de saturation, I_L , à partir de mesure du pH de la solution, de sa dureté calcique et de son alcalinité [5,35].

$$I_L = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (1.4)$$

Où : pH_s est le pH de saturation ou pH d'équilibre.

Si $I_L > 0$: eau incrustante, $I_L = 0$: eau à l'équilibre et si $I_L < 0$: eau agressive.

Ces qualités, incrustante ou agressive, sont définies par rapport à du carbonate de calcium. Or, l'expérience a montré à maintes reprises qu'une même eau pouvait être légèrement incrustante vis-à-vis du carbonate de calcium et corrosive vis-à-vis de l'acier. les plages d'agressivité et de corrosivité ne se recoupent pas.

J.W. Ryznar a proposé un indice empirique, I_R , pour déterminer le caractère corrosif ou entartrant des eaux naturelles: [5,35,55]

$$I_R = 2 \text{ pH}_s - \text{pH} \quad (1.5)$$

avec:

I_R :	Tendance de l'eau
4 à 5	Entartrement intense
5 à 6	Entartrement léger
6 à 7	Léger entartrement et légère corrosion
7 à 7,5	Corrosion légère
7,5 à 8,5	Corrosion notable

Puckorius et Booke [62] reprennent le principe de calcul de Ryznar mais, au lieu de considérer le pH réel de la solution, ils utilisent un pH de correction permettant de neutraliser l'alcalinité total.

Il existe d'autres méthodes de calcul comme celles de Tilmans, Heyer [63], Hissel [64] ou de Legrand et Poirier [54,65,66]. Cette dernière a l'avantage de permettre une visualisation graphique des équilibres dans des coordonnées linéaires. Lorsque une eau est calcifiante, il est commode d'exprimer son écart par rapport à l'équilibre thermodynamique à l'aide d'un coefficient de sursaturation β [59] tel que:

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = \beta \cdot K_s' \quad (1.6)$$

plus β est élevé plus l'eau doit être considérée comme calcifiante. Cependant une eau peut être très calcifiante (β élevé) et n'être que très peu entartrante. L'inverse est également possible. En effet, les considérations purement thermodynamiques sont incapables de prévoir si une eau va être entartrante et avec quelle importance [27,59]. Il faut donc prendre en compte la cinétique de la précipitation et la texture des dépôts formés. Plusieurs méthodes ont été imaginées : [2,67]

- Une méthode électrochimique par chronoampérométrie à potentiel imposé.
- La caractérisation des dépôts de carbonate de calcium par le tracé des diagrammes d'impédance.
- L'examen du carbonate de calcium précipité par concentration des solutions soit par microscopie à balayage soit au moyen d'un analyseur d'images.

1-4-3- Evolution cinétique du système calco-carbonique [27,36,68]

Tous les processus d'entartrage par CaCO_3 quelles qu'en soient les causes immédiates (que nous avons déjà énumérées) débouchent directement ou indirectement sur la réaction (R 4). L'échange de CO_2 entre phases liquide et gazeuse est le principe moteur de tout entartrage.

Pour décrire correctement les équilibres et les cinétiques d'évolution de ces systèmes, il est donc essentiel de les considérer comme des systèmes polyphasiques faisant intervenir 3 phases simultanément:

- une phase gazeuse,
- une phase liquide,
- une phase solide constituée des parois de l'appareillage concerné (le rotor de la pompe) porteuse du tartre en cours de dépôt et des éventuels cristaux apparus en solution.

L'existence simultanée de trois phases implique l'existence de deux interfaces où se situent les résistances de transfert principales conditionnant les cinétiques limitantes et, à travers lesquelles , la vitesse d'évolution globale du système.

Les échanges de matières avec les deux phases solide et gazeuse , à travers les deux interfaces gaz/liquide et liquide/solide donnent lieu à des réactions chimiques principales qui se produisent entre ions en solution dans la phase liquide.

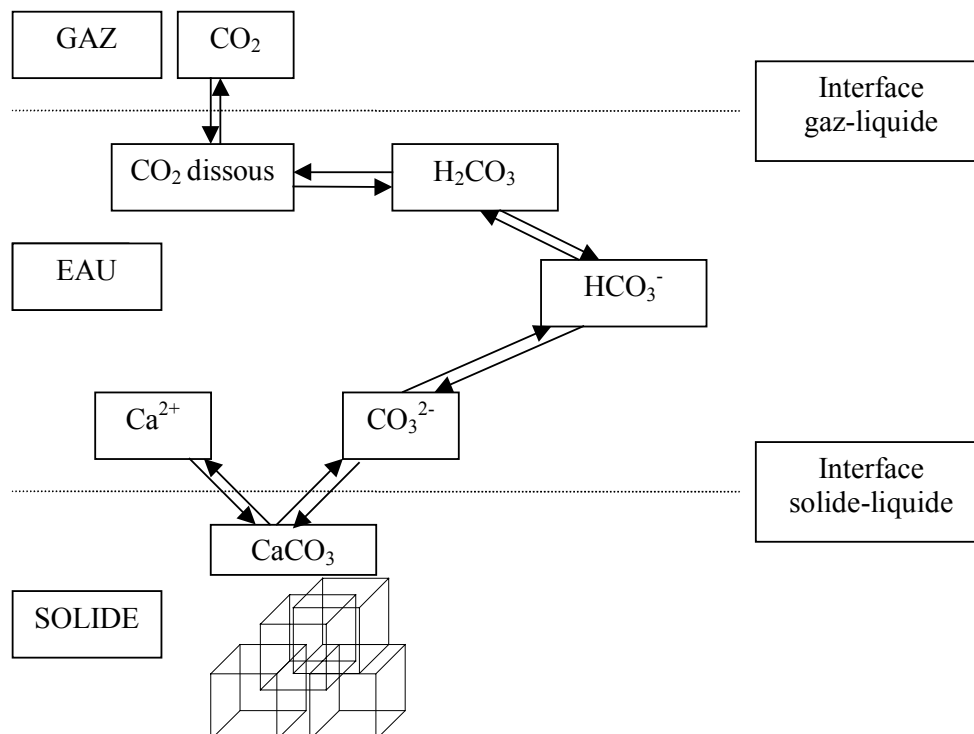


Figure 1-3 : Représentation schématique des échanges de matière aux interfaces et des réactions en phase liquide [68].

La première étape qui correspond à la cinétique d'échange de CO_2 à l'interface gaz/liquide, peut être très rapide, pour des géométries d'échange favorable. On peut définir un temps de réponse caractéristique de cette première étape, de l'ordre de grandeur de la minute. Pour des géométries moins favorables à l'échange, il aura tendance à croître et sa valeur relative par rapport aux temps de réponse des autres étapes sera essentielle à considérer pour savoir quelle ou quelles étapes sont cinétiquement limitantes dans la vitesse globale d'évolution conduisant à l'entartrage.

La deuxième étape correspond aux réajustements en phase liquide, c'est la plus rapide et ne pourrait en aucun cas constituer l'étape cinétiquement limitante.

A l'issue de cette dernière et si le produit de solubilité de carbonate de calcium se trouve dépassé par le produit ionique ($[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$), un processus de précipitation peut s'amorcer. Le temps de réponse de cette troisième étape peut aller de la seconde au mois ou peut être plus, est généralement l'étape cinétiquement limitante.

Le transport de matière à l'interface solide-liquide, permet de distinguer deux étapes classées en cascade: la germination et la croissance cristalline [69].

1-4-3-1-La Germination [69,70,71]

Elle consiste en l'apparition d'une phase solide stable au sein d'une solution, qui en est initialement dépourvue, par l'association d'ions calcium et d'ions carbonates. Elle résulte de deux processus en parallèle

A- Une germination homogène: qui peut se produire au sein de la solution sursaturée si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique créent au même instant et au même endroit une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal. Ce dernier sera nourri par la solution sursaturée et, s'il n'adhère pas ultérieurement à la paroi, constituera avec les autres cristaux apparus selon ce processus, une "boue" purgeable.

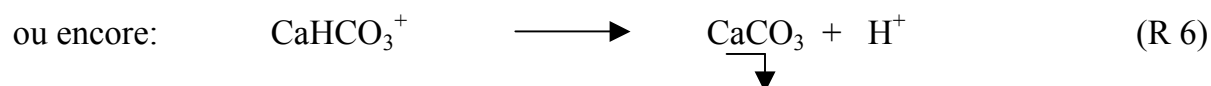
B- Une germination hétérogène: qui se produit au contact des parois du conteneur et qui se traduit par l'implantation d'un cristal adhérent à la paroi, amorce du futur tartre. En général la germination hétérogène est beaucoup plus rapide que l'homogène et ce qui se passe à la paroi est la clé de tout le processus d'entartrage.

1-4-3-2-La croissance cristalline [69,72]

Les germes de précipitation ainsi constitués, peuvent alors croître par dépôts successifs d'ions de même nature sur leur surface. Elle peut se subdiviser cinétiquement en:

A- Un processus de transport diffusionnel à la traversée de la couche limite.

B- Une cinétique dite "réactions de surface" : terme qui englobe , la déshydratation des ions transportés avant leur inclusion dans le cristal et éventuellement la déprotonation de HCO_3^- selon la réaction:



Cette réaction explique notamment la charge positive prise par le carbonate de calcium lorsque l'eau est calcifiante , charge résultante d'un excès de protons à la surface du solide [73].

1-5-Les dépôts entartrants

Certaines espèces chimiques qui se trouvent sous forme ionisée en solution peuvent, dans certaines conditions, se recombiner pour former des composés qui précipitent. Ceci est dû au fait que l'eau a une capacité limitée pour dissoudre ces produits, il faut donc faire intervenir la notion de « solubilité » pour expliquer ce phénomène.

La solubilité peut être définie comme la quantité maximale d'un soluté qui peut être dissous dans un volume unitaire de solvant dans des conditions bien définies [74].

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

La composition des dépôts formés dépend de la température: [22,36]

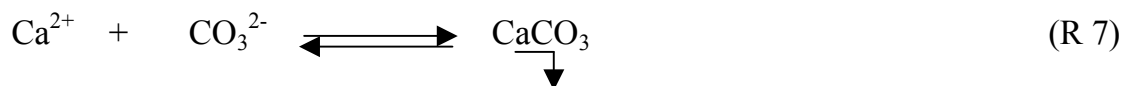
- * en dessous de 85°C, le dépôt de CaCO_3 presque pur,
- * de 85°C à 120°C il y a prédominance de $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
- * au dessus de 120°C il y a prédominance de CaSO_4 .

Les dépôts les plus rencontrés sont:

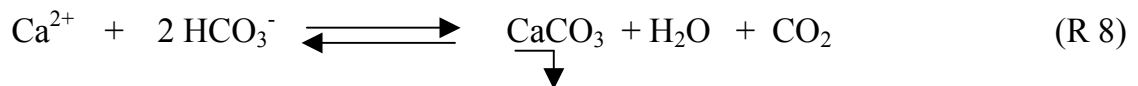
I-5-1-Les carbonates [5,22,75]

Les carbonates les plus courants sont les carbonates de calcium et de magnésium. Leur précipitation dépend principalement de la température, du pH et des gaz dissous, rarement de mélange d'eaux incompatibles, ...,...

Les réactions de précipitation sont les suivantes:



$$K_S = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$$



Le produit de solubilité K_S est le produit ionique des activités des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} .

Les différentes formes cristallines de carbonate de calcium sont:

1-5-1-1-La calcite: constituée de CaCO_3 anhydre. C'est une variété stable à la température ambiante, elle précipite à froid [36] et apparaît pour des coefficients de sursaturation les plus faibles, proches à l'équilibre calco-carbonique [76].

La calcite cristallise dans un système rhomboédrique. Sa densité évolue en fonction de la température. Sa dureté dans l'échelle de Mohs est 3 et son volume moléculaire $V_m = 60,7 \text{Å}^3$ [36,75].

1-5-1-2-L'aragonite: constituée aussi de CaCO_3 anhydre, se présente fréquemment sous forme d'aiguilles plus au moins allongées. A des températures supérieures à 400°C , l'aragonite se transforme en calcite [36]. L'aragonite précipite à chaud avec une prédominance au dessus de 60°C [16,17,36] et elle apparaît pour des coefficients de sursaturation élevés [76]. A l'abri de l'air et par conséquent en l'absence de pression de CO_2 , la proportion d'aragonite croît régulièrement depuis la température ambiante jusqu'à 100°C [75].

L'aragonite cristallise dans le système orthorhombique. Sa dureté dans l'échelle de Mohs est 4 et son volume moléculaire $V_m = 56,1 \text{ \AA}^3$ [36,75].

1-5-1-3-La vatérite: constituée encore de CaCO_3 anhydre cristallisant dans le système hexagonal. Sa très grande instabilité au contact de l'eau à la température ambiante rend pratiquement impossible la détermination de ses caractéristiques physiques et son produit de solubilité. La vatérite se transforme en aragonite secondaire; sa transformation débute par les extrémités des lentilles puis elle éclate pour donner une forme de choux-fleurs. On rencontre aussi des groupements "roses des sables" dans lesquels on peut descerner des groupements de lentilles. A 400°C la vatérite se transforme en calcite [36].

1-5-1-4- Influence des compagnons de cristallisation

➤ La croissance cristalline de la calcite peut être altérée par la présence des ions Na^+ et K^+ selon A.Mucee et W.Morse [77] , en se basant sur l'analyse de dépôt, après sa dissolution dans l'acide, par la spectrophotométrie d'absorption atomique. Par contre White [78,79] a montré que la coprécipitation des ions Na^+ et K^+ dans l'aragonite et Na^+ dans la calcite à 25°C est quasiment nulle. H. Elfil et H. Roques [15] ont pu affirmer que dans la limite de 20 meq/L de NaCl et une force ionique de 30 mmol/L, la précipitation de CaCO_3 n'est pas influencée par la présence des ions Na^+ et Cl^- .

➤ La présence de l'ion Mg^{2+} dans l'eau en concentration importante favorise la formation de l'aragonite et inhibe celle de la calcite [16,17,80]. Selon H. Elfil et

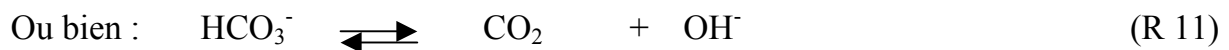
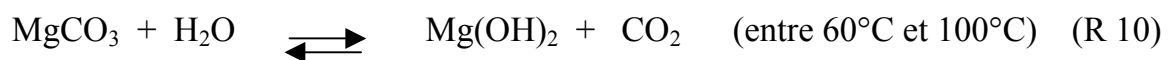
H. Roques [15], à des basses températures, l'ion Mg^{2+} a un effet très net d'orientation vers l'aragonite avec une tendance à ralentir la germination et la précipitation.

- D'après D. Romogool et Walter [81], l'ion Mn^{2+} peut coprécipiter dans la calcite.
- Certains anions s'adsorbent sur la calcite tel que PO_4^{3-} [31,32,34,82]
- Une concentration importante en SO_4^{2-} , retarde la germination et ralentit la précipitation [15].

1-5-2-Les hydroxydes [22,75]

L'hydroxyde le plus courant est l'hydroxyde de magnésium. On ne le rencontre pas aussi souvent que les sulfates et les carbonates.

La précipitation de $Mg(OH)_2$ se produit souvent dans les bouilleurs/évaporateurs par suite d'un traitement insuffisant de l'eau. L'évaporation de l'eau de mer à des températures élevées et/ou à des pH élevés entraîne la précipitation selon les réactions suivantes:



Il s'agit donc de la décomposition des carbonates ou des ions bicarbonates qui conduit à l'alcalinisation de l'eau et ensuite à la précipitation de $Mg(OH)_2$.

1-5-3- Les sulfates [5,22]

Les plus courants sont les sulfates de calcium suite à la grande teneur de Ca^{2+} par rapport à Ba^{2+} et Sr^{2+} .

Les dépôts de sulfates sont dus généralement aux mélanges d'eaux incompatibles, mais ils peuvent également précipiter par concentration comme les autres sels.

Chapitre 2:

Méthodes de caractérisation Du dépôt calco-carbonique

2-1- Introduction

Le principal problème de toute étude ayant pour objectif l'analyse de la formation de tartre, est de compter sur un paramètre fiable qui mesure, dans un temps raisonnablement court, un problème qui peut varier dans l'échelle du temps de quelques jours à quelques années, si l'on parle des canalisations et des édifices en contact avec l'eau naturelle ou de mer.

On utilise actuellement différents capteurs d'entartrage [2,67,83], dont l'efficacité est encore de nos jours, sujet de controverse. On peut parler de:

- La méthode électrogravimétrique avec une microbalance à quartz [52, 84-88].
- La méthode optique, avec la visualisation du dépôt par microscopie électronique à balayage [98,90].
- La méthode thermique, qui détecte la précipitation de CaCO_3 à partir de la modification de coefficient de transfert thermique [91,92].
- La méthode d'étude LCGE " Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement" pour étudier la cinétique de l'entartrage [52,93,94].
- La méthode du pH critique [95].
- La méthode de précipitation contrôlée rapide [96,97].
- Le test de potentialité à l'entartrage [98].
- La méthode chronoampérométrique, qui provoque un dépôt sur une électrode [33,59, 99-102].
- Caractérisation du dépôt par impédance électrochimique [89,91,92, 103-108].

C'est la technique électrochimique (chronoampérométrie), appelée communément "méthode d'entartrage accéléré", que nous avons utilisé dans ce travail comme capteur d'entartrage dans l'étude de pouvoir tartrifuge de l'acide hydroxypropylènediphosphonique. La compacité du dépôt de carbonate de calcium et son adhérence à l'électrode sont caractérisées par impédance électrochimique. Alors que sa visualisation et l'estimation de son état de cristallisation sont faites par microscopie électronique à balayage (MEB).

2-2- Méthode d'entartrage accéléré (chrонаompérométrie)

Cette méthode a été initialement conçue par Lédion [59] comme une façon simple et rapide d'analyse des dépôts de carbonate de calcium. Dans ses premiers travaux, il a étudié l'adhérence des dépôts formés par voie électrochimique en vue d'obtenir un revêtement imperméable et résistant vis-à-vis de la corrosion. Après avoir envisagé la formation de tartre comme protection contre la corrosion sur les parois métalliques, son étude a finalement pris une autre direction, celle de la caractérisation du pouvoir entartrant.

Depuis, plusieurs auteurs ont fait appel au même principe, soit pour caractériser les eaux [33,100,101,104], soit pour mettre en œuvre des procédés électriques anti-tartre [2,100,109,110], ou pour étudier le pouvoir tartrifuge de certaines substances [33,16,17].

- Touzain [111] a utilisé cette méthode pour évaluer le caractère incrustant de l'eau de mer.

- Gabriel a étudié le procédé pour produire des ions OH^- à partir de la réduction électrochimique de l'oxygène et de l'eau pour fabriquer des microcristaux au sein d'une cellule de traitement. Ces microcristaux servent d'ensemencement, favorisent ainsi une nucléation secondaire hétérogène qui protège la paroi d'un dépôt calcaire [94].

- LE Duigou [109] analyse la morphologie des cristaux obtenus par voie électrochimique sur une surface métallique. Il utilise la méthode d'entartrage accéléré pour montrer le pouvoir inhibiteur de l'ion PO_4^{3-} sur la croissance cristalline du carbonate de calcium, et aussi, pour analyser l'efficacité des différents types d'appareils anti-tartre électriques.

- La même technique a servi à Templier pour analyser la morphologie des dépôts de carbonate de calcium en présence de magnésium. Il a également testé l'efficacité des produits tartrifuges tels que les phosphates, les organophosphonates et les polymères carboxyliques en basant ses résultats sur la méthode électrochimique [94].

- Ladel et Leroy [112] ont utilisé cette méthode pour mettre en évidence l'effet inhibiteur de métabolites d'algues planctoniques sur la précipitation du carbonate de calcium dans les eaux naturelles d'origine superficielle.

- Ghizellaoui [33] a fait l'étude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux d'EL Hamma par cette méthode.
- De même, Ghemmit [113] a prouvé l'efficacité de son inhibiteur d'entartrage synthétisé (phosphonate) .
- Ledion et Colin [33,59,101] montrent l'efficacité de la méthode dans la caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau après utilisation d'inhibiteurs organiques et inorganiques (polyphosphates).

2-2-1- Description de la méthode

Le principal avantage de cette méthode est la rapidité avec laquelle on peut déposer des cristaux sur une surface métallique sans changer les conditions chimiques et physiques de l'eau à analyser.

Elle consiste essentiellement à réaliser l'électrodéposition de carbonate de calcium sur la surface d'un métal selon Ledion [59,114], R.Rosset [101,100] et Cl.Gabrielli et M.Keddam [85]

On utilise un système potentiostatique classique à trois électrodes avec une électrode de référence au calomel saturé, une électrode auxiliaire de platine et une électrode de travail sur laquelle se forme le dépôt . On règle une différence de potentiel entre l'électrode de travail et de référence, puis on mesure le courant traversant la cellule, en fonction du temps

Quand on impose un potentiel suffisamment négatif à l'électrode de travail émergée dans l'eau, les réactions ayant lieu au niveau de la cathode peuvent être principalement [2,33,59,94,100,111,115,116]:

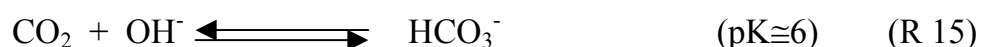
- la réduction de l'oxygène dissous:



- la réduction de l'eau:



Ces deux réactions provoquent une augmentation du pH à l'interface métal- solution [85,94,108] qui favorise la réaction suivante:



Les ions HCO_3^- formés de cette façon se combinent avec les ions Ca^{2+} existants en solution pour former des cristaux de CaCO_3 selon la réaction:



Ces cristaux vont se fixer à la surface de l'électrode de travail; en mesurant le courant qui traverse la cellule au cours du temps, on constate une diminution au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche des cristaux augmente.

2-2-2-Morphologie des courbes chronoampérométriques

Une courbe chronoampérométrique type est représentée sur la figure 2-1, elle traduit l'intensité du courant en fonction du temps.

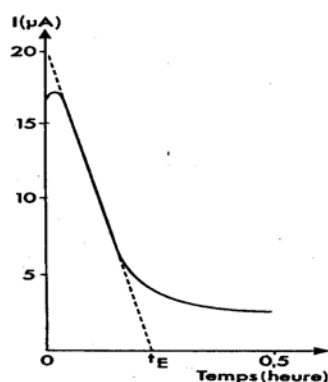


Figure 2-1: Courbe type d'entartrage accéléré [101].

Au court du temps le dépôt de carbonate de calcium recouvre progressivement la surface métallique. Ce dépôt isole graduellement le métal de l'eau. L'intensité diminue au fur et à mesure que le recouvrement de la surface se fait et la pente correspondante donne une idée comparative des vitesses d'entartrage (formation de dépôt). L'intersection de la tangente d'inflexion de la courbe d'entartrage accéléré et

l'axe du temps correspondant à t_E (temps d'entartrage conventionnel). Ce temps représente le délai nécessaire au recouvrement total de l'électrode par du carbonate de calcium et il caractérise le pouvoir entartrant de l'eau utilisée. Plus le temps d'entartrage est court, plus l'eau est entartrante [33,59,100].

L'intensité initiale I_0 est directement proportionnelle à la teneur en oxygène de cette eau [33,114].

L'indice d'entartrage est défini selon Lédion [2,59] : $i = 1000/t_E$ (min) (2.1)

Il permet de classer les eaux comme suit:

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

On peut également caractériser l'effet d'un procédé anti-incrustation par la détermination d'un indice d'efficacité défini par [2,101]

$$i_{\text{eff}} = 200 \frac{t_E (\text{eau traitée}) - t_E (\text{eau non traitée})}{t_E (\text{eau traitée}) + t_E (\text{eau non traitée})} \quad (\%) \quad (2.2)$$

Lorsque le dépôt de carbonate de calcium est suffisamment compact pour s'opposer à la réduction de l'oxygène dissous, la production d'ions OH^- cesse et le dépôt ne croît plus d'où l'intensité diminue pour atteindre des valeurs résiduelles extrêmement faibles. Ceci donne un tartre bien cristallisé. Si le tartre formé à l'électrode est poreux, la réduction de l'oxygène dissous, bien que très ralentie, peut se poursuivre et le dépôt de CaCO_3 continue à croître d'où une ligne plus au moins inclinée, (l'intensité du courant résiduel élevée) ceci traduit une mauvaise cristallisation du tartre déposé qui est suivie d'une réorganisation du dépôt [33,59].

Généralement, l'entartrage est caractérisé par deux paramètres. Le temps d'entartrage et la valeur du courant résiduel.

2-2-3-Analyse des paramètres influant sur le dépôt calco-carbonique

Les propriétés des dépôts calco-carboniques ont été étudiés en fonction des différents paramètres liés à la méthode d'entartrage accéléré, en conséquence, nous allons analyser les facteurs qui peuvent influencer sur l'obtention des ions OH^- .

2-2-3-1-Influence de la nature du matériau

Comme nous l'avons vu, la nature et l'état de surface du matériau influent énormément sur la cinétique de l'entartrage" la germination et la croissance cristalline" (voir paragraphe 1-3)

Les réactions électrochimiques mises en jeu sont des réactions de réduction de l'oxygène [108, 114-116] .

Selon Lédion [114], il apparaît que c'est un métal comme le fer (ou l'acier doux) qui donne les meilleurs résultats en matière de reproductibilité; pour cela, il faut éviter les métaux très passivables comme le cuivre et l'aluminium.

R.Rosset [2] a mesuré l'indice d'entartrage de l'eau de Paris sur 06 métaux différents. Chaque courbe $I = f(t)$ a été tracé au potentiel d'entartrage du métal considéré, déterminé par le tracé préalable de la courbe intensité-potentiel. Les résultats obtenus sont rassemblés sur le tableau 2-1, ils montrent que l'indice d'entartrage varie avec la nature du matériau de l'électrode. l'indice d'entartrage le plus faible est obtenu sur une électrode de carbone vitreux dont la surface parfaitement polie est probablement peu favorable à l'adhérence du dépôt de carbonate de calcium.

Tableau 2-1 : Indice d'entartrage de l'eau de Paris sur différents matériaux d'électrode [2].

Nature de l'électrode	Platine	Acier inoxydable	Cuivre jaune	Cuivre rouge	Zinc	Carbone vitreux
t_E (min)	29	23	29	44,7	27,3	79
i (1000/ t_E)	34,5	43,5	34,5	22,4	36,6	12,6

2-2-3-2-Etat de surface du métal

Un des points les plus délicats dans les expériences électrochimiques est l'obtention d'un état de surface de l'électrode reproductible, une fois le dépôt de cristaux formés. Le problème principal consiste à éliminer le dépôt sans modifier la surface active de l'électrode. Les méthodes généralement utilisées sont:

- Le polissage électrolytique ou mécanique utilisé par Le Duigou [109] obtenu avec du papier abrasif ou de l'aluminium [111].
- Le traitement aux ultrasons suivi d'un traitement électrochimique à tension constante ($E = -700 \text{ mV/sec}$) pendant cinq minutes utilisé par Templier [94].
- Le lavage chimique [94,113].
- Le brossage à la brosse métallique en acier doux [114,117].

2-2-3-3-Potentiel imposé au métal

Le potentiel électrochimique du métal est directement lié à l'adhérence du dépôt [59]. Théoriquement, ce potentiel doit permettre d'obtenir une vitesse de formation des cristaux maximale, le mode d'obtention de ce potentiel est le suivant:

On trace un voltampérogramme à faible vitesse de balayage vers les potentiels négatifs, la courbe $I = f(E)$ présente un minimum au balayage; à ce potentiel et au delà il se forme un dépôt de carbonate de calcium [2,101]. On comprend donc qu'en faisant varier le potentiel de la surface métallique, on modifie les possibilités d'alcalinisation de l'interface métal - solution. Si le potentiel est abaissé vers des valeurs plus cathodiques, la corrosion diminue et l'alcalinisation augmente [59].

Ce potentiel est appelé communément "potentiel optimal d'entartrage" et est fixé dans la zone de réduction de l'oxygène. sa position dépend du métal de l'électrode de travail, à la température du liquide et à la vitesse de balayage à laquelle se fait l'expérience [94].

Des essais antérieurs [59,101] ont permis de montrer qu'il existe pour chaque métal ou alliage, dans une eau donnée, un potentiel optimal pour lequel la production de germes entartrants est maximale; alors que, les germes colloïdaux libres sont réduits

au minimum. La valeur de ce potentiel varie peu d'une eau à une autre. Le tableau 2-2 rassemble les valeurs de ces potentiels pour les différents matériaux d'électrode considérés selon deux études. L'accord entre les deux est satisfaisant.

Tableau 2-2 : Potentiel optimal d'entartrage pour différents matériaux d'électrode [59,101].

Nature de l'électrode	Potentiel optimal d'entartrage selon [101] (mV/ECS)	Potentiel optimal d'entartrage selon [59] (mV/ECS)
Platine	-750	-800
Acier inoxydable	-1050	-1050
Cuivre jaune	-940	} -930(a)
Cuivre rouge	-970	
Zinc	-1450	-1500
Carbone	-750	-
Cobalt	-	-1000
Fers et aciers	-	-1000

(a):Nature de cuivre non précise.

R. Rosset [2] a aussi étudié l'influence de la nature du métal sur le potentiel optimal.

Touzain [111] a trouvé une légère augmentation de la vitesse de précipitation de carbonate de calcium en fonction du potentiel, attribuée à une élévation du pH interfacial et donc de la sursaturation.

Tran [111] a trouvé les mêmes courbes chronoampérométriques enregistrées au cours de la déposition entre -0,7 et -1,0 V/ECS dans le cas de carbonate de calcium seul.

2-2-3-4-Influence de l'agitation

L'écoulement joue un rôle important sur la déposition calco-carbonique. Nous étudierons dans ce travail l'influence des conditions hydrodynamiques sur la formation de carbonate de calcium par l'emploi d'une électrode tournante, car ce type d'électrode permet d'obtenir une couche limite de diffusion parfaitement contrôlée et reproductible d'un essai à un autre.

Touzain [111] a constaté que plus la vitesse de rotation est élevée, plus la formation du dépôt calco-carbonique est rapide, jusqu'à une valeur limite, cette limite, pour les deux potentiels étudiés (-0,9 et -1,2 V/ECS) est voisine de 360 r.p.m.

La vitesse de rotation de l'électrode de travail retenue par A.M.Dominguez [94] varie entre 1000 et 2000 r.p.m, valeur fixée de façon expérimentale.

D'autre part, R.A.Humble [118] et W.H.Hart [119] pensent que le pH interfacial diminue lorsque l'écoulement augmente, ce qui ralentira la formation de dépôt.

Les dépôts formés en régime hydrodynamique important se présentent sous forme de fibres, dus à la formation de chaînes de petits cristaux [111].

R.U.Lee et J.R.Ambrose [120] n'ont pas décelé de différence structurale entre les dépôts formés à 500 et 1000 r.p.m.

Les différents auteurs ne semblent pas d'accord sur l'effet de l'agitation sur la morphologie calco-carbonique.

2-2-3-5-Influence de la température

La température influe directement sur la solubilité de carbonate de calcium. Le tableau 2-3 rassemble les solubilités du carbonate de calcium à deux températures. La solubilité augmente avec la température ce qui est normal. Ceci peut sembler en contradiction avec le fait que l'entartrage est plus important à chaud qu'à froid. En réalité, ce phénomène est en relation avec la diminution de la solubilité du dioxyde de carbone lorsque la température augmente (le pH augmente et la solubilité de CaCO_3 diminue) [2].

	Solubilité (mg.L^{-1})	
	à 25°C	à 50°C
Forme cristalline		
Calcite	14,33	15,04
Aragonite	15,28	16,17
Carbonate de calcium précipité	14,45	15,15

Tableau 2-3 : Solubilité des différentes variétés de carbonate de calcium dans l'eau [2].

Une augmentation de la température de la solution soumise à l'essai d'entartrage accéléré a plusieurs conséquences : [2,101]

- elle diminue la solubilité de l'oxygène dissous,
- elle augmente la vitesse des réactions électrochimiques, (et de la réaction chimique de précipitation du tartre),
- elle augmente les coefficients de diffusion.

Le choix de la température conditionne également la forme de la courbe chronoampérométrique et la valeur numérique du temps d'entartrage. Initialement, la plupart des auteurs opéraient à 40°C. Mais cette température a été récemment, jugée trop élevée car elle risque d'induire la précipitation chimique de quantités non négligeables de carbonate de calcium et, par la même, de fausser le test d'entartrage accéléré électrochimiquement. De ce fait, la tendance actuelle privilégie la température ordinaire [2].

Pour les courbes chronoampérométriques, S.H.Lin et S.C.Dexter [121], et Touzain [111] observent une densité de courant initiale qui décroît avec l'augmentation de la température (croît en valeur absolue). Ainsi une décroissance de la courbe plus rapide à 25°C qu'à 0°C ce qui montre une précipitation rapide à haute température. De même, R.U.Lee et J.R.Ambrose [120] observent à 16°C des dépôts plus fins qu'à 23°C et expliquent ceci par une diminution de la vitesse de précipitation lorsque la température diminue.

La température affecte également la forme cristallographique des dépôts calcaires. Pour des températures inférieures à 25°C, la calcite domine alors que pour des températures supérieures à 25°C, l'aragonite est prépondérante [121]. S.H.Lin et S.C.Dexter [121] observent des dépôts uniformes de formes sphériques à 25°C alors qu'une forme irrégulière et un recouvrement partiel de l'électrode sont obtenus à 3°C.

2-3- Impédance électrochimique [122,123,124]

L'impédance électrochimique est l'une des méthodes que l'on utilise pour la caractérisation des matériaux et leurs interfaces. Cette technique repose sur l'application d'un signal électrique alternatif de faible amplitude en courant ou en tension sur l'électrode et de l'enregistrement de la réponse du signal.

La tension alternative d'excitation produit un courant déphasé, ce qui permet de calculer l'impédance du système.

L'impédance (Z) représente le rapport entre le courant et le potentiel, comme défini par la loi d'Ohm:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.3)$$

$\omega = 2\pi f$ (rad/s) et f , est la fréquence en Hertz (Hz).

Lorsque un signal sinusoïdal (courant ou tension) est appliqué, la réponse à ce signal (tension ou courant) est obtenue avec un angle de déphasage θ .

$$E = E_0 \sin \omega t \quad (2.4)$$

E_0 est l'amplitude du signal, ω ; la fréquence angulaire, t ; le temps en seconde, la réponse à ce signal est donc:

$$I = I_0 \sin (\omega t + \theta) \quad (2.5)$$

θ est l'angle de déphasage entre la tension et le courant et I_0 ; l'amplitude du signal résultant.

L'impédance est une quantité vectorielle caractérisée par le module $|Z|$ et une direction θ . elle peut être représentée dans le plan cartésien ou polaire.

Dans le plan cartésien: $Z = Z' - jZ'' \quad (2.6)$

Où j , est le nombre imaginaire $= \sqrt{-1}$.

Dans le plan polaire, le module de l'impédance $|Z|$ est exprimé par la relation suivante:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (2.7)$$

$$\theta = \arctan \frac{I_m(Z)}{R_e(Z)} \quad (2.8)$$

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\theta} \quad (2.9)$$

$$\text{avec: } e^{j\theta} = \cos \theta + j \sin \theta.$$

L'impédance, Z , est composée de deux parties; l'une est réelle soit Z' , et l'autre imaginaire, $-Z''$. L'impédance d'un circuit composé d'une résistance pure est résistive, capacitive en présence d'un condensateur et inductive (réactive) lorsque le circuit est composé d'une bobine.

$$R_e(Z) = Z' = |Z| \cos \theta \quad (2.10)$$

$$I_m(Z) = Z'' = |Z| \sin \theta \quad (2.11)$$

Impédance résistive : $Z' = R$ et $Z'' = 0$.

Impédance capacitive : $Z' = 0$ et $Z'' = 1/-j\omega C$.

Impédance réactive: : $Z' = 0$ et $Z'' = j\omega L$.

Le vecteur est caractérisé par le module de l'impédance $|Z|$ et l'angle de déphasage θ ou par la partie réelle et celle imaginaire de l'impédance (Z' et Z'') projetées sur l'axe des X et des Y respectivement.

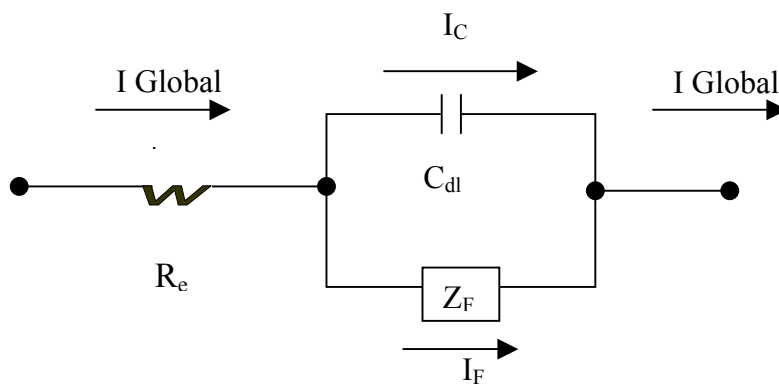
Les impédances des éléments branchés en série s'additionnent et lorsque le branchement est en parallèle, on additionne l'inverse des impédances.

L'impédance Z est tracée par convention dans le plan complexe de NYQUIST $f(R_e(Z)) = -I_m(Z)$.

Vis à vis d'une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, une cellule électrochimique équivaut simplement à une impédance. On a donc distinctement une

contribution du processus faradique (courant électronique de la réaction électrochimique) et une contribution de la charge de la double couche (processus ionique). La double couche correspond sensiblement à une capacité pure et elle est représentée par une capacité C_{dl} . le processus faradique correspondant au courant de conduction est décrit par l'impédance Z_F , dite impédance faradique.

Il faut tenir compte également de la résistance de l'électrolyte (R_e) présente entre les deux électrodes (de travail et de référence). On peut alors représenter la cellule électrochimique par le circuit électrique représenté sur la figure 2-2 .



R_e : résistance de l'électrolyte.

C_{dl} : capacité de la double couche.

Z_F : impédance faradique.

Figure 2-2 :Circuit équivalent à une cellule électrochimique

Le courant global qui passe dans la cellule électrochimique est défini par:

$$I_{\text{global}} = I_C + I_F \quad (2.12)$$

I_C : le courant capacitif ; I_F : le courant faradique.

$$\text{D'où : } Z = R_e + \frac{1}{(1/Z_F) + j\omega C_{dl}} \quad (2.13)$$

l'impédance faradique Z_F est indépendante de R_e et de C_{dl} . elle est généralement représentée par la somme d'une résistance pure de transfert de charge R_{ct} et d'une autre

impédance complexe Z_W ; l'impédance de diffusion de Warburg, qui représente une sorte de résistance au transfert de masse due à la diffusion (figure 2-3).

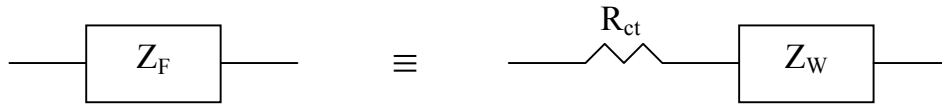


Figure 2-3 : Représentation de l'impédance faradique

(en reportant cette élément dans la figure 2-2 on obtient le circuit de RANDLES).

L'impédance électrochimique totale peut s'écrire sous la forme:

$$Z = R_e + \frac{R_{ct} + Z_W}{1 + jWC_{dl}(R_{ct} + Z_W)} \quad (2.14)$$

Sa représentation dans le plan de NYQUIST est donnée sur la figure 2-4 permet de déduire les différents paramètres caractéristiques:

- La résistance de l'électrolyte R_e donnée par la limite très haute fréquence du diagramme ($\omega \rightarrow \infty$).
- La résistance de transfert de charge donnée par le diamètre du cercle haute fréquence.
- La résistance de polarisation R_p donnée par la limite basse fréquence ($\omega \rightarrow 0$).

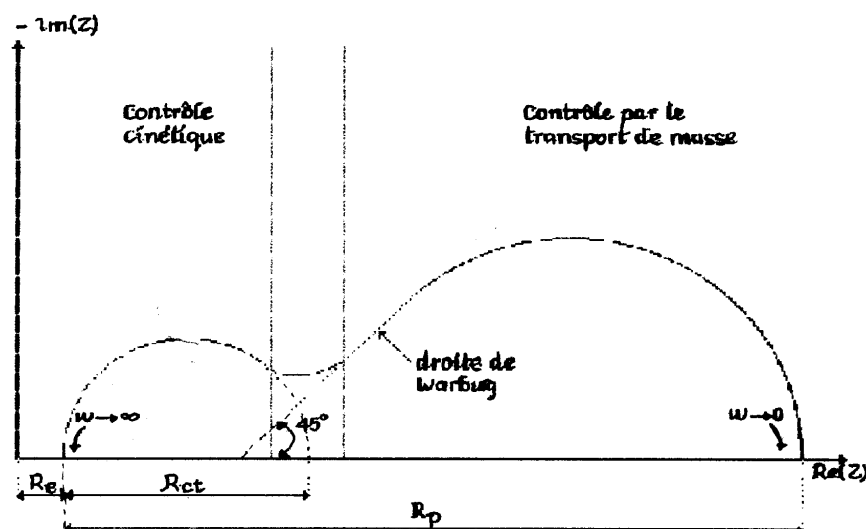


Figure 2-4 : Diagramme d'impédance électrochimique [111].

2-4- Analyse de surface [125]

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser le dépôt et d'en estimer l'état de cristallisation. Ce dépôt peut être qualitativement analysé par l'énergie dispersive aux rayons -X (EDAX).

2-4-1- Microscopie électronique à balayage

Le bombardement de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons rapide provoque l'émission de fluorescence X. c'est la raison pour laquelle, on peut réaliser des analyses à partir des microscopes électroniques à balayage.

Les électrons sont produits par un canon à électrons composé d'un filament chauffé par un haut voltage (anode) et sont accélérés par la différence de tension entre l'anode et le tube. Le faisceau ainsi produit est condensé par un ensemble de lentilles condenseurs et les lentilles objectives. Le faisceau d'électrons qui pénètre l'échantillon est très fin. En fonction du type de l'appareil, le diamètre du faisceau qui atteint l'échantillon peut varier entre 5 nanomètres et 1 micromètre. Sur l'échantillon, le faisceau est déplacé de point en point et de ligne en ligne à l'aide de deux bobines.

2-4-2- Analyse par énergie dispersive aux rayons -X

Quand l'échantillon est éclairé par les électrons très énergétiques nécessaires à la production des images, il se produit une émission de rayons X, caractéristique de la composition de la petite zone de l'échantillon soumis au bombardement électronique.

L'énergie dispersive aux rayons-X (EDAX) consiste à transformer, à l'aide d'un cristal Si/Li, les photoélectrons X en un signal électrique (voltage). L'analyseur multicanal permet de classer les signaux en énergie au fur et à mesure de leur arrivée dans le détecteur. On obtient ainsi le spectre caractéristique des éléments contenus dans l'échantillon.

Chapitre 3:

Conditionnement par les tartrifuges

3-1-Introduction

Face aux problèmes de formation des dépôts de tartre, plusieurs palliatifs ont été mis au point (voir paragraphe 1-3-3).

Les méthodes chimiques fondées sur l'emploi des inhibiteurs d'entartrage ont largement fait la preuve de leur efficacité [16,17,52,100,104].

Si on admet l'apparition des cristaux comme fatale, ce traitement s'attaque directement au temps et au type de germination. A cet effet, on utilise des produits qui retardent l'apparition des germes (temps de germination plus long que le temps de séjour de l'eau dans le circuit), qui favorisent la formation des cristaux peu adhérents (germination homogène) et/ou qui diminuent la vitesse de croissance des cristaux [69].

On appelle « tartrifuges », les substances qui présentent une ou plusieurs de ces propriétés.

Si l'effet tartrifuge est connu depuis longtemps, les mécanismes qu'il met en jeu sont restés jusqu'à ces dernières années assez flous, aussi la recherche de nouveaux tartrifuges et leur mise au point reste encore une démarche marquée d'un empirisme certain. Pour cette raison, il est important de bien préciser les conditions de test dans lesquelles l'efficacité d'un tartrifuge peut être appréciée.

3-2- Classification des différentes familles de tartrifuges

La grande famille des tartrifuges s'agrandit tous les jours , ce qui ne nous permet pas de tenir une liste exhaustive de tous les produits qui ont été proposés.

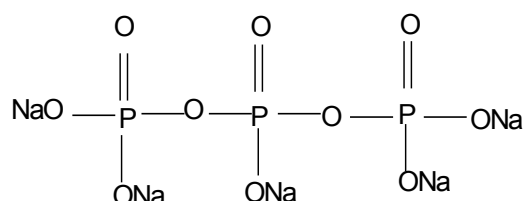
Toutefois, la plupart de ces produits peut se regrouper en familles ayant un groupement ou une architecture commune qui est à la base des propriétés tartrifuges. En nous limitant aux plus classiques et aux plus utilisés, nous distinguerons donc:

3-2-1- Les phosphates condensés [22,36]

Ces produits dont les propriétés sont connues depuis longtemps et qui sont très utilisés en Europe, en particulier dans la formulation des poudres à laver, s'hydrolysent facilement au dessus de 70°C en donnant des orthophosphates (PO_4^{3-}) qui, rejetés dans

le milieu naturel sont tenus pour principaux responsables des phénomènes d'eutrophisation. Pour cela, ces produits ont été remplacés par les organophosphonates, vers la fin des années 60 du siècle précédent.

Le tripolyphosphate de sodium, est le plus utilisé, sa formule développée est :



3-2-2-Les organophosphonates [22,36]

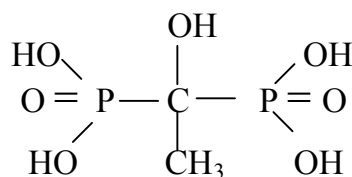
Ils sont caractérisés par un ou plusieurs groupements $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{P} = \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ associés à un radical organique. On peut rattacher à cette famille une série de composés, tout particulièrement, les produits de la série Dequest, commercialisés par la société Monsanto. Le tableau 3-1 rassemble la formule chimique de ces produits, leur composition et leurs constantes d'acidité.

Les plus utilisés sont :

A- Les phosphonates [22,36]

Ces composés présentent un avantage sur les polyphosphates car la liaison C-P de 1,87 Å de longueur résiste à l'hydrolyse plus que la liaison P-O de 1,5Å de longueur et ils sont facilement biodégradables. D'autre part, ils ont une meilleure stabilité en présence du chlore . Le produit le plus connu est:

l'acide hydroxy-1éthylidènediphosphonique-1,1 (HEDP), de formule développée:



La majorité des solutions de ces acides sont aqueuses incolores à jaune pâle. En présence de sel chlorure de tétraméthyl d'ammonium à 0,5 mol/L, le HEDP se décompose selon quatre étapes.

B- Les phosphonates avec fonction carboxylique

Comme leur nom l'indique, ils sont composés de deux groupements fonctionnels: $\text{-PO}_3\text{H}_2$ et -COOH . Ces acides ont une résistance remarquable à l'hydrolyse à chaud en présence ou non de bactéricides/oxydants [22].

C- Les amino-phosphonates

Ces composés ont à la fois un groupement $\text{-PO}_3\text{H}_2$ et un groupement azoté [22].

3-2-3- Les polyélectrolytes [36]

Un certain nombre de macromolécules ont des propriétés tartrifuges. On peut distinguer:

A- Les polycationiques

Les plus utilisés correspondent à des composés à ammonium quaternaire. Par exemple: les polyéthylèneimines.

Ils sont relativement peu utilisés car leur efficacité est faible [36].

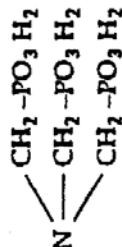
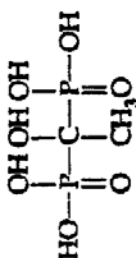
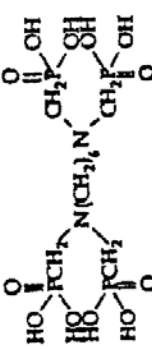
B- Les polyanioniques

Sont des polyacides carboxyliques ou sulfoniques [22]. Citons les polyacriliques, les polymétacryliques, les polyvinylsulfoniques,...etc, [126-128].

C- Les non ioniques

Ils ont en général une efficacité moindre que les anioniques mais très supérieure aux cationiques. Par exemple: les polyacrylamides [36].

Tableau 3-1: Formules chimiques, composition et constantes d'acidité des phosphonates de la série Desquest de Monsanto [100].

	H ₆ (ATMP) DEQUEST 2000	49,8 % de produit actif en solution aqueuse (C = 2,190 mol. l ⁻¹)	1 acidité forte pK ₅ = 1,5 pK ₃ = 5,9 pK ₁ = 12,3 pK ₄ = 4,6 pK ₂ = 7,1
	Na ₅ H (ATMP) DEQUEST 2006	38,2 % de produit actif en solution aqueuse (C = 1,3 mol. l ⁻¹)	1 acidité forte pK ₅ = 1,5 pK ₃ = 5,6 pK ₁ = 12,5 pK ₄ = 4,4 pK ₂ = 6,7
	H ₄ (HEDP) DEQUEST 2010	64 % de produit actif en solution aqueuse (C = 4,45 mol. l ⁻¹)	pK ₄ = 1 pK ₂ = 6,35 pK ₃ = 2,3 pK ₁ = 9,75
	Na ₄ (HEDP) Na ₃ H (HEDP) (solide) DEQUEST 2016 D	Na ₄ (HEDP) : 63,70 % Na ₃ H (HEDP) : 9,40 % Eau : 26,90 %	pK ₄ = 1 pK ₂ = 6,4 pK ₃ = 2,2 pK ₁ = 9,95
	H ₈ (EDTMP) (solide) DEQUEST 2041	91,60 % de produit actif Eau : 8,4 %	pK ₃ = 1 pK ₆ = 2,7 pK ₅ = 4,8 pK ₄ = 6,05 pK ₃ = 7,45 pK ₂ = 9,35 pK ₁ = 12,3
	Na ₅ H ₃ (EDTMP) Na ₆ H ₂ (EDTMP) DEQUEST 2046	Na ₅ H ₃ (EDTMP) : 16,9 % Na ₆ H ₂ (EDTMP) : 14,8 % Eau : 68,3 %	pK ₃ = 1 pK ₇ = 1,4 pK ₆ = 2,7 pK ₅ = 4,8 pK ₄ = 5,9 pK ₃ = 7,2 pK ₂ = 9,05 pK ₁ = 12,1
	K ₅ (HDTMP) K ₆ (HDTMP) DEQUEST 2054	K ₅ (HDTMP) : 5,8 % K ₆ (HDTMP) : 29,2 % Eau : 65 %	2 acidités fortes pK ₆ = 1 pK ₅ = 4,20 pK ₄ = 5 pK ₃ = 5,70 pK ₂ = 6,40 pK ₁ = 11,70
	H ₁₀ (DTPMP) DEQUEST 2060 S	87,4 % de produit actif en solution aqueuse (C = 2,15 mol. l ⁻¹)	4 acidités fortes pK ₆ = 1,7 pK ₅ = 4,5 pK ₄ = 6 pK ₃ = 7,5 pK ₂ = 11,4 pK ₁ = 12,7
	Na ₇ H ₃ (DTPMP) Na ₈ H ₂ (DTPMP) DEQUEST 2066	Na ₇ H ₃ (DTPMP) : 46,3 % Na ₈ H ₂ (DTPMP) : 7,8 % Eau : 45,9 %	4 acidités fortes pK ₆ = 1,7 pK ₅ = 4,5 pK ₄ = 6 pK ₃ = 7,5 pK ₂ = 11,4 pK ₁ = 12,7

3-2-4- Travaux antérieurs

Plusieurs types d'inhibiteurs d'entartrage, qu'ils soient minéraux ou organiques, ont prouvé leur efficacité et sont déjà commercialisés.

L'effet inhibiteur d'entartrage d'ions métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+}) se traduit par la formation de carbonates mixtes de calcium et de cuivre $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ et les carbonates de zinc et de calcium $\text{Zn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$. Le mécanisme de l'inhibition repose sur l'énergie de déshydratation des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} qui est plus importante que celle des ions Ca^{2+} , ceci permet de bloquer la croissance des germes formés [33,97,129,130]. A leur tour, les ions métalliques du fer jouent un rôle important dans l'inhibition de l'entartrage [131-134].

Le tripolyphosphate de sodium s'adsorbe facilement sur les germes cristallins à cause de leurs dimensions qui sont proches de celles des structures de ces germes. Dans la maille de calcite, les atomes de calcium sont à une distance de $4,96 \text{ \AA}$ les uns des autres, alors que dans les polyphosphates, la distance entre les atomes de phosphore est de $4,99 \text{ \AA}$ [31,32,52,135].

Les phosphonates ont largement montré leur efficacité vis-à-vis du carbonate de calcium [136] et vis-à-vis du sulfate de baryum [137]. Le tableau 3-2 donne, pour une eau carboniquement pure à 30°F , la concentration efficace exprimée en mg.L^{-1} et en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ des phosphonates de la série Dequest (Monsanto) qui empêchent le dépôt de carbonate de calcium dans les conditions de la chronoélectrogravimétrie.

Phosphonate	Concentration efficace (mg.L^{-1})	Concentration efficace ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
2000	0,8	-
2006	1,43	1,33
2010	0,2	-
2016D	0,25	0,62
2041	0,7	-
2046	2,58	1,47
2054	2,7	1,32
2060 S	1	-
2066	2,10	1,56

Tableau 3-2: Concentrations efficaces exprimées en mg.L^{-1} et $\mu\text{mol.L}^{-1}$ des phosphonates de la série Desquest (Monsanto) inhibant l'entartrage d'une eau à 30°F dans des conditions usuelles de la chronoélectrogravimétrie [100].

Le plus efficace est l'acide hydroxy-1éthylidènediphosphonique-1,1 (HEDP), il est actif à la concentration de $0,62 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$) [100].

Une concentration de $9,1.10^{-8} \text{ M}$ de HEDP est suffisante pour empêcher complètement la croissance cristalline du carbonate de calcium pour plus de 100 heures [138].

R. Rosset et S. Douville [17] ont montré que de très faibles concentrations d'inhibiteurs du type phosphonates organiques ou polycarboxylates inhibaient la précipitation de carbonate de calcium dans les eaux de forage d'El Hamma. Les concentrations efficaces de ces inhibiteurs sont de l'ordre de 1,1 jusqu'à 1,5 mg/L .

A signaler qu' en utilisant la méthode chronoélectrogravimétrique, Loic Vergniol [139] a constaté que l'ajout de 5 ppm de HEDP commercialisé par la série Desquest (Monsanto), modifie totalement les cinétiques et inhibe complètement les dépôts sur une électrode en or.

M.M.Reddy et G.H.Nancollas ont remarqué avec le critère de la croissance cristalline que HEDP est le meilleur parmi une gamme de phosphonates étudiée, pour des concentrations en produits purs de 0,5 ppm [36].

Le même résultat a été acquis par Shiliang He et Amy T.Kan [140] lorsqu'ils ont comparé une gamme de phosphonates entant qu'inhibiteurs de tartre.

L'ajout de 0,5 à 0,6 ppm de l'acide amino triméthylènediphosphonique "ATMP" inhibe l'incrustation du carbonate de calcium dans les conditions de la chronoampérométrie [141] .

Un certain nombre de substances organiques d'origine naturelle ont un pouvoir tartrifuge reconnu: c'est le cas des métabolites d'algues planctoniques [112] et des matières humiques [142].

D'après ces travaux, on constate que les phosphonates offrent la meilleure efficacité de l'inhibition du dépôt de carbonate de calcium, donc il est commode d'étudier leurs mécanismes d'actions contre le tartre et leurs impacts environnementaux.

3-3- Mécanisme d'action contre le tartre [36,69]

Les anti-tartres qui empêchent la précipitation pour des doses bien inférieures à la valeur stœchiométrique nécessaire à la séquestration ou à la chélation sont appelés "inhibiteurs à effet de seuil". Ces produits sont capables d'inhiber les dépôts en agissant sur:

- la période de germination,
- la période de croissance,
- ou à la fois sur la période de germination et de croissance .

3-3-1- Inhibition de la germination [69,94,112]

La germination peut être inhibée, ou au moins retardée, si la réaction élémentaire résultant de l'association des ions calcium et des ions carbonates est elle même inhibée.

Dans cette catégorie entre des composés organiques qui sont présents généralement dans les eaux naturelles et en particulier dans les eaux superficielles. D'après les recherches en cours, il s'agit de composés métabolisés par certains micro-organismes des eaux. Ces composés constituent une partie de ce que l'on nomme "les matières organiques" de l'eau sans que l'on connaisse avec précision leur composition. Ils sont parfois confondus avec les acides humiques qu'ils accompagnent, bien que ceux-ci ne présentent en fait qu'un pouvoir inhibiteur très faible voire nul.

Ces composés peuvent retarder la germination du carbonate de calcium mais n'en modifient pas la croissance. Leur présence peut être mise en évidence par des essais d'électrodeposition tels que ceux mis au point par Lédion [59]. Ils tendent à accroître le temps d'entartrage sans modifier la qualité de la couche de carbonate de calcium formée sur la surface de l'électrode de travail et sans en modifier l'adhérence.

3-3-2- Inhibition de la croissance

L'inhibition de la croissance a été largement étudiée dans le cas de l'addition à l'eau de composés tels que les polyphosphates [31,32,52] ou certains composés organophosphorés [17,139]. Ces composés présentent une grande affinité pour le carbonate de calcium solide sur la surface où ils s'adsorbent. Cette adsorption entraîne une modification des propriétés de surface du solide et en particulier un changement de la charge électrique qui, initialement positive devient négative [69].

Dans ce cas, la germination du carbonate est toujours possible mais dès leur apparition, les germes sont inhibés et ne peuvent plus croître. Dans le cas d'un test d'électrodeposition, l'effet de ces composés se manifestera par une légère augmentation du temps d'entartrage accompagnée d'un accroissement important du courant résiduel. Cette intensité résiduelle tend d'ailleurs vers l'intensité initiale lorsque la concentration en inhibiteur devient suffisante.

3-3-3- Mécanisme d'action des phosphonates

Ces produits agissent à des teneurs faibles et leur mode d'action est comme suit: 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. Ceci entraîne un retard à la croissance du cristal ce qui diminue la quantité du dépôt sur la surface à protéger. La déformation de la structure du cristal provoque une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé en réduisant l'incrustation [2,17,36,100].

Dans une étude très intéressante consacrée à la prévention des précipitations par les organophosphonates, M.M.Mayer et G.H.Nancollas [36] ont proposé un schéma explicatif de l'action tartrifuge de ces produits. Cette explication s'appuie sur trois faits expérimentaux:

- ✓ la technique de la précipitation par ensemencement qui montre que l'effet tartrifuge peut être modélisé selon un isotherme de Langmuir conduit à l'idée qu'au départ on est

en présence d'un phénomène d'adsorption de l'organophosphonate sur les cristaux en cours de croissance.

✓ l'observation selon laquelle l'effet tartrifuge se manifeste à des concentrations inférieures à 0,1% des ions calcium présents en solution exclut par ailleurs la possibilité d'une complexation de ces ions dans la solution .

✓ par les méthodes B.E.T classique on peut mesurer la surface développée des cristaux d'ensemencement. Même en supposant la formation d'une couche monomoléculaire, les quantités de tartrifuges présentes aux doses efficaces sont considérablement trop faibles pour retenir l'hypothèse d'une adsorption uniforme sur les phases cristallines.

Dans ces conditions, les auteurs se rallient à l'idée d'une adsorption sélective au niveau des sites de croissance. C'est la seule hypothèse qui permet de rendre compte de l'efficacité constatée à d'aussi faibles concentrations [2,31,32,52,143,144].

Les phosphonates pourraient complexer sélectivement les ions calcium sur les sites de croissance de la molécule .La présence de cette molécule volumineuse sur le site actif peut alors gêner la mise en place des ions CO_3^{2-} correspondant au processus de croissance normal du cristal [36].

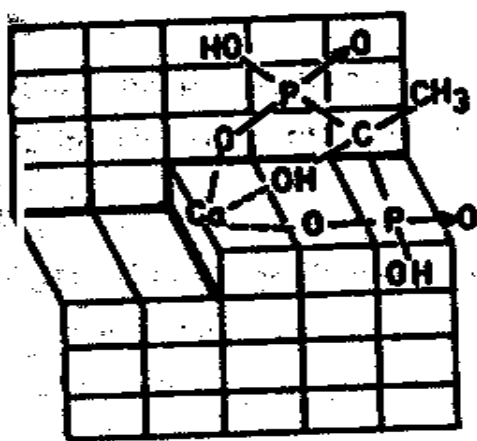


Figure 3-1: Représentation schématique de la complexation d'un ion Ca^{2+} appartenant à un site actif de croissance par une molécule de HEDP[36].

L'analogie structurelle entre le radical phosphonique $-\text{PO}_3^{2-}$ et le CO_3^{2-} (l'anion se fixant normalement sur les sites actifs) crée une compétition entre ces derniers, gênant la croissance [139].

La forme la plus active du groupe phosphonate est: $\text{-PO}_3\text{H}^-$ selon Grabenstetter et Al [145]. En fait, l'efficacité de l'inhibiteur dépend non seulement d'une analogie de configuration entre l'anion arrivant normalement sur un site actif et le groupement phosphonate $\text{-PO}_3\text{H}^-$, mais aussi de la possibilité pour ces ions de se lier à Ca^{2+} . Le fait que cette liaison ne se fasse bien qu'avec les formes disposant de groupes OH, incite à penser que l'atome d'hydrogène joue un rôle essentiel dans cette liaison [139].

3-4- Impact environnemental des phosphonates

Le traitement chimique n'est acceptable qu'à trois conditions:

- rejeté dans la rivière, le produit ne peut être toxique pour la faune et la flore,
- il ne peut être eutrophisant,
- il ne doit pas influencer défavorablement le traitement de l'eau pour les industries situées en aval du point du rejet.

La majorité des inhibiteurs d'entartrement disponibles actuellement sur le marché résultent de mélanges d'acides phosphoniques et/ou de polymères organiques. Ces composés ne sont que très faiblement toxiques voire non toxiques. Eu égard aux faibles doses utilisées (de 1 à 5 g actifs/m³), on peut considérer que leur rejet ne pose aucun problème d'empoisonnement du milieu naturel [146].

Mis à part les polyphosphates qui s'emploient de moins en moins, tous les autres inhibiteurs, surtout les phosphonates et les polymères organiques, possèdent une remarquable stabilité en milieu aqueux et ce dans des gammes importantes du pH et de températures. Leur emploi ne s'accompagne donc pas d'un éventuel danger d'eutrophisation à courte durée [36,100,146].

Environ 11000 tonnes de phosphonates sont utilisés en Europe par an et 10000 tonnes en USA [147].

Aucune mesure, des phosphonates dans les échantillons normaux, n'a été reportée, seules les données sur les eaux résiduelles sont disponibles. Ceci est principalement, dû au fait que la plupart des méthodes analytiques ne peuvent pas mesurer les phosphonates dans les eaux normales à des basses concentrations [148].

Les concentrations des phosphonates trouvées dans les eaux résiduaires issues des usines Suisses sont:

de: $< 0,05$ à $0,85\mu\text{M}$ de l'ATMP (l'acide amino triméthylènegphosphonique), $< 0,05$ à $0,15\mu\text{M}$ de l'EDTMP (l'acide éthylène diamino tétraméthylènegphosphonique) et de $< 0,05$ à $1,7\mu\text{M}$ de l'DTPMP (l'acide diéthylène triamino pentaméthylènegphosphonique). La grande concentration de l'EDTMP était détectée dans les eaux résiduaires des usines de l'industrie textile, suite à son utilisation comme stabilisant du peroxyde, agent de blanchiment . Ainsi une concentration de $0,2$ à $1,1\mu\text{M}$ de l'ATMP a été trouvée. Les deux produits de décomposition de ce dernier sont aussi détectés dans ces eaux avec une concentration de $0,08$ et $0,015\mu\text{M}$, pour le premier et de $0,49$ et $0,3\mu\text{M}$ pour le second [147,149].

Le destin environnemental de ces phosphonates a suscité une attention considérable .

Les phosphonates sont caractérisés par la présence d'une liaison C-P résistante à l'hydrolyse par sa rigidité [22,36,150].

Le premier phosphonate découvert dans la nature est un amino- phosphonate. Il a été trouvé dans les plantes et dans beaucoup d'animaux, spécialement dans les membranes.

Les phosphonates sont des composés présents dans différents organismes, tels que, les bactéries, les champignons, les moisissures,.....et d'autres, mais le rôle biologique des phosphonates naturels demeure mal compris .

En raison de la présence des phosphonates naturels dans l'environnement, les bactéries jouent un rôle important dans la biodégradabilité des phosphonates. Elles ont la capacité de les métaboliser en tant qu'une source nutritive. Ces bactéries sont capables de rompre la liaison C-P et utiliser les phosphonates comme une source nutritive pour la croissance. Les amino- phosphonates peuvent également être employés comme une source d'azote par certaines bactéries [148].

R.Rosset [17,100] a suggéré d'utiliser un phosphonate ou un polycarboxylate, dans le cas où le problème d'eutrophisation (développement d'une algue verte) devient gênant, dans les bassins traités par les phosphates.

Partie Expérimentale

Chapitre 4:

La caractérisation de l'eau et de dépôt

4-1- Introduction

La papeterie de Baba-Ali a mis en exploitation une nappe d'eaux fossiles afin de réaliser ses activités. Ces eaux sont utilisées dans toute la chaîne de production du papier.

Les eaux de forage considérées sont d'une importante salinité ($1,209 \text{ g.L}^{-1}$). Leurs utilisations engendrent des dépôts au niveau des parois en contact avec l'eau.

Nous présenterons dans ce chapitre, les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de forage utilisée pour le fonctionnement des pompes à vide et la nature du dépôt formé à l'intérieur de la pompe.

4-2- Caractérisation de l'eau

Le prélèvement de l'eau est effectué en amont et en aval de la pompe à vide, dans le but d'étudier la variation en concentrations:

- des ions responsables de l'entartrage et la variation du pH de l'eau
- des compagnons de cristallisation (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} et Mg^{2+}).

4-2-1-Paramètres étudiés

4-2-1-1-pH : le pH a été mesuré suivant la méthode électrométrique par un pH-mètre de marque HACH, muni d'une électrode de même marque.

4-2-1-2-La conductivité : elle exprime la quantité des ions dissous dans l'eau. La mesure a été réalisée par un conductimètre de marque TOLEDO. La constante de la cellule est égale à 1.

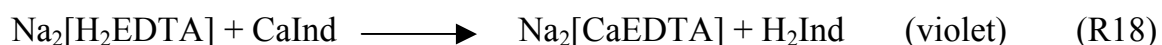
4-2-1-3-La dureté : elle est obtenue par la somme des concentrations en degré français de Ca^{2+} et Mg^{2+} et s'exprime par le titre hydrométrique (TH), (dureté totale) [35,60].

$$\text{TH} = T_{\text{Ca}} + T_{\text{Mg}} \quad (4.1)$$

T_{Ca} : titre calcique; T_{Mg} : titre magnésien.

- La méthode complexométrique sert à doser les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} simultanément présents en solution à un $\text{pH} = 10$, fixé par l'ajout de NH_4OH . L'EDTA forme des complexes stables avec ces cations, le point équivalent du titrage est indiqué par le virage de la coloration du rose au bleu en utilisant l'indicateur noir eriochrome.

- La dureté calcique est mesurée par la méthode précédente mais après avoir précipité le magnésium sous forme d'hydroxyde de magnésium par l'ajout de NaOH à 2N ($\text{pH} = 12$ à 13), le virage de l'indicateur murexide de la coloration rose à violette indique le point équivalent du titrage.



4-2-1-4-L'alcalinité [35,60]

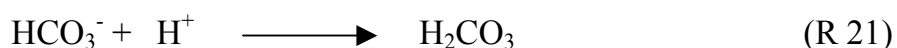
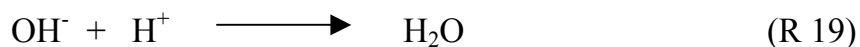
Elle est mesurée par la somme des anions hydrogénocarbonates, carbonates et hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux et est exprimée par le titre alcalimétrique complet.

* A pH inférieur à 8,3, le TAC est mesuré par acidification du milieu jusqu'à un $\text{pH} = 4,4$ et le TAC exprime alors la teneur en hydrogénocarbonates.

* A pH supérieur à 8,3 il peut y avoir coprésence de carbonates, voire présence d'hydroxydes alcalins. On réalise alors deux mesures successives:

- On titre par l'acide jusqu'à $\text{pH} = 8,3$; ce qui nous conduit à la mesure du titre alcalin ou TA
- On poursuit le dosage jusqu'à $\text{pH} = 4,4$ ce qui pour la totalité de l'acide versé nous conduit à la mesure du titre alcalimétrique complet ou TAC (dureté temporaire).

Les réactions successives sont:



Suivant les rapports entre TA et TAC/2, les fractions des trois anions concernés sont données dans le tableau 4-1

Tableau 4-1: Signification des TA et TAC [35]

	TA = 0	TA < TAC/2	TA = TAC/2	TA > TAC/2
HCO ₃ ⁻	TAC	TAC - 2TA	0	0
CO ₃ ²⁻	0	2TA	TAC	2(TAC - TA)
OH ⁻	0	0	0	2TA - TAC

L'alcalinité est mesurée par la méthode électrométrique à l'aide d'un pH-mètre HACH, muni d'une électrode de même marque.

4-2-1-5-Dosage des chlorures [60]

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent.

4-2-1-6-Dosage du sodium et du potassium [125]

Le photomètre de flamme JENWAY, nous a permis de doser ces cations. L'émission de flamme impose que les mesures soient faites à partir d'un échantillon transformé à l'état d'atomes libres. Par conséquent, la prise d'essai est portée à une température de 2200 K (mélange butane/ air) pour que les éléments présents passent sous forme de gaz à l'état atomique. Pour isoler une bande spectrale recouvrant la raie d'émission choisie, on utilise un filtre coloré interchangeable. L'intensité des radiations émises (I_e) par la très faible fraction d'atomes passés à l'état excité par effet de la température est proportionnelle à la concentration (C).

$$I_e = K.C \quad (4.2)$$

K: coefficient propre à chaque élément.

4-2-1-7-Dosage du fer et du manganèse [125]

La méthode utilisée pour ce dosage est l'absorption atomique, elle a le même principe que la méthode précédente (émission de flamme), c'est à dire l'échantillon doit être transformé à l'état d'atomes libres.

Contrairement à l'émission de flamme, l'absorption atomique mesure l'absorption optique des atomes restés à l'état fondamental de l'élément lorsqu'il est éclairé par une source de longueur d'onde convenable ($\lambda_{\text{Fe}} = 217 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Mn}} = 279,7 \text{ nm}$).

Le signal mesuré par le spectromètre d'absorption atomique, de marque Unicam939 (muni d'une lampe Unicam 939 , 26024A pour le dosage du fer et d'une lampe Unicam 939, 259980 pour le manganèse), traduit l'absorbance de l'élément dans la flamme.

$$A = K.C \quad (4.3)$$

K: coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

A: absorbance

C: concentration de l'élément

4-2-1-8-Dosage des sulfates

Il repose sur la méthode colorimétrique (néphélométrique), en utilisant un spectrophotomètre UV/VIS de marque JAS.CO (V-530) à une longueur d'onde de 420nm. On utilise du chlorure de baryum et une solution stabilisante pour former les sulfates de baryum selon la réaction:



L'absorbance mesurée par le spectrophotomètre UV-VIS traduit la concentration des sulfates dans l'échantillon, selon la loi de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon.l.C \quad (4.4)$$

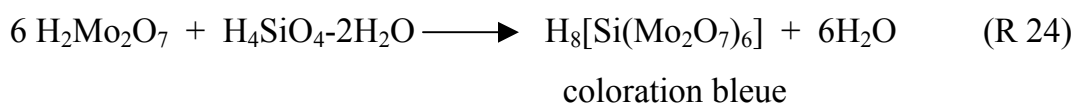
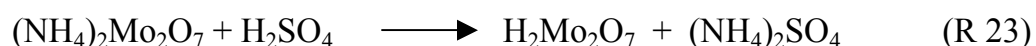
A: absorbance , L: l'épaisseur de la solution traversée (la cuve) en cm,
C: concentration molaire

ϵ : coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde à laquelle s'effectue la mesure ($\text{L.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

4-2-1-9-Dosage de la silice

Elle est dosée selon la méthode colorimétrique à une longueur d'onde $\lambda = 610 \text{ nm}$, mais en utilisant des cuves et des cellules en polystyrène.

Nous mélangeons notre échantillon à une solution de molybdate d'ammonium dans l'acide sulfurique. Après une agitation pendant 5 mn, nous rajoutons de l'acide oxalique à 10% (la couleur bleue obtenue est stabilisée par l'ajout d'une solution stabilisante). La réaction se termine au bout de 15mn environ. On aboutit aux équations suivantes:



4-2-1-10-Dosage des nitrates

Ils sont analysés par un autoanalyseur à flux continu de marque SKALAR.

4-2-1-11-Dosage de l'oxygène dissous

La mesure de la teneur de l'oxygène dissous dans l'eau est assurée par un oxymètre de marque Oxi 538 WTW, muni d'une électrode de marque StirrOx G WTW.

4-2-1-12-Dosage de l'anhydride carbonique [60]

L'anhydride carbonique libre de l'eau est neutralisé par un léger excès d'une solution d'hydroxyde de sodium. Cet excès est ensuite déterminé à l'aide d'une solution titrée d'acide.

Dans une fiole jaugée, on introduit 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,025N. Puis on complète la fiole jusqu'au trait de jauge, par l'eau à analyser, en prenant soin d'éviter toute agitation ou brassage d'air. On ajoute quelques gouttes de la solution de phénolphthaléine et on obture le ballon à l'aide d'un bouchon de caoutchouc bien propre. On retourne le flacon lentement afin d'homogénéiser la solution qui doit

prendre une teinte rose. Dans le cas contraire, on opère avec une quantité d'hydroxyde de sodium plus grande. Ensuite, on déverse la solution ainsi que les eaux de lavage du ballon dans une fiole conique ou un bécher. On effectue le rinçage avec de l'eau permutée fraîchement bouillie. On titre alors à l'acide chlorhydrique 0,1N jusqu'à la décoloration. En même temps on fait un essai à blanc avec la solution d'hydroxyde de sodium seule, en opérant dans les mêmes conditions, mais en pratiquant la dilution avec l'eau permutée neutre, rigoureusement exempte d'anhydride carbonique.

4-2-2- Résultats et interprétations

4-2-2-1-Analyse physico-chimique de l'eau

L'eau a été analysée en amont et en aval de la pompe, les résultats de l'analyse sont récapitulés dans les tableaux 4-2 et 4-3

Tableau 4-2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau en amont de la pompe:

Température (°C)					20				
pH					7,41				
Conductivité électrique (µs/cm)					1856				
Dureté totale TH (°F)					56,15				
Dureté calcique T _{Ca} (°F)					40,30				
Dureté magnésienne T _{Mg} (°F)					15,85				
Titre alcalimétrique complet TAC (°F)					32,70				
Oxygène dissous O ₂ (mg/L)					8,31				
Dioxyde de carbone libre CO ₂ (mg/L)					26				
Cations					Anions				
Elément	mg/L	mmol/L	meq/L	°F	Elément	mg/L	mmol/L	meq/L	°F
Ca ⁺⁺	161,2	4,03	8,06	40,3	HCO ₃ ⁻	398,94	6,54	6,54	32,70
Mg ⁺⁺	38,35	1,60	3,17	15,85	Cl ⁻	358,90	10,11	10,11	50,55
Na ⁺	164	7,13	7,13	35,65	SO ₄ ²⁻	72,10	0,75	1,50	7,51
K ⁺	2,7	0,07	0,07	0,35	NO ₃ ⁻	13,00	0,21	0,21	1,05
Fe ⁺⁺⁺	<0,05	-	-	-					
Mn ⁺⁺	<0,05	-	-	-	SiO ₂	29,8	-	-	
Total			18,43					18,36	

On peut calculer la force ionique par la relation: $\mu = 1/2(\sum v_i^2 C_i)$ (4.5)

soit $\mu = 24,79$ mmol/L.

La salinité totale: 1,209 g/L

Tableau 4 -3 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau en aval de la pompe:

Température	(°C)	20							
pH		7,88							
Conductivité électrique	(μs/cm)	1790							
Dureté totale TH	(°F)	53,32							
Dureté calcique T _{Ca}	(°F)	37,5							
Dureté magnésienne T _{Mg}	(°F)	15,82							
Titre alcalimétrique complet TAC	(°F)	29,8							
Oxygène dissous O ₂	(mg/L)	-							
Dioxyde de carbone libre CO ₂	(mg/L)	-							
Cations					Anions				
Elément	mg/L	mmol/L	meq/L	°F	Elément	mg/ L	mmol/L	meq/L	°F
Ca ⁺⁺	150,00	3,75	7,5	37,5	HCO ₃ ⁻	363,6	5,96	5,96	29,8
Mg ⁺⁺	38,3	1,60	3,16	15,82	Cl ⁻	350	9,85	9,85	49,29
Na ⁺	164	7,13	7,13	35,65	SO ₄ ⁻⁻	72,00	0,75	1,50	7,5
K ⁺	2,7	0,07	0,07	0,35	NO ₃ ⁻	13,00	0,21	0,21	1,05
Fe ⁺⁺⁺	<0,05	-	-	-					
Mn ⁺⁺	<0,05	-	-	-	SiO ₂	29,5	-	-	
Total			17,86					17.51	

$\mu = 23,81 \text{ mmol/L}$.

La salinité totale: 1,1536 g/L.

- L'efficacité de dégazage de la pompe est prouvée par la décroissance de la teneur en dioxyde de carbone et en oxygène dissous.
- L'évolution du pH entre l'entrée et la sortie de la pompe résulte du dégazage qui se produit à l'occasion du passage de l'eau. Ce dégazage est à l'origine de la déstabilisation de l'eau, et par voie de conséquence, du déclenchement du processus d'entartrage. Le calcul de la pression partielle du CO_2 de l'équilibre et de la sursaturation β en amont et en aval de la pompe précise ces données.
- La précipitation du carbonate de calcium n'est pas influencée par la présence des ions sodium, potassium, chlorures, sulfates et nitrates, suite à l'invariabilité de leurs concentrations en amont et en aval de la pompe, donc ils ne participent pas à la croissance cristalline.
- La teneur des eaux en silice est faible, par conséquent, cette dernière n'induit pas au dépôt entartrant.
- On remarque que le magnésium, bien qu'abondant dans l'eau de forage, ne contribue presque pas au dépôt de tartre. Ceci est dû au fait que l'hydroxyde de

magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est moins soluble que le carbonate de magnésium MgCO_3 et qu'il ne précipite qu'à des pH élevés ($\text{pH} \geq 9,7$) [151], lesquels ne sont pas atteints pour cette eau.

- La chute en concentration des ions calcium et hydrogénocarbonate indique qu'ils sont responsables de l'entartrage : $\Delta [\text{Ca}^{2+}] = \Delta [\text{HCO}_3^-] \approx 2,8^\circ\text{F} \approx 28 \text{ ppm CaCO}_3$
- Le dépôt de CaCO_3 provoque la décroissance de la conductivité de $1856 \mu\text{S/cm}$ à $1790 \mu\text{S/cm}$

4-2-2-2-Calcul de la pression partielle de CO_2 d'équilibre (pCO_2) et de la sursaturation (β)

Les éléments de calcul sont empruntés à Roques [15]

$$\text{pCO}_2 = D [\text{CO}_2] = \frac{D \cdot \text{TAC}(\text{°F}) \cdot 10^{K_1 - \text{pH}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}{5 \cdot 10^3} \quad (4.6)$$

$$\beta = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}]}{\text{JI}} = \frac{\text{TAC}(\text{°F}) \cdot T_{\text{Ca}}(\text{°F}) \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-} \cdot 10^{\text{pH} - K_2}}{5 \cdot 10^7 \cdot \text{JI}} \quad (4.7)$$

$$- \log(\text{JI}_{\text{calcite}}) = 171,9065 + 0,077993T - 2839,319/T - 71,595 \log(T) \quad 0^\circ\text{C} \leq t \leq 90^\circ\text{C} \quad (4.8)$$

$$- \log(\text{JI}_{\text{aragonite}}) = 171,9773 + 0,077993T - 2903,293/T - 71,595 \log(T) \quad 0^\circ\text{C} \leq t \leq 90^\circ\text{C} \quad (4.9)$$

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

JI: produit de solubilité de la variété cristallographique du CaCO_3 considérée.

f_a : coefficient d'activité de l'espèce a.

D: constante de Henry ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{atm}$)

	Entrée	Sortie
pH	7,41	7,88
T _{Ca} (°F)	40,30	37,5
TAC (°F)	32,70	29,8
pCO ₂ (atm)	1,90 10 ⁻²	4,266 10 ⁻³
β (calcite)	3,80	18,90
β (aragonite)	2,85	13,89

Tableau 4-4: Variation de la pCO₂ d'équilibre et la sursaturation entre l'entrée et la sortie de la pompe.

L'efficacité du dégazage est encore prouvée par la chute de la pCO₂ de 1,9.10⁻² à 4,266.10⁻³ atm. Cette chute entraîne une élévation du pH de 7,41 à 7,88 ce qui permet d'augmenter la concentration de CO₃²⁻ et par là même, la sursaturation définie comme étant le rapport du Produit d'Activité Ionique PAI "[CO₃²⁻][Ca²⁺]" et du produit de solubilité.

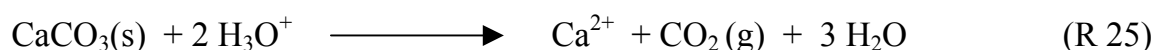
Ces calculs montrent bien que cette eau est thermodynamiquement calcifiante (β élevé). Or les essais de J.Lédion [59] effectués sur des eaux en apparence identiques (mêmes compositions chimiques) ayant le même degré de sursaturation, ont montré que les vitesses d'entartrage obtenues sont extrêmement variées. Donc la thermodynamique apparaît nécessaire mais insuffisante pour rendre compte correctement des phénomènes constatés. En effet, il est difficile de prévoir si une eau va être entartrante avec les considérations uniquement thermodynamiques [32,59,84,101]. Ce sont toutes ces constatations qui nous ont incités à définir et à mettre au point un essai d'entartrage accéléré qui permet de mesurer le caractère entartrant (incrustant) d'une eau [33,100,101,104]. En outre cet essai doit servir à vérifier l'efficacité de notre inhibiteur synthétisé.

4-3- Caractérisation du dépôt

Un échantillon de dépôt est prélevé de l'intérieur de la pompe, plus précisément celui déposé sur le rotor de la pompe.

4-3-1-Analyse chimique du dépôt

Le but de cette analyse est de pouvoir évaluer quantitativement l'importance du carbonate de calcium dans le dépôt. La méthode consiste à dissoudre le tartre, présent dans une quantité de dépôt donnée dans un excès d'acide chlorhydrique selon la réaction:



On dose le calcium (par la méthode complexométrique) présent dans la solution ainsi obtenue. On suppose que le calcium dosé provient exclusivement de la dissolution du carbonate de calcium ayant précipité dans la pompe à vide.

Avant tout, on s'assure que le dépôt est bien sec, ceci afin de réaliser une pesée précise. Pour cela, on passe le prélèvement à l'étuve pendant 2 heures, puis on le laisse refroidir dans un dessiccateur.

On dissout l'échantillon pesé dans un volume suffisant de l'acide chlorhydrique selon le nombre de moles et on maintient la solution sous agitation pendant 1 heure.

On vérifie la fin de la réaction par l'absence de dégagement gazeux et l'augmentation du pH de 1 à une valeur de 2 à 4 après dissolution.

On dilue cette solution puis on procède au dosage du calcium par la méthode complexométrique.

Le carbonate de calcium représente 98,75% du dépôt, c'est la forme prédominante au-dessous de 85°C [36].

Afin de définir la variété cristallographique de CaCO_3 déposé, on a procédé à un examen par microscopie électronique à balayage.

4-3-2- Examen par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'examen par MEB d'un échantillon de tartre déposé sur les aubes du rotor de la pompe illustre que le carbonate de calcium précipite sous forme d'un mélange de calcite et quelques buissons d'aragonite. Les photos sont prises, sur le MEB "Phillips ESTEM XL30 FEG".

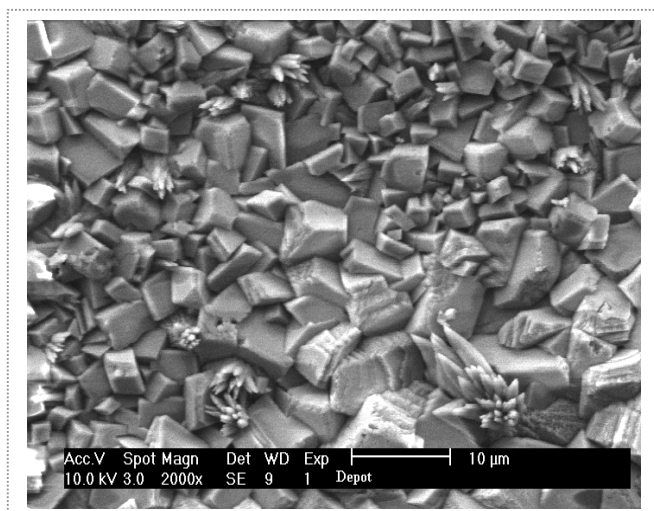


Figure 4-1 : Examen par MEB d'un dépôt de tartre recueilli dans le rotor de la pompe à vide.

La coexistence des deux formes s'exprime par le gradient de la température (de 25 à 40°C) de l'eau circulant dans la pompe, température qui favorise la formation de la calcite, sachant que la forme aragonitique est favorisée par la présence de magnésium, ce dernier, induisant ce type de cristallisation tout en ne précipitant pas lui-même [16,17,80,151]. De plus, à l'abri de l'air et par conséquent en absence de CO₂, la proportion d'aragonite croît régulièrement depuis la température ambiante jusqu'à 100°C [75].

4-3-3-Analyse du dépôt par l'énergie dispersive aux rayons -X (EDAX)

L'analyse qualitative du dépôt par l'EDAX, précédemment examiné par le MEB prouve la présence unique des éléments suivants: le carbone, l'oxygène et le calcium.

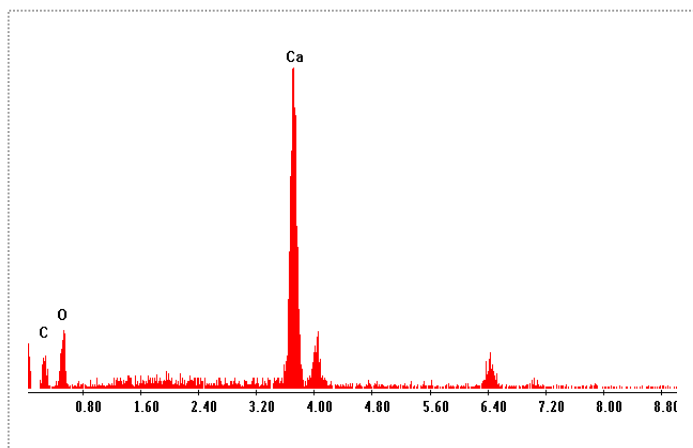


Figure 4-2 : La microanalyse d'un dépôt de tartre recueilli dans le rotor de la pompe à vide.

En effet la pompe à vide est colmatée par 98,75 % de carbonate de calcium cristallisé sous les deux formes: calcite en proportion majoritaire et quelques buissons aragonite.

4-3-4- Estimation de la quantité de tartre déposé

L'analyse chimique de l'eau en amont et en aval de la pompe montre la chute de $\sim 0,28$ mmol/L de Ca^{2+} et $\sim 0,27$ mmol/L de HCO_3^- .

$$\Delta [\text{Ca}^{2+}] \approx \Delta [\text{HCO}_3^-] \approx 0,28 \text{ mmol/L} \approx 2,8^\circ\text{F} \approx 28 \text{ ppm CaCO}_3$$

Tableau 4-5 : Estimation de la quantité annuelle de tartre déposé

Débit d'eau	(L/h)	18 000
Quantité de CaCO_3 déposé correspondante 1 L d'eau	(mg)	28
Quantité de CaCO_3 déposé correspondante 18 000 L d'eau	(mg)	504 000
Quantité de CaCO_3 déposé	(g/h)	504
Quantité journalière de CaCO_3 déposé	(Kg/j)	12,10
Quantité mensuelle de CaCO_3 déposé	(Kg/mois)	363
Quantité annuelle de CaCO_3 déposé	(Kg/an)	4 356,5

4-4-Conclusion

Le tartre déposé sur le rotor de la pompe est relié :

- ◆ Au renouvellement de l'eau de mauvaise qualité et sans aucun traitement; qui est le point névralgique.
- ◆ A la nature du travail de la pompe: le dégazage qui se produit à l'occasion du passage de l'eau, pour pré sécher les rouleaux à papier, conduit à l'augmentation du pH et à la déstabilisation de l'eau et par voie de conséquence, au déclenchement du processus d'entartrage.
- ◆ A l'élévation de la température de l'eau (de 25 à 40°C) résultant du mouvement mécanique du rotor, favorisant ainsi le dépôt de tartre en l'orientant sous différentes formes.

L'ensemble des résultats permet d'affirmer que:

La pompe est colmatée par un dépôt de 98,75 % de carbonate de calcium, constitué en majorité, de calcite associée à quelques buissons d'aragonite.

Cette quantité de tartre déposé alourdit et bloque la rotation du rotor avec le temps, sans compter les ravages causés à toute l'installation de la papeterie, nécessitant l'arrêt du travail pour le nettoyage, ce dernier s'effectue généralement par la vaccination d'acide. Cette dernière provoque la corrosion de la pompe et consomme une grande quantité d'acide. Pour éviter ces conséquences néfastes, il est envisagé de privilégier le traitement chimique interne basé sur l'emploi des inhibiteurs d'entartrage.

Chapitre 5:

Synthèse de l'inhibiteur

5-1-Introduction

De nos jours, la chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques et technologiques. Les dérivés organiques du phosphore sont très utilisés, dans différents domaines .

Les acides diphosphoniques font partie des substances organophosphorées, qui possèdent un fort pouvoir tartrifuge [17,22,36,100]. Ils sont utilisés en médecine, dans la scintigraphie osseuse pour le diagnostic des métastases osseuses, dans la désinfection et dans le traitement du déséquilibre du calcium dans l'organisme humain, des intoxications par certains métaux et des caries dentaires, ... [152,153].

Dans l'industrie, ils sont utilisés dans la fabrication des inhibiteurs de corrosion [136,139], des détergents, des inhibiteurs d'entartrage [100,136,139] et comme complexants de divers métaux [145,147,148,149,155].

La formule générale des acides diphosphoniques est : $(\text{HO})(\text{XO})(\text{O})\text{P}-\text{G}-\text{P}(\text{O})(\text{OX})(\text{OH})$. Dans le cas où : $\text{X} = \text{H}$ et $\text{G} = -\text{C}(\text{OH})(\text{R})-$; on obtient les acides hydroxyalkylènediphosphoniques $[(\text{HO})(\text{HO})(\text{O})\text{P}]_2\text{C}(\text{OH})(\text{R})$. Ces acides sont aussi appelés acides 1-hydroxyalkylène-1,1-bisphosphoniques; le terme alkylène peut être remplacé par alkylidène ou alcane. Ils sont nommés aussi acide (1-hydroxy-1-phosphonoalkyl)phosphonique ou bis-(dihydroxyphosphinyl)-hydroxyalcane [156,157].

Ces acides sont d'excellents tartrifuges vu la présence de deux groupements $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OH})$. Ils possèdent également d'autres qualités, telles que leur stabilité thermique [36,150], leur biodégradabilité lente [17,36,100,146,148] et leur facilité de synthèse. C'est la raison pour laquelle notre choix s'est porté sur ces acides.

5-2- Méthodes de synthèse des organophosphorés

- ♦ Les phosphonates sont largement synthétisés selon la réaction d'Arbizov [158].
- ♦ Il existe plusieurs méthodes de synthèse des divers types d'acides diphosphoniques. Les réactions impliquées dans ces synthèses varient particulièrement avec la nature chimique du groupement qui sépare les deux atomes de phosphore de l'acide.
- ♦ Les acides alkylènediphosphoniques $(\text{HO})(\text{HO})(\text{O})\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OH})$ sont facilement préparés par hydrolyse à reflux des tétraalkylalkylènediphosphonates sous l'action d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique [159].

Les acides aminoalkylènediphosphoniques $[(\text{HO})(\text{HO})(\text{O})\text{P}]_2\text{C}(\text{R})(\text{NH}_2)$ peuvent être préparés par les réactions du trichlorure de phosphore avec les nitriles en présence d'acide phosphoreux [157].

Les acides alkylaminodiméthylènediphosphoniques $[(\text{HO})(\text{HO})(\text{O})\text{P}-\text{CH}_2]_2\text{N}(\text{R})$ sont synthétisés par les réactions d'amines primaires avec le formaldéhyde et l'acide phosphoreux en présence d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique [160].

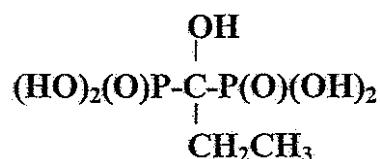
Les acides hydroxyalkylènediphosphoniques $[(\text{HO})(\text{HO})(\text{O})\text{P}]_2\text{C}(\text{OH})(\text{R})$, que nous avons retenus pour l'inhibition de l'entartrage, peuvent être préparés par différentes méthodes décrites dans le paragraphe suivant.

5-3- Synthèse des acides hydroxyalkylènediphosphoniques

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de ces acides. Parmi elles:

- ♦ Les réactions du phosphore blanc avec les acides carboxyliques en présence de l'oxygène à 80 °C [154].
- ♦ Les réactions des chlorures d'acyle $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$ avec le tris(triméthylsilyl)phosphite $((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_3\text{P}$ en présence du méthanol [154].
- ♦ Les réactions des dialkylphosphites avec des α -chlorures de phosphonates qui forment les diphosphonates, lesquels par désalkylation engendrent la formation des acides diphosphoniques correspondants [154,158].

♦ Les réactions d'acide phosphoreux ou du trichlorure de phosphore avec les acides carboxyliques, les anhydrides d'acides ou les halogénures d'acyle en présence d'eau [154,155,156,157,161]. C'est la méthode que nous allons mettre en œuvre pour la synthèse de notre inhibiteur : l'acide hydroxypropylènediphosphonique de formule :



5-3-1- Réactifs

Les réactifs utilisés pour la synthèse de l'acide hydroxypropylènediphosphonique sont : l'acide propanoïque: $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (HOPKIN et WILLIAMS. LTD), le trichlorure de phosphore: PCl_3 (BDH) et l'éthanol (produit Aldrich) , la pureté de ces réactifs est supérieure à **98 %** .

5-3-2-Procédure

Cette procédure utilise, comme réacteur, un ballon tricol doté d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome. Elle consiste à additionner lentement (60 min) le trichlorure de phosphore sur l'acide carboxylique, sous agitation à une température de 50 °C. Le mélange réactionnel est porté, à la fin d'addition du PCl_3 , à une température de 120 °C sous agitation pendant encore une durée de 2 heures. Cette étape est suivie d'une addition de l'éthanol pendant 45 min puis l'eau distillée pendant 30 min. Le mélange obtenu, est refroidi puis laissé sous agitation pendant plusieurs heures (une nuit) à la température ambiante.

L'eau, l'éthanol et l'acide propanoïque sont séparés du mélange par une distillation sous vide à 120°C et une pression de 530 mm de Hg.

Il se forme alors un produit jaunâtre très visqueux. Le rendement obtenu est de **85%**.

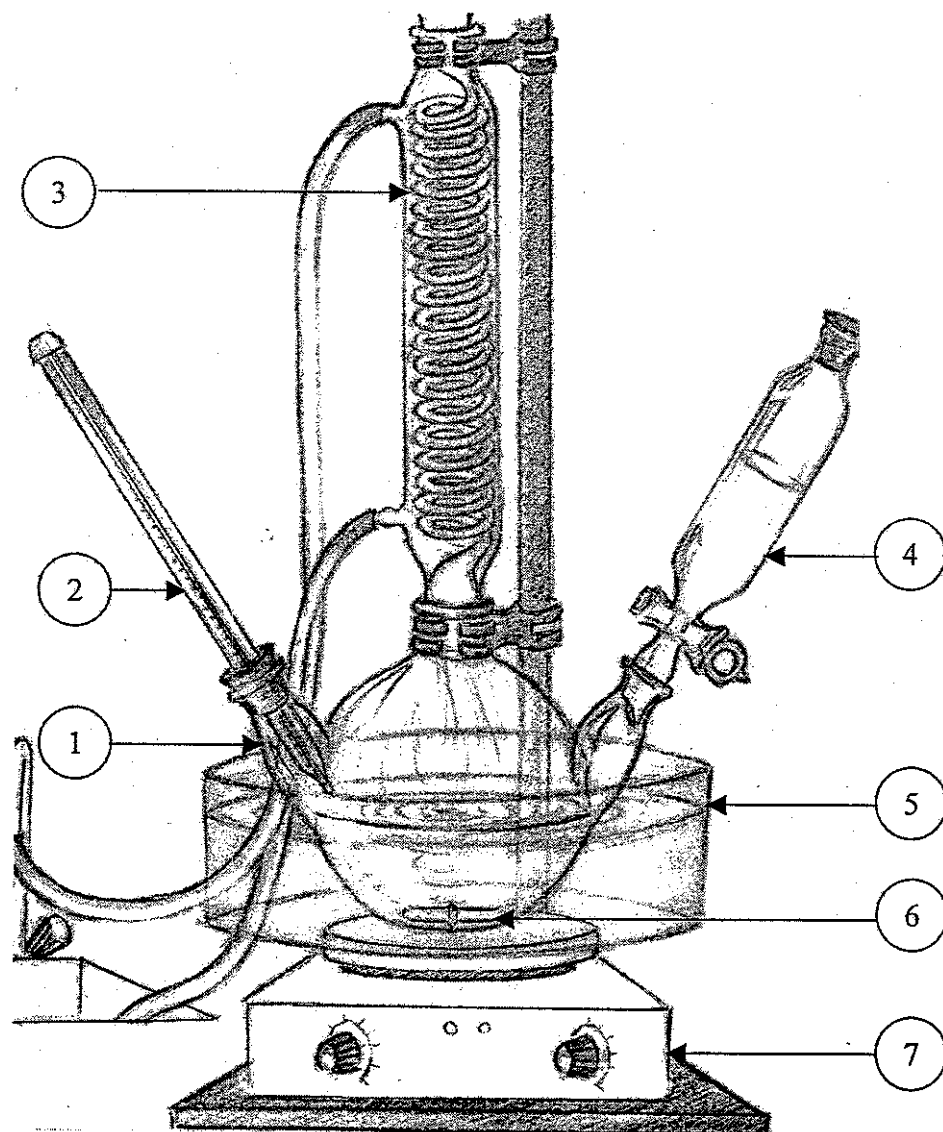
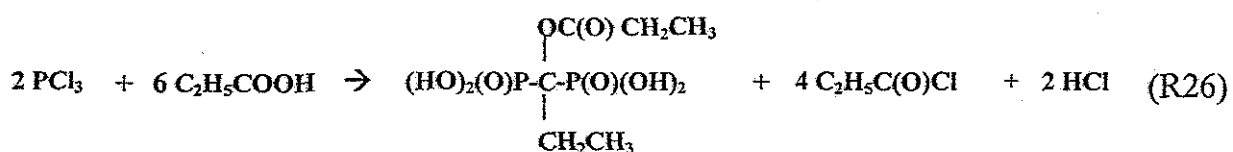


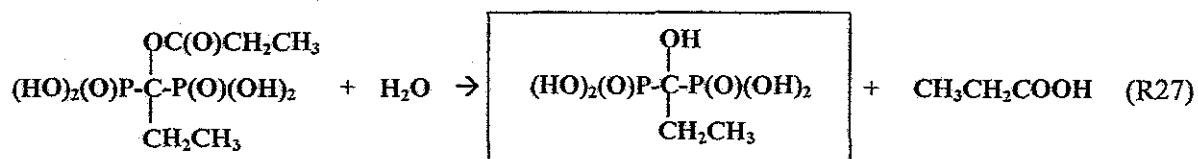
Figure 5-1: Schema du dispositif experimental.

- 1) Ballon tricol , 2) Thermomètre , 3) Réfrigérant , 4) Ampoule à brome
5) Bain d'huile , 6) Barreau magnétique , 7) Plaque chauffante agitatrice

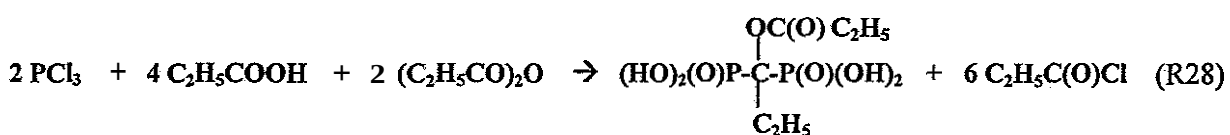
Selon les travaux [154,157,161], cette méthode implique plusieurs étapes. La première étape est décrite par la réaction suivante:



La seconde étape consiste à hydrolyser par l'eau, l'acide acétoxypropylènediphosphonique intermédiaire pour former l'acide 1-hydroxypropylène-1,1-diphosphonique.



La première étape peut être réalisée suivant une autre procédure qui consiste à additionner de l'anhydride propanoïque au mélange réactionnel de départ (réaction R 26).

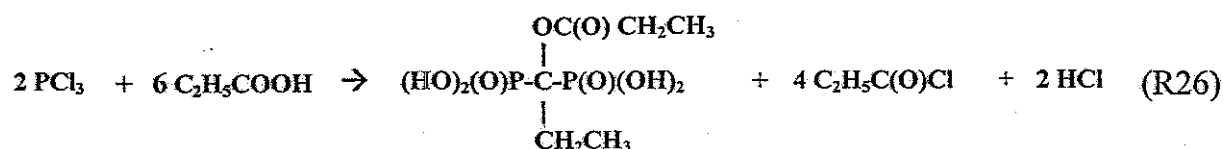


Cette modification permet une conversion maximale des réactifs et l'élimination du chlorure d'hydrogène corrosif et toxique [157].

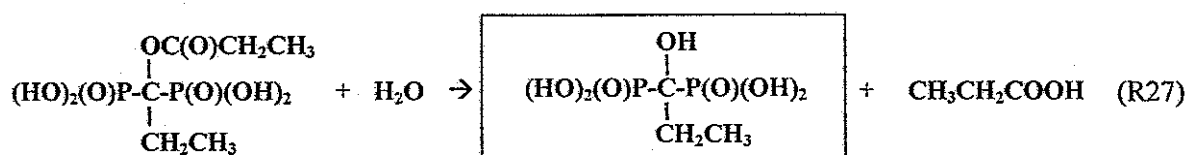
Remarque

D'après une étude antérieure [156], la formation des acides diphosphoniques est favorisée par des températures situées aux environs de 110-120 °C. L'élévation de la température, particulièrement au delà de 150 °C, engendre la formation d'un mélange d'acides di- et triphosphoniques. Ce dernier devient prépondérant au delà de 185 °C.

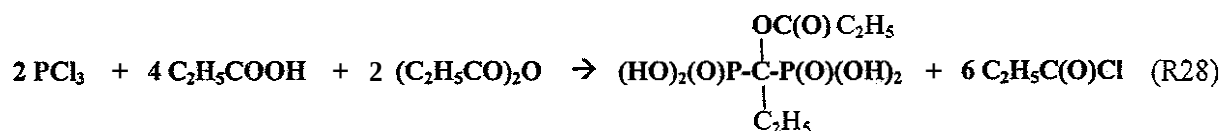
Selon les travaux [154,157,161], cette méthode implique plusieurs étapes. La première étape est décrite par la réaction suivante:



La seconde étape consiste à hydrolyser par l'eau, l'acide acétoxypropylènediphosphonique intermédiaire pour former l'acide I-hydroxypropylène-1,1-diphosphonique.



La première étape peut être réalisée suivant une autre procédure qui consiste à additionner de l'anhydride propanoïque au mélange réactionnel de départ (réaction R 26).



Cette modification permet une conversion maximale des réactifs et l'élimination du chlorure d'hydrogène corrosif et toxique [157].

Remarque

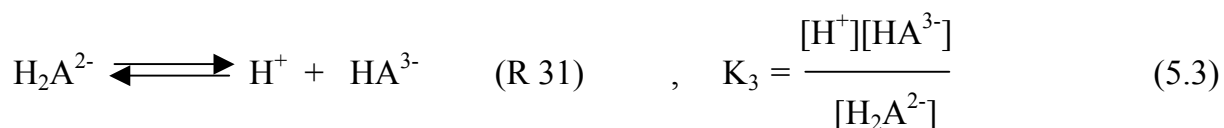
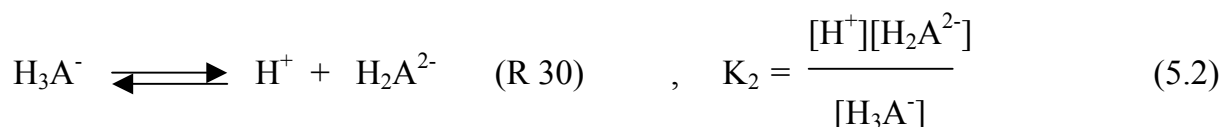
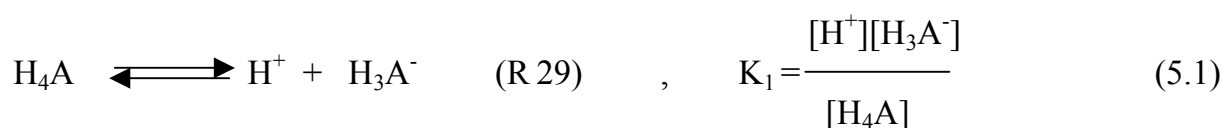
D'après une étude antérieure [156], la formation des acides diphosphoniques est favorisée par des températures situées aux environs de 110-120 °C. L'élévation de la température, particulièrement au delà de 150 °C, engendre la formation d'un mélange d'acides di- et triphosphoniques. Ce dernier devient prépondérant au delà de 185 °C.

5-3-3- Caractérisation de l'acide hydroxypropylènediphosphonique

5-3-3-1- pH-métrie

Les acides diphosphoniques sont caractérisés par quatre acidités dont la force diminue en allant de la première vers la quatrième [159].

Le partage peut être décrit par l'équilibre suivant, le produit étant symbolisé par H_4A . En phase aqueuse, on a les équilibres acide-base successifs suivants:



Le dosage pH-métrique est effectué sur un pH-mètre de marque SCOTT GERAT CG 809, muni d'une électrode de marque Analytical Radiometer. Les échantillons de l'acide hydroxypropylènediphosphonique sont dilués dans un mélange d'eau et d'acétone (rapport volumique eau/acétone : 1/2), puis titrés par des solutions de NaOH à 0,1N. La figure 5-2 représente la courbe de titrage.

Les courbes de titrage de ces acides par des solutions alcalines, ne révèlent que deux virages correspondant à la neutralisation des deux premières acidités, alors que par cette méthode le pK_1 , qui est inférieur à 1, ne peut être déterminé [159] .

On détermine le pK_2 , pK_3 et le pK_4 du produit par le calcul suivant [162] :

$$pH_1 = (pK_2 + pK_3)/2 \quad (5.5)$$

$$pH_2 = (pK_2 + pK_3)/2 \quad (5.6)$$

$$pH_3 = 7 + 1/2 pK_4 + 1/2 \log C_{\text{sel.}} \quad (5.7)$$

On obtient alors: $pK_1 < 1$; $pK_2 = 3,58$; $pK_3 = 7,8$ et $pK_4 = 11,4$ de l'acide hydroxypropylènediphosphonique synthétisé.

En comparant ces valeurs avec celles de l'acide hydroxyméthylènediphosphonique de formule: $[(HO)(HO)(O)P]_2C(OH)(CH_3)$ $\{pK_1 < 1$; $pK_2 = 2,54$; $pK_3 = 6,45$ et $pK_4 = 11,411$ [159], ainsi que celles de l'acide hydroxydodécylènediphosphonique de formule: $[(HO)(HO)(O)P]_2C(OH)(C_{11}H_{23})$ $\{pK_1 = 3,66$; $pK_2 = 6,45$; $pK_3 = 8,66$ et $pK_4 = 11,3$ [154], on constate que les valeurs trouvées sont dans les normes.

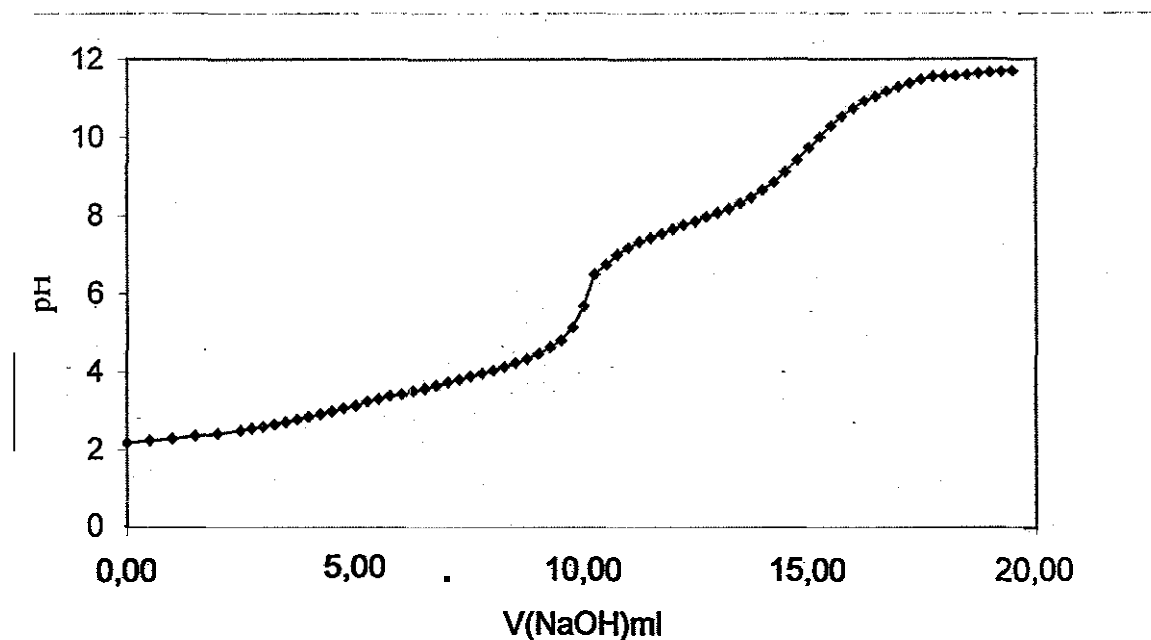


Figure5-2: Courbe de titrage pH-métrique de l'acide hydroxypropylènediphosphonique

5-3-3-2-Spectrophotométrie infrarouge (IR)

La spectrophotométrie infrarouge confirme la présence des bandes caractéristiques du produit synthétisé [125].

Les bandes caractéristiques de ces acides sont celles des allongements CO-H ($3000-3450\text{ cm}^{-1}$, moyennes ou fortes), allongements PO-H ($2080-2350$ et $2525-2725\text{ cm}^{-1}$, moyennes ou faibles), allongements P-OH ($910-1040\text{ cm}^{-1}$, fortes), allongements P=O ($1150-1220\text{ cm}^{-1}$, fortes) et la deformation PO-H ($1600-1740\text{ cm}^{-1}$, moyenne ou faible) [125,163,164].

Les analyses sont effectuées par spectrophotomètre infrarouge de marque Perkin Elmer fonctionnant en mode transformée de Fourier.

Le produit est dilué dans l'éthanol puis analysé sous forme de film liquide déposé sur une pastille de KBr. La figure 5-3 représente le spectre obtenu de l'acide hydroxypropylènediphosphonique synthétisé.

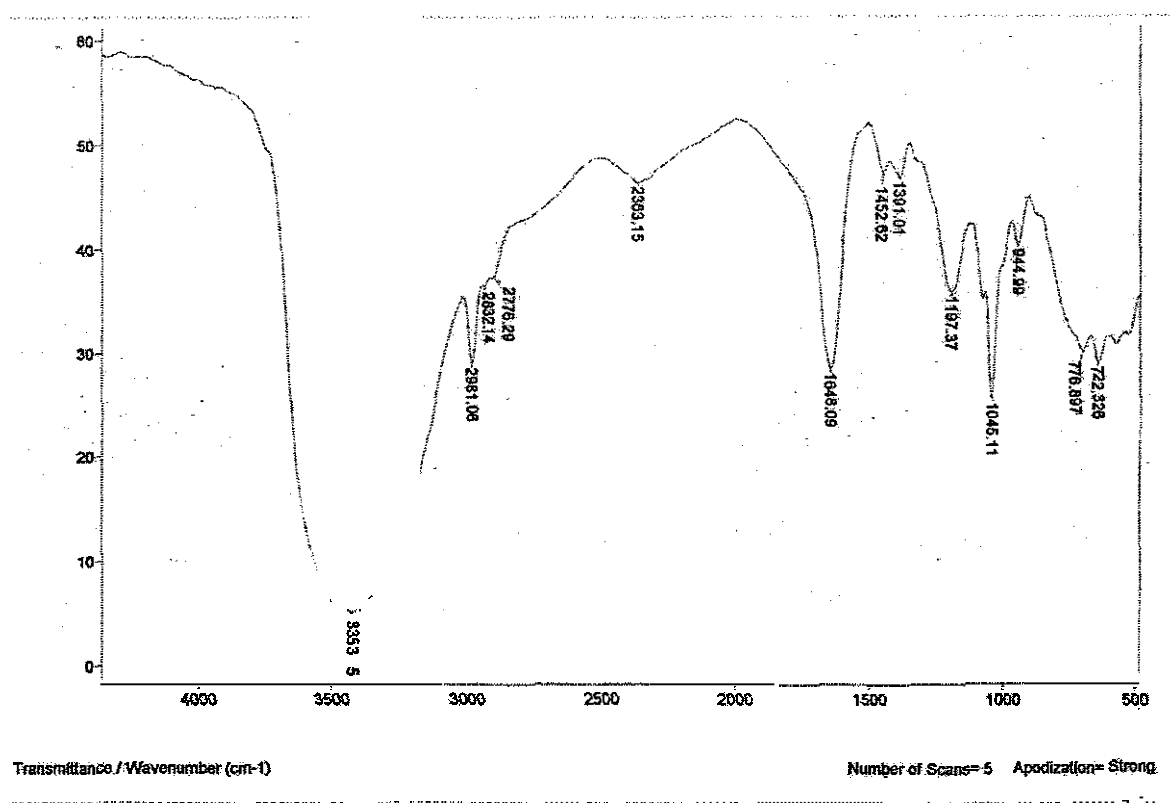


Figure 5-3: Spectre infrarouge de l'acide hydroxypropylènediphosphonique synthétisé

Les bandes de vibrations déduites du spectre sont :

Tableau 5-1: Bandes infrarouge caractéristiques de l'acide hydroxypropylènediphosphonique synthétisé.

Pic	Nombre d'onde $\bar{\gamma}$ (cm ⁻¹)	Remarques
1	3353,15	al: CO-H
2	2981,06	al. asy : C-H du CH ₃ et CH ₂
3	2832,14	al. sy : C-H du CH ₃ et CH ₂
4	2776,29	al. sy : PO-H
5	2363,15	al. sy : PO-H
6	1648,09	déf : PO-H
7	1452,62	déf.asy : du CH ₃ et CH ₂
8	1391,01	déf.sy : du CH ₃ et CH ₂
9	1197,37	al : P=O
10	1045,11	al : C-OH
11	944,99	al : P-OH
12	776,897	al.asy : P-C-P
13	722,326	al.sy : P-C-P

al : allongement ; sy : symétrique ; asy : asymétrique ; déf : déformation.

5-3-3-3-Spectrophotométrie UV-Visible

les spectromètres UV-VIS permettent d'obtenir le spectre des composés examinés sous la forme d'un tracé de la transmittance ou de l'absorbance en fonction des longueurs d'ondes repérées en nanomètres (nm) [125].

Le spectrophotomètre UV-VIS utilisé est de type Perkin Elmer, Lambda 25, muni de deux cellules (référence, mesure) en quartz et de 1 cm de trajet optique. Les échantillons sont préalablement dilués dans l'eau (solvant de référence).

La figure 5-4 représente le spectre d'absorption de l'AHPD synthétisé. Les transitions observées sont:

$n \rightarrow \pi^*$ à 268 nm: cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire non liante "n" à une orbitale moléculaire antiliante " π^* ". on la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé [125].

$n \rightarrow \delta^*$ à 196 nm: cette transition d'intensité moyenne se traduit par le saut d'un électron d'un doublet n, de l'atome d'oxygène à, un niveau δ^* , observée à la limite du proche UV[125].

Ces transitions obtenues sont à l'opposé de celles obtenues pour l'acide propanoïque, produit de départ qui est caractérisé par une seule transition, $n \rightarrow \pi^*$ à 204 nm [164].

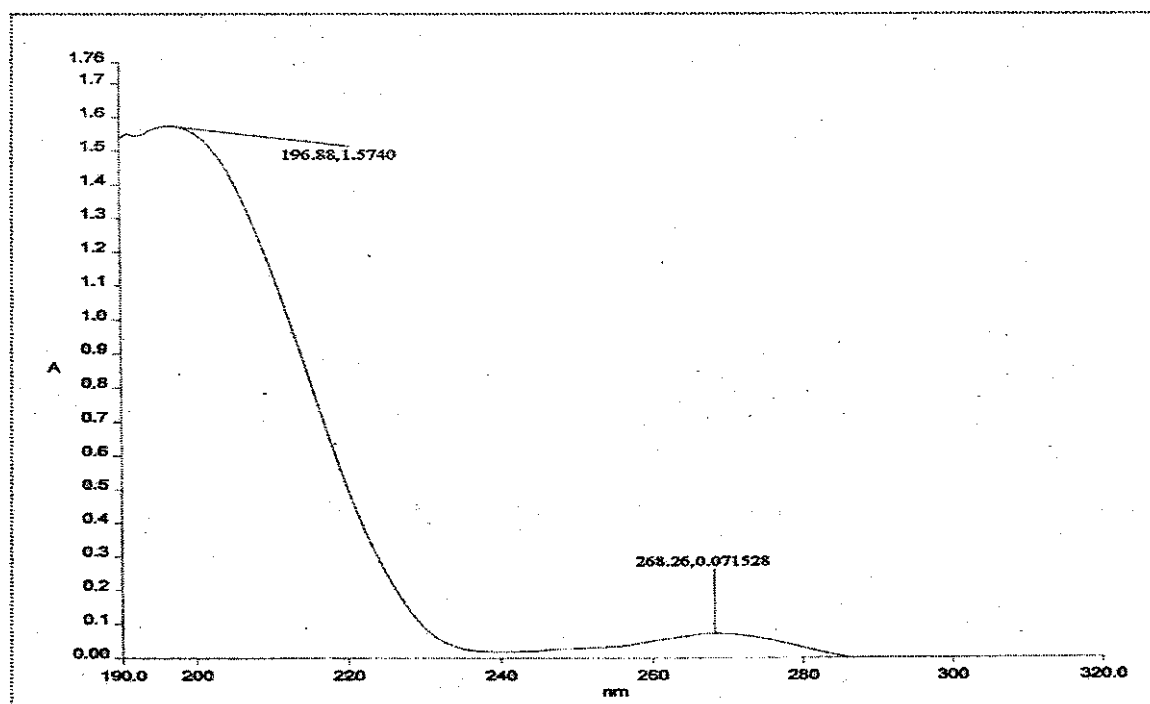


Figure 5-4: Spectre d'absorption UV-Visible de l'acide hydroxypropylènediphosphonique synthétisé.

5-3-3-4-Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

L'analyse par spectrométrie RMN du ^{13}C a été réalisée sur un spectromètre Bruker A.C.250 MHz, multinucléaire et fonctionnant en mode transformée de Fourier. Le solvant utilisé est le chloroforme deutérié (CDCl_3) contenant du TMS à 0,03% (référence interne). L'analyse a été réalisée aussi avec découplage large bande du proton. La figure 5-5 représente le spectre RMN du ^{13}C de l'AHPD synthétisé.

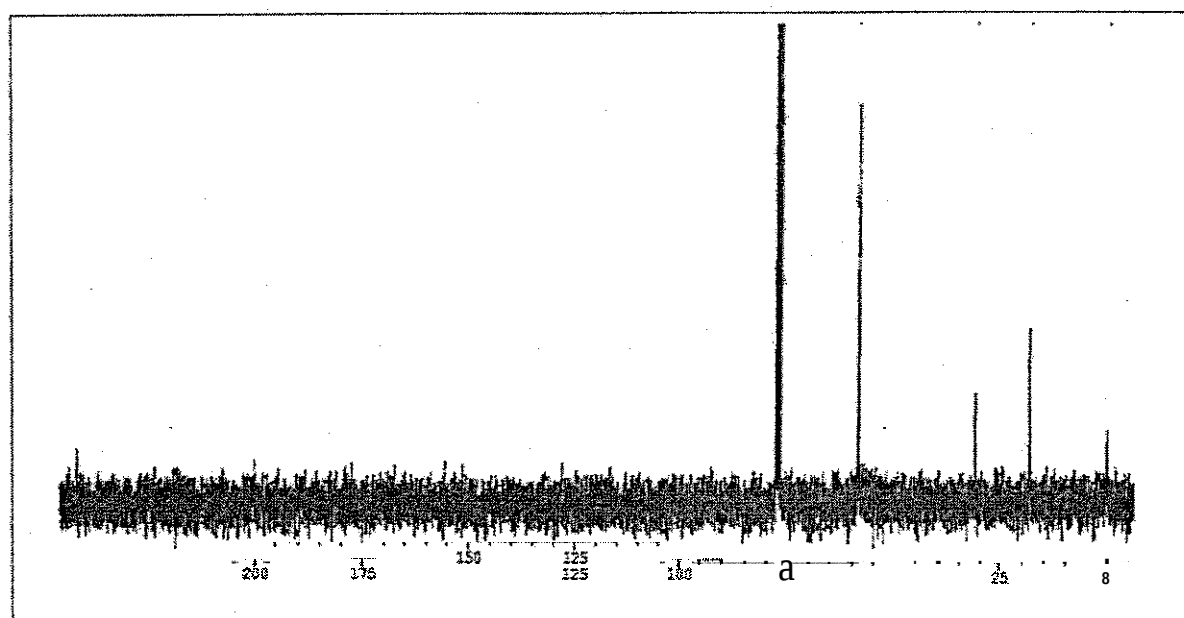


Figure 5-5: Spectre RMN du ^{13}C de l'acide hydroxypropylènediphosphonique synthétisé.

En se référant aux tables de corrélation [125,164], nous avons obtenu les résultats suivants:

Tableau 5-2: Principaux déplacements chimiques en RMN du ^{13}C

Analyse	Déplacement chimique (ppm)	Remarques
RMN du ^{13}C	18,35	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}$
	31,15	$-\text{CH}_2-\text{C}$
	58,1	$-\text{C}=\text{O}$
	77	CDCl_3

5-4- Conclusion

La formation de l'acide hydroxypropylènediphosphonique est confirmée par les diverses analyses de spectroscopie, notamment celles de :

- ♦ La spectrométrie infrarouge par le biais des vibrations d'allongements : CO-H, C-OH, PO-H, P-OH, P=O , P-C-P et de déformation PO-H,
- ♦ La RMN du ^{13}C révèle la présence de plusieurs raies caractéristiques,
- ♦ Et la Spectrophotométrie UV-Visible, où on distingue une transition $n \rightarrow \pi^*$ à 268 nm et une autre transition $n \rightarrow \delta^*$ à 196 nm.
- ♦ La méthode pH-métrique révèle la présence de quatre acidités ayant respectivement: $\text{pK}_1 < 1$, $\text{pK}_2 = 3,58$, $\text{pK}_3 = 7,8$ et le $\text{pK}_4 = 11,4$.

Chapitre 6:

**Etude de l'inhibition du pouvoir
Incrustant de l'eau**

6-1-Introduction

Dans le but d'étudier le pouvoir tartrifuge de l'acide hydroxypropylènediphosphonique synthétisé, et pour évaluer sa concentration optimale pour empêcher la formation du dépôt " CaCO_3 ", nous avons procédé à :

- Une formation in-situ, dans l'eau, du dépôt " CaCO_3 " le plus adhérent.
- Une étude comparative entre : le pouvoir entartrant de l'eau et l'adhérence, la compacité et l'état de cristallisation du dépôt formé, sans et avec ajout de l'inhibiteur à différentes concentrations.

6-2- Dispositif expérimental

Toutes nos expérimentations sont menées dans une cellule électrochimique classique à 03 électrodes. La cellule est en verre (Pyrex), de volume 100 ml, à double paroi; permettant la régulation thermique. Le couvercle de la cellule comporte 05 ouvertures pour permettre l'introduction des électrodes.

6-2-1- Les électrodes utilisées

6-2-1-1- Electrode de travail

C'est une électrode tournante à disque en fer, reliée à une unité d'asservissement de vitesse de type CTV101, RADIOMETER, dont la vitesse de rotation est comprise entre 0 et 5000 tours par minute "r.p.m".

Ce type d'électrode présente l'avantage de pouvoir réaliser une agitation constante et homogène au voisinage de l'électrode et permet de maintenir un transport reproductible de matière à sa surface et donc connaître exactement les conditions hydrodynamiques.

L'électrode est composée d'un cylindre en fer (fonte à graphite sphéroïdale; métal des roues de la pompe) de diamètre $d = 0,15 \text{ cm}$, et de surface active $= 0,070 \text{ cm}^2$, le cylindre est inséré en force au centre d'un embout de Téflon (PolyTétraFluoroEthylène)

▪ Le cylindre de fer (fonte à graphite sphéroïdale, matrice ferritique) est composé de : 3,4-4% du C , 2-3% du Si, 0,1-0,8 du Mn, 0,02-0,1 du Mg, $\leq 0,02$ % du S et $< 0,01$ % du P [165].

une fois que le dépôt s'est formé, l'électrode est nettoyée par un polissage par papier abrasif à base de carbure de silicium (SiC) Grit 400 puis 600. L'électrode est sensée posséder la même surface active à chaque fois.

6-2-1-2- Electrode de référence

Nous avons travaillé avec une électrode au calomel à solution saturée en KCl (ECS) . $\text{Hg/ Hg}_2\text{Cl}_2/ \text{KCl}_{\text{saturée}}$

Tous les potentiels dans ce travail seront exprimés par rapport à l'électrode au calomel saturé.

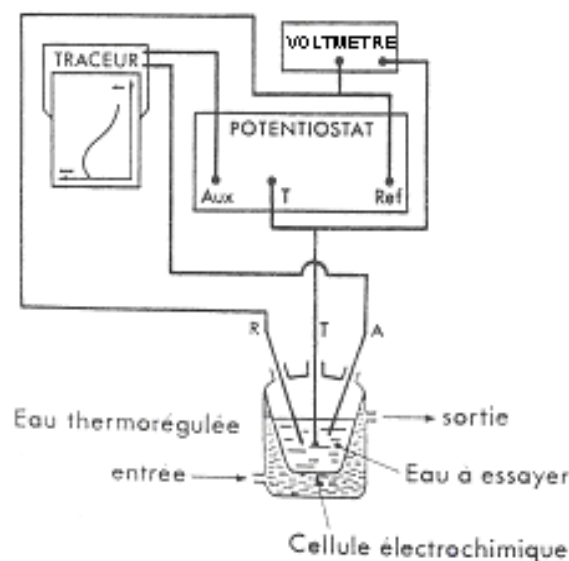
6-2-1-3- Electrode auxiliaire

Le passage du courant dans le montage à trois électrodes est assuré par l'électrode auxiliaire de platine " la contre électrode".

6-2-2- Les appareils

* L'équipement utilisé pour mettre en œuvre la méthode d'entartrage accéléré (chronoampérométrie) et la voltampérométrie linéaire est un potentiostat galvanostat PGP201(RADIOMETER); qui permet de régler le potentiel entre l'électrode de travail et celle de référence au calomel saturé. Le courant circulant entre l'électrode de platine et l'électrode de travail est enregistré par le logiciel VoltaMaster1 (VM1).

* La caractérisation de la compacité des dépôts formés par impédance électrochimique est assurée par un potentiostat galvanostat PGST20 (Autolab) avec analyseur de fréquences intégré doté du logiciel: FRA (Frequency Reponse Analyser) permettant les mesures par spectrométrie d'impédance.



Réf : électrode de référence, Aux : électrode auxiliaire (platine), T : électrode de travail

Figure 6-1 : Schéma du dispositif potentiostatique.

6-3- Etude des dépôts de carbonate de calcium sans ajout de l'inhibiteur

6-3-1- Recherche du potentiel optimal d'entartrage

Ce potentiel est très intéressant pour mettre en œuvre la méthode d'entartrage accéléré. Sa position est fixée dans la zone de réduction de l'oxygène. Pour trouver cette zone, nous procédons aux tracés des voltampérogrammes ($I = f(E)$).

6-3-2- Courbe intensité - potentiel $I = f(E)$

Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale et à enregistrer la réponse en courant. On obtient ainsi des courbes de polarisation $I = f(E)$ qui permettent d'étudier le comportement électrochimique du matériau dans l'électrolyse dans des conditions de température et de concentrations données.

- Le potentiel d'abandon de notre métal à 28°C dans l'eau de Baba-Ali est de -0,690 V/ECS.

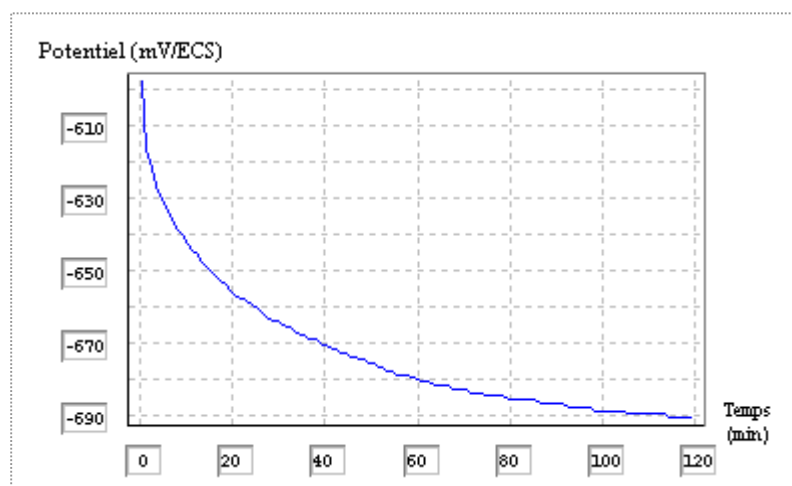


Figure 6-2 : Potentiel libre du métal dans l'eau de forage de Baba-Ali .

Vitesse d'agitation : 1500 r.p.m
Température du liquide : 28°C
Electrode en fer (d = 0,15 cm)

La figure 6-3 représente la courbe de polarisation enregistrée dans la zone cathodique, de l'eau de Baba-Ali avec et sans barbotage d'azote.

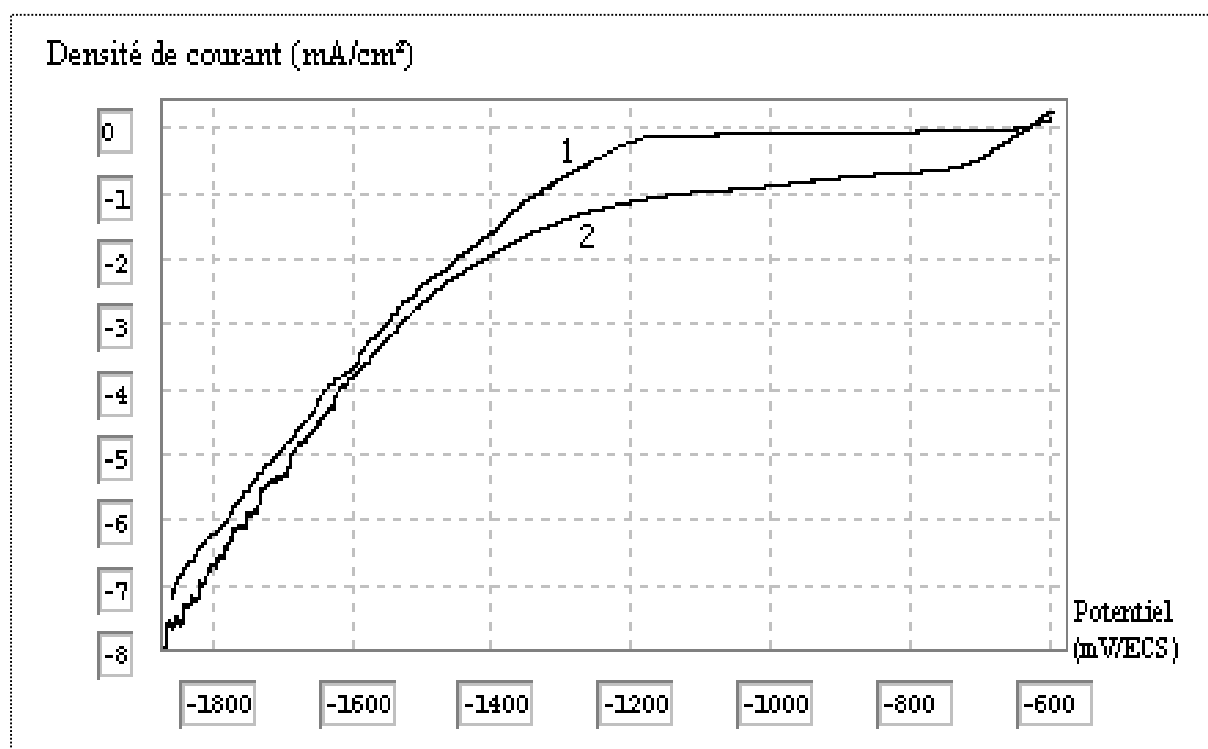


Figure 6-3 : Voltampérogramme de l'eau de Baba-Ali ,
1) Avec barbotage d'azote, 2) Sans barbotage d 'azote

Vitesse de balayage : 0,25 mV/s
Température du liquide : 28°C
Electrode en fer (d = 0,15 cm)
Vitesse d'agitation : 1500 r.p.m

La courbe de polarisation de l'eau sans barbotage d'azote, présente une vague; correspondante à la réduction de l'oxygène dissous, suivie de la réduction de l'eau, selon les réactions (R 13 et R 14). Ceci est confirmé par l'absence de cette vague, en opérant dans les mêmes conditions mais en absence d'oxygène (avec barbotage d'azote).

L'entartrage accéléré de l'électrode a lieu, en fait, au potentiel optimal ; dès que les ions OH^- en quantité suffisante, sont générés au voisinage de l'électrode et se poursuit évidemment au-delà de ce potentiel.

Il serait intéressant d'étudier l'influence du potentiel choisi, pour effectuer l'entartrage de l'électrode, sur la forme de la courbe chronoampérométrique.

-1,2 ; -1,3 ; -1,35 et -1,4 V/ECS seront les potentiels retenus pour la recherche du potentiel optimal d'entartrage .

Pour une réaction suffisamment rapide, le courant est entièrement limité par le transport de matière et présente un plateau dit palier de diffusion. D'après l'équation de Leuvich [166], l'intensité du courant sur le palier de diffusion est donnée par la formule:

$$I_L = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot S \cdot D^{2/3} \cdot \mu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot C_\infty = K \cdot \omega^{1/2} \quad (6.1)$$

Avec: I_L : l'intensité du courant limite de diffusion

n: nbr d'électrons échangés.

F : le FARADAY (96484,56 C.mol⁻¹).

S : la surface de l'électrode tournante (cm²).

D : le coefficient de diffusion de l'espèce (cm².s⁻¹).

μ : la viscosité cinématique du milieu (cm².s⁻¹).

ω : la vitesse de rotation de l'électrode tournante (rad. s⁻¹).

C_∞ : la concentration de l'espèce en solution (mole.cm⁻³).

K : la constante de Leuvich.

L'équation est valable seulement dans le cas d'un régime purement diffusionnel.

Les courbes intensité - potentiel de l'eau de Baba-Ali enregistrées pour différentes vitesses de rotation de l'électrode sont représentées sur la figure 6-4

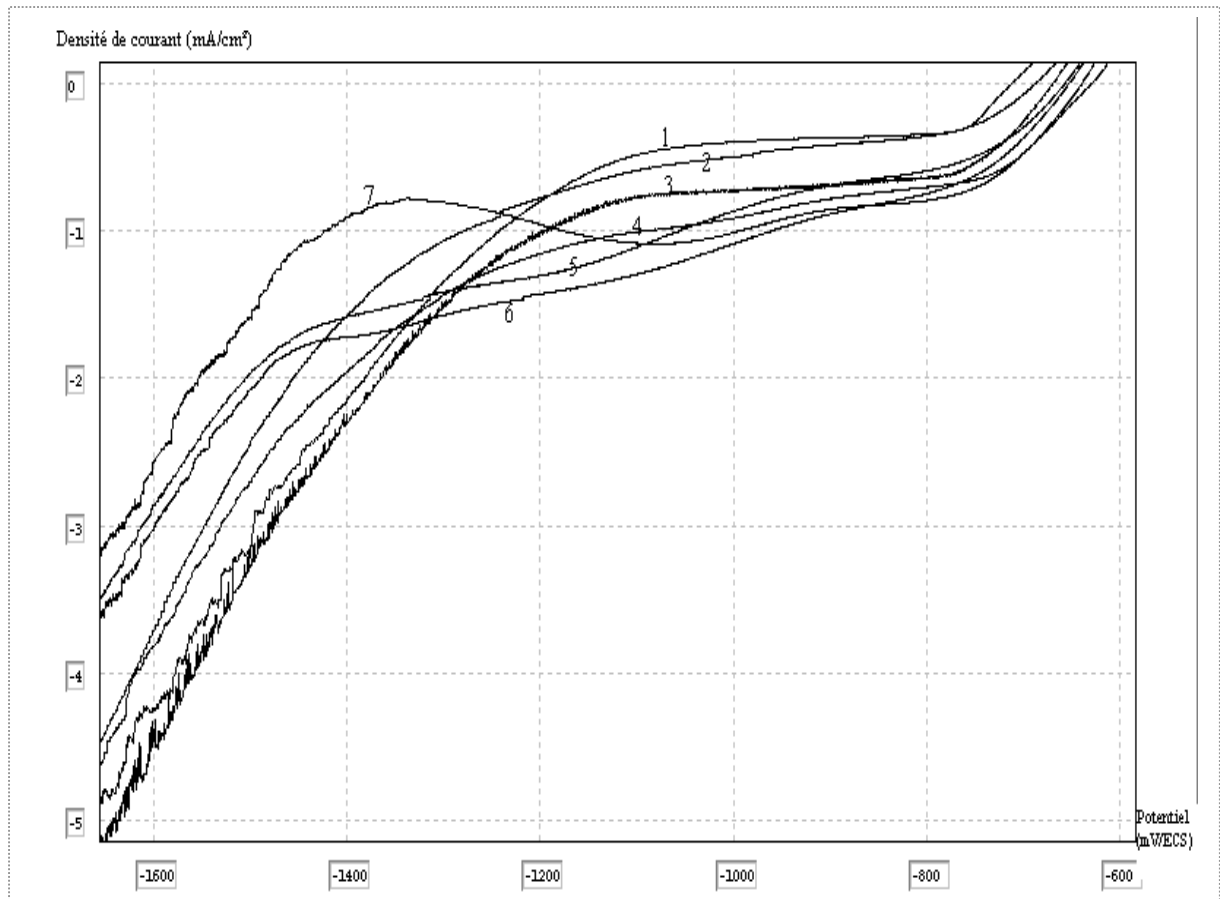


Figure 6-4 : Voltampérogrammes de l'eau de Baba-Ali à différentes vitesses de rotation de l'électrode;

- | | | |
|-----------------|-----------------|---------------|
| 1) 100 r.p.m ; | 4) 1500 r.p.m ; | 7) 3000 r.p.m |
| 2) 500 r.p.m ; | 5) 2000 r.p.m ; | |
| 3) 1000 p.p.m ; | 6) 2500 r.p.m ; | |

Vitesse de balayage: 0.25 mV/s
 Température du liquide : 28°C
 Electrode en fer (d = 0,15 cm)

- Le palier de ces courbes correspond à la zone de potentiel où le courant est limité par la diffusion de l'oxygène.
- Les paliers de diffusion ne sont pas clairement définis dans les conditions hydrodynamiques importantes (3000 r.p.m)

- On vérifie que la variation de l'intensité du courant limite de diffusion est linéaire en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ($\omega^{1/2}$) selon la loi de Levich, pour s'assurer des conditions diffusionnelles aux différents potentiels : (-1,2 ; -1,3 ; -1,35 et -1,4 V/ECS). Les résultats sont représentés sur la figure suivante:

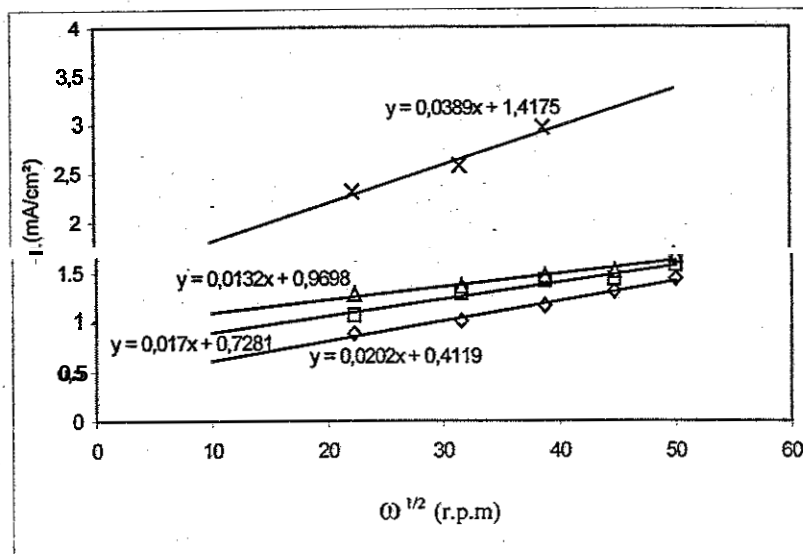


Figure 6-5: Vérification de la loi de Levich aux potentiels:

O -1,2 V/ECS,
 □ -1,3 V/ECS,
 Δ -1,35 V/ECS,
 + -1,4 V/ECS.

L'obtention des droites, permet donc de montrer qu'à ces potentiels, les conditions de courant limite de diffusion sont respectées. Ce qui confirme que la réduction de l'oxygène a lieu selon un processus diffusionnel.

L'ordonnée à l'origine correspond au courant d'hydrogène au potentiel de travail. Elle augmente lorsque le potentiel décroît. Ainsi une densité de courant de 0,41 mA/cm² est notée à -1,2 V/ECS ; 0,72 mA/cm² à -1,3 V/ECS ; 0,96 mA/cm² à -1,35 V/ECS et une valeur de 1,41 mA/cm² est relevée à -1,4 V/ECS. Ceci est en accord avec les travaux de Touzain [11].

6-3-3- Caractérisation des dépôts calco-carboniques par chronoampérométrie

Une première estimation de la compacité du dépôt de tartre, ainsi qu'une évaluation du pouvoir incrustant de l'eau de Baba-Ali peuvent être effectuées par cette méthode.

6-3-3-1- Influence du potentiel sur la deposition calcaire

Nous avons utilisé la même électrode dans les différents essais, pour étudier l'effet du potentiel appliqué sur la déposition calco-carbonique.

Les courbes chronoampérométriques enregistrées pour les potentiels : -1,2 ; -1,3 ; -1,35 et -1,4 V/ECS sont regroupées dans la figure 6-6.

On remarque que les quatre courbes ont la même allure; l'intensité du courant diminue au fur et à mesure que le recouvrement de la surface et l'épaisseur de la couche des cristaux augmentent.

En se basant sur les temps d'entartrage : 32 ; 37 ; 44 et 45 min correspondants respectivement aux potentiels : -1,3 ; -1,35 ; -1,2 et -1,4 VECS; il semble que -1,3 VECS est le potentiel qui favorise le recouvrement total de l'électrode par le dépôt le plus rapide; donc la vitesse de formation des cristaux est maximale. C'est à dire, le potentiel qui engendre la production des ions OH^- en quantité importante au voisinage de l'électrode.

La génération des ions OH^- cesse lorsque le dépôt de carbonate de calcium est suffisamment compact (bien cristallisé) pour s'opposer à la réduction de l'oxygène dissous où le dépôt ne croît plus ou tout au moins que très lentement, d'où l'intensité du courant diminue pour atteindre des valeurs résiduelles faibles; ce qui est le cas des potentiels -1,2 ; -1,3 et -1,35 VECS. Contrairement à -1,4 V/ECS qui conduit à une mauvaise cristallisation (poreux) traduite par l'importance de la valeur de la densité de courant résiduelle signifiant la continuité de la réduction de l'oxygène dissous à travers les pores du tartre. La porosité à ce potentiel est due à la formation d'une quantité importante de l'hydrogène, suite à la réduction de l'eau, qui gêne la fixation des cristaux à la surface de l'électrode.

Quelque soit le potentiel appliqué (-1,2 ; -1,3 ; -1,35 ou -1,4 V/ECS), le dépôt calcaire se forme. Or, le potentiel -1,3 VECS est celui qui paraît favoriser le dépôt le plus rapidement formé et le plus compact, donc c'est le potentiel optimal d'entartrage.

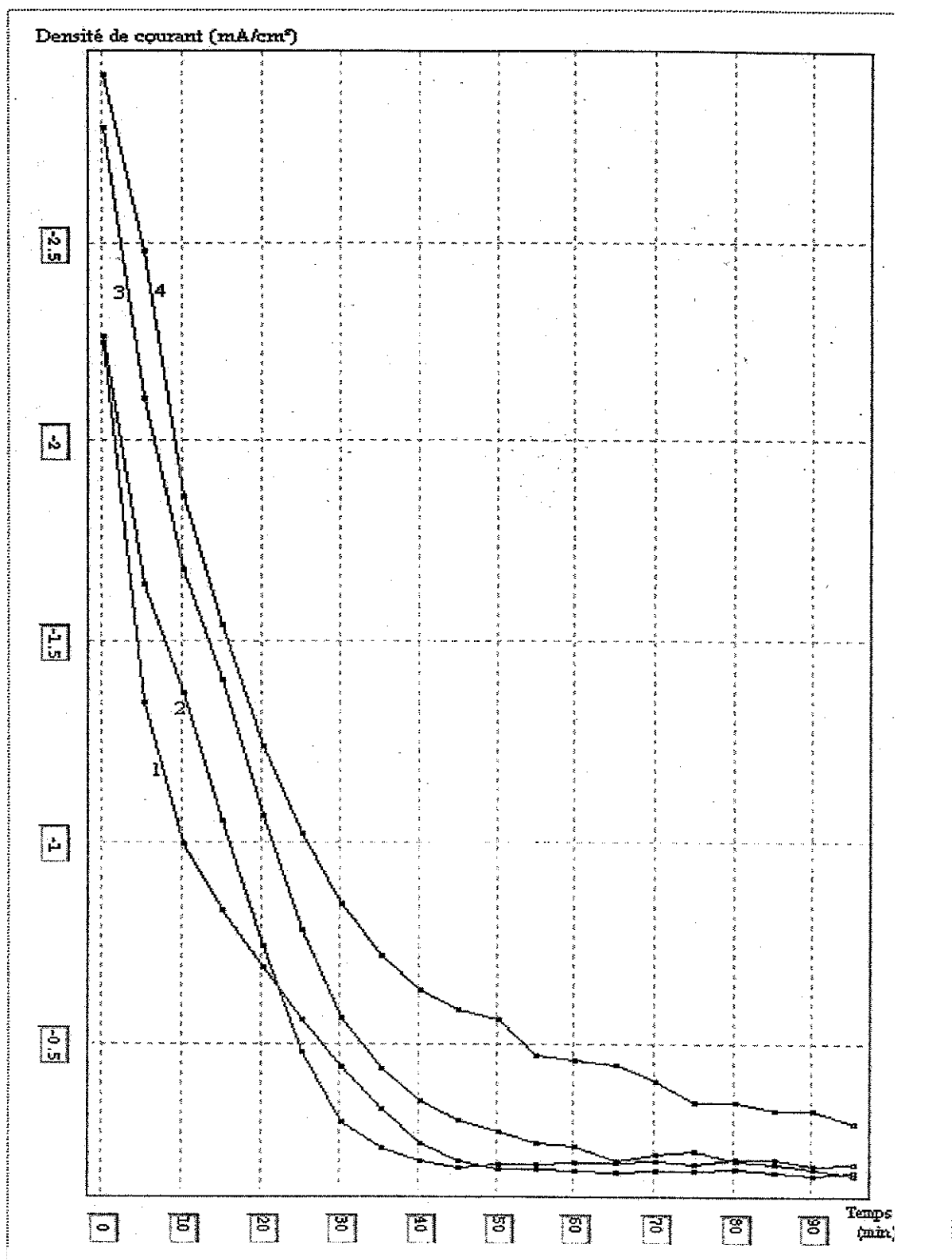


Figure 6-6 : Influence du potentiel appliqué sur la déposition calcaire.

- 1) -1,2 V/ECS.
- 2) -1,3 V/ECS.
- 3) -1,35 V/ECS.
- 4) -1,4 V/ECS.

Vitesse d'agitation : 1500r.p.m.
 Température : 28°C.
 Electrode en fer (d = 0,15 cm)

6-3-3-2-Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la déposition calcaire

D'après les courbes chronoampérométriques tracées à $-1,3$ V/ECS, à 28°C et à différentes vitesses de rotation de l'électrode, on constate que : plus la vitesse de rotation de l'électrode est élevée, plus la formation du dépôt est rapide. On note un temps d'entartrage de **69 min** à 500 r.p.m ; **65 min** à 1000 r.p.m et **35 min** à 1500 r.p.m. Or, **au-delà** de 1500 r.p.m, on distingue une diminution de la vitesse de recouvrement de la surface de l'électrode; un temps d'entartrage de **38 min** est relevé à 2000 r.p.m et **42 min** à 2500 r.p.m.

Cela est expliqué par: lorsque l'écoulement est important, la couche limite de diffusion est petite et la concentration en OH^- est donc grande, par conséquent la deposition doit être plus rapide. Toutefois, dans des conditions hydrodynamiques importantes, les ions OH^- sont éjectés plus vite de la surface de l'électrode vers la solution, **et** les ions hydrogencarbonates (HCO_3^-) diffusent plus rapidement de la solution vers la surface de l'électrode. Il existe alors une espèce au sein de la couche hydrodynamique dont le pouvoir tampon est connu, qui abaisse le pH interfacial; conduisant à une lente deposition. Ceci est en accord avec les travaux de Lee [120].

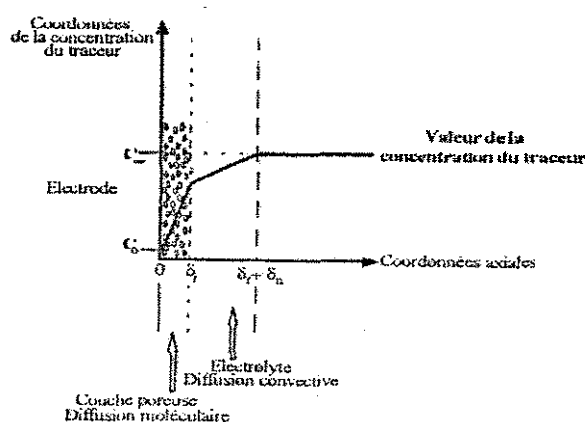


Figure 6-7 :Variation de la concentration du traceur en fonction de la coordonnée axiale [167].

En plus, à des vitesses de rotation trop élevées (> 3000 r.p.m), une force d'arrachement des cristaux importante est observée. A des vitesses de rotation trop faibles (< 1000 r.p.m), les bulles de H_2 formés (lors de la réduction de l'eau) gênent de façon importante la formation de la couche de cristaux sur la surface de l'électrode [94].

D'après les courbes tradues en figure 6-8, il semble que la vitesse de rotation la plus indiquée est 1500 r.p.m.

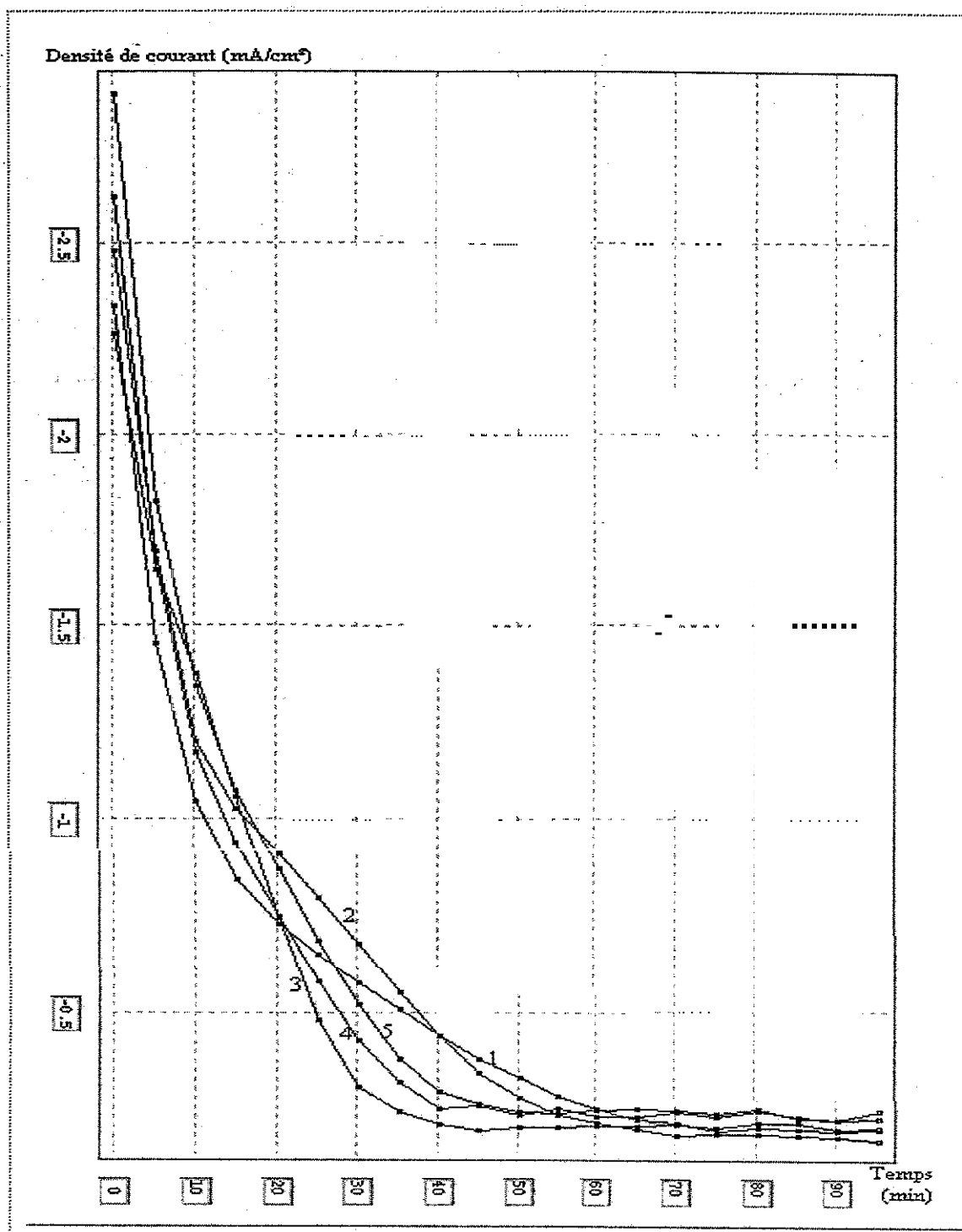


Figure 6-8 : Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la deposition calcaire.

- 1) 500 r.p.m.
- 2) 1000 r.p.m.
- 3) 1500 r.p.m.
- 4) 2000 r.p.m.
- 5) 2500 r.p.m.

Potentiel appliqué : -1,3 V/ECS
 Température du liquide : 28°C.
 Electrode en fer (d = 0,15 cm)

6-3-3-3- Influence de la température sur la déposition calcaire

Les courbes chronoampérométriques correspondantes aux dépôts calcaires formés à -1,3 V/ECS dans une agitation de 1500 r.p.m et aux températures (28 ; 38 ; 48 et 58°C) sont représentées sur la figure 6-9.

L'augmentation de la température provoque une déposition rapide, le temps d'entartrage diminue au fur et à mesure que la température augmente; on note un temps d'entartrage de 35 min à 28°C ; 32 min à 38°C ; 30 min à 48°C et 28 min à 58°C. Ainsi, on observe une densité de courant initiale (proportionnelle à la teneur en oxygène au voisinage de l'électrode) qui décroît avec l'augmentation de la température (croît en valeur absolue), ce qui est en accord avec la littérature (paragraphe 2-2-3-5). Les valeurs de la densité de courant initiale correspondantes respectivement aux températures : 28 ; 38 ; 48 et 58°C sont: -2,28 ; -2,32 ; -3,30 et -3,64 mA/cm².

La température influe énormément sur la compacité du dépôt. En variant la température, on enregistre une variation de la densité de courant résiduelle. D'après les valeurs de la densité de courant résiduelle: -0,21 ; -0,22 ; -0,14 et -0,22 mA/cm² accordées respectivement aux températures: 28 ; 38 ; 48 et 58°C, on peut déduire que le dépôt formé à 48°C est le plus compact.

En outre, la température a un effet très net d'orientation du dépôt vers des différentes variétés cristallographiques, ce que nous allons illustrer par les photos prises par le microscope électronique à balayage.

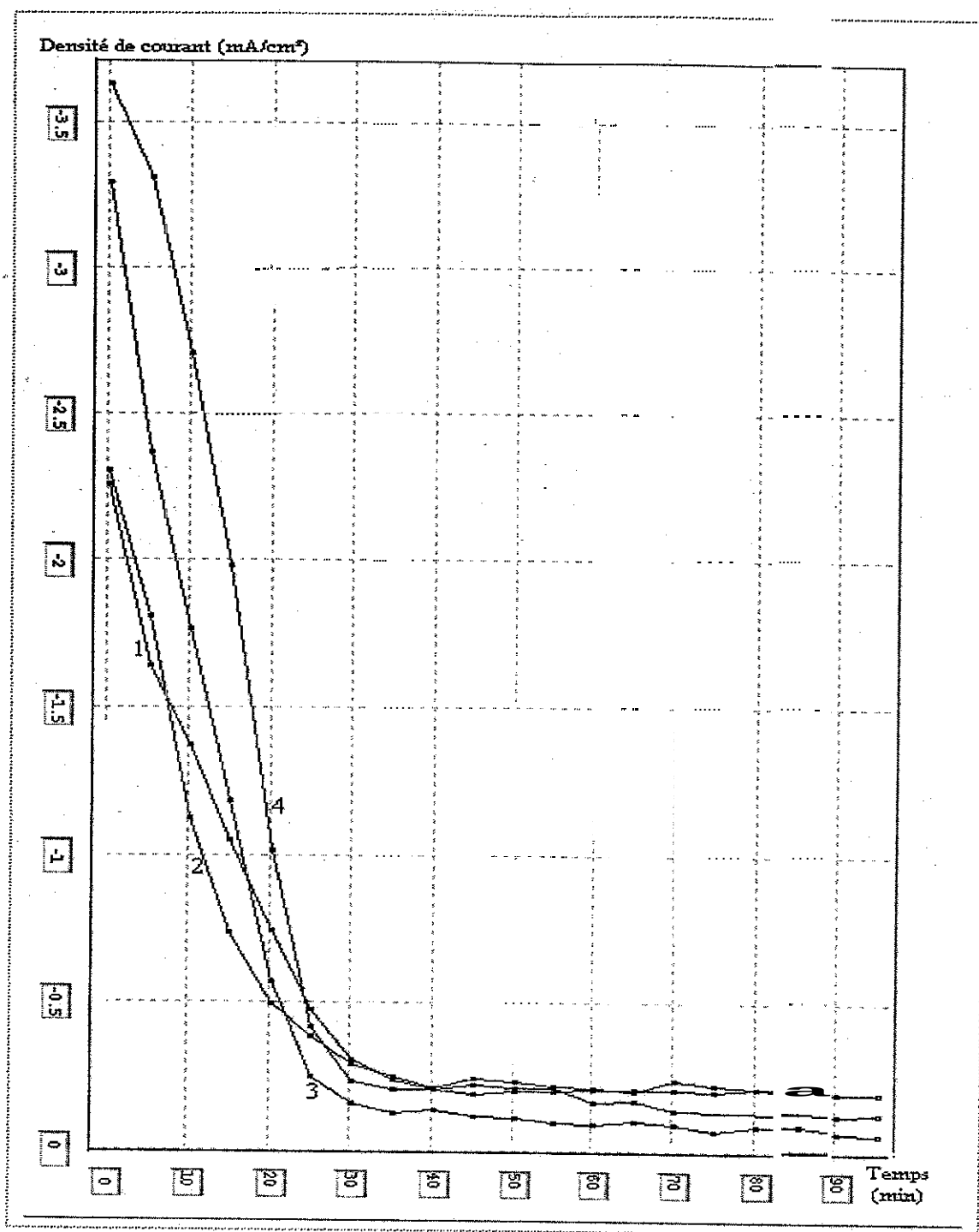


Figure 6-9 : Influence de la température sur la deposition calcaire

- 1) 28°C.
- 2) 38°C.
- 3) 48°C.
- 4) 58°C

Potentiel appliqué :-1,3 V/ECS.
 Vitesse d'agitation de l'électrode: 1500 r.p.m.
 Electrode **en** fer ($d = 0,15$ cm)

D'après l'indice d'entartrage (i) défini par Lédion [59]; l'eau de Baba-Ali est considérée comme très entartrante : $15 < i < 100$ dans tous les essais réalisés.

Nous procédons à la caractérisation des dépôts calcaires par impédance complexe, afin de confirmer les résultats obtenus concernant l'influence du potentiel, l'agitation de l'électrode et la température sur la compacité des dépôts calcaires précédemment formés par la méthode d'entartrage accéléré.

6-3-4- Caractérisation des dépôts calco-carboniques par impédance complexe

En suivant l'intensité du courant d'électrolyse en fonction du temps, on a obtenu les courbes chronoampérométriques représentées précédemment. Nous avons une première estimation de la compacité du dépôt de tartre, en mesurant l'intensité du courant résiduel à la fin de l'électrolyse; plus celle-ci est faible, plus la diffusion de l'oxygène dissous à travers la couche de tartre est lente et plus le dépôt est compact. Selon ce critère; le dépôt de carbonate de calcium formé à $-1,3$ V/ECS ; 1500 r.p.m et à 48°C semble le plus compact.

La mesure de l'impédance électrochimique de l'interface: métal-dépôt de carbonate de calcium-électrolyte, permet d'évaluer le caractère adhérent, la compacité et la caractéristique plus ou moins isolante électrochimiquement du dépôt de carbonate de calcium [67,89,91,92,100,104-108].

Une fois que le tartre se forme, on arrête l'agitation de l'électrode et on la porte à son potentiel d'abandon ($-0,690$ V/ECS); pour maintenir un courant continu nul, c'est à dire suffisamment faible pour que l'état de surface de l'électrode ne soit pratiquement pas modifié pendant le track du diagramme qui dure environ 50 minutes. Une perturbation sinusodale d'amplitude de 10 mV est superposée au signal continu. Les mesures ont été effectuées dans l'agencement de fréquences 1000 kHz à $0,001$ Hz.

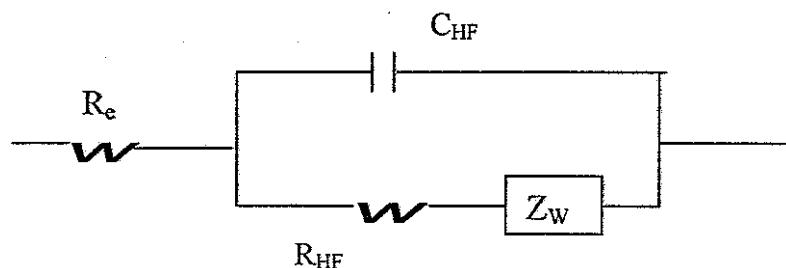
L'impédancemétrie est plus complexe, pour l'interprétation des diagrammes, parce qu'il est difficile de trouver le circuit électrique qui correspond le mieux à l'interface métal-dépôt de carbonate de calcium-électrolyte. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système [100].

6-3-4-1- Influence du potentiel appliqué sur la compacité des dépôts de tartre

Après la formation d'une couche de tartre sur l'électrode de travail par la méthode d'entartrage accéléré durant 90 minutes à 28°C, à 1500 r.p.m et aux potentiels: -1,2 ; -1,3 ; -1,35 et -1,4 V/ECS. On arrête l'agitation de l'électrode et on la porte à son potentiel libre. Puis on réalise les tracés d'impédance. les diagrammes obtenus sont représentés sur la figure 6-11

En principe les diagrammes d'impédance obtenus en présence du dépôt de tartre devraient montrer une boucle correspondant à l'existence du dépôt et une boucle de transfert de charge. Dans le cas présent, une seule boucle est observée. Il est vraisemblable que les cristaux épais obtenus à la surface de l'électrode (surface rigoureuse) ne suffisent pas à former l'équivalent d'un film continu, ce qui est confirmé par les travaux de Loic vergiol [139].

Les mesures d'impédance ont été interprétées en accord. avec le circuit électrique suivant:



Où: R_e :représente la résistance de la solution.

C_{HF} : représente la capacité haute fréquence.

R_{HF} : représente la résistance haute fréquence.

Z_w : est l'impédance de Warburg.

Figure 6-10 : Circuit électrique équivalent utilisé dans la simulation des diagrammes d'impédance.

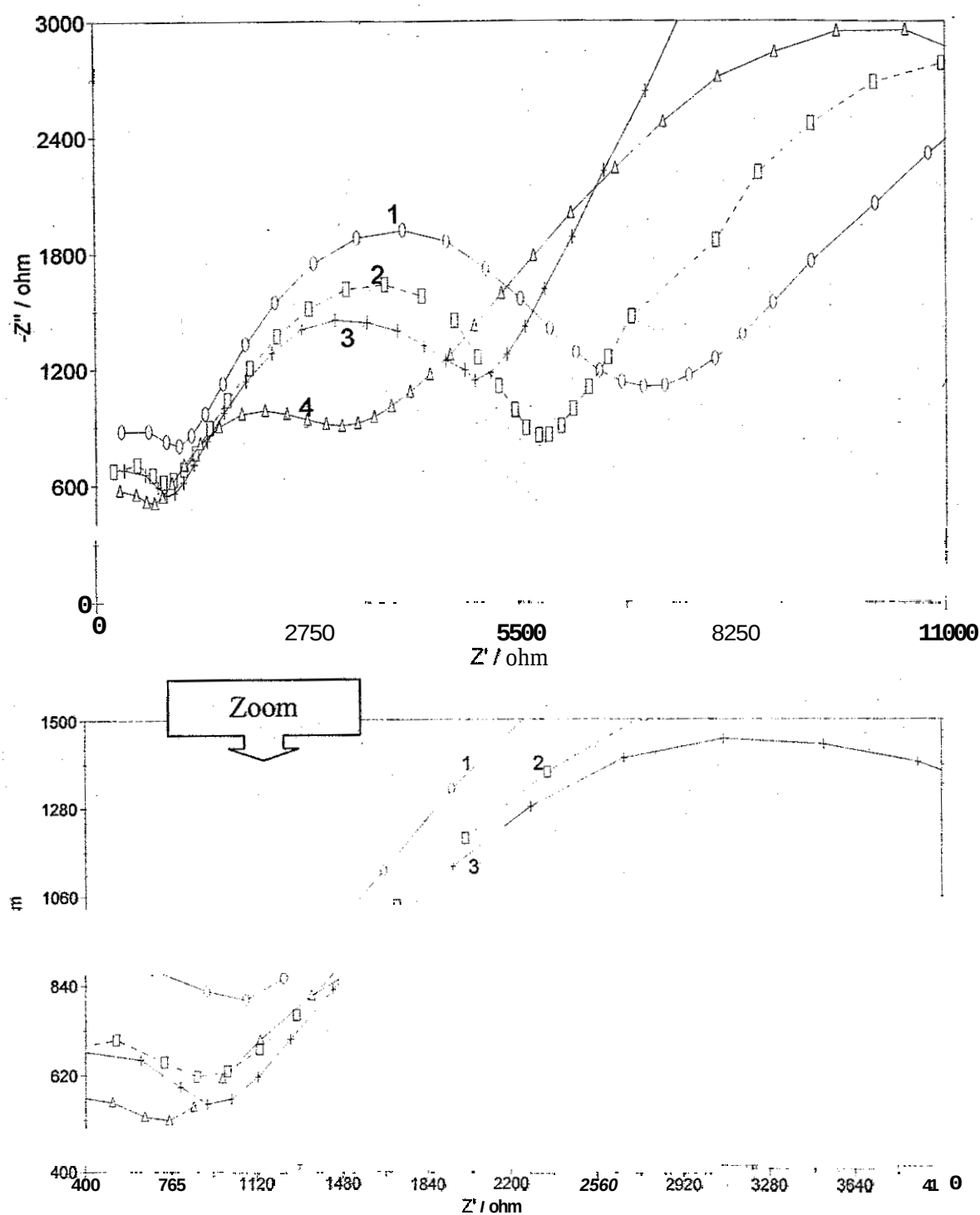


Figure 6-11 : Influence du potentiel appliqué sur la compacité de dépôts de tartre.

Diagrammes d'impédance de dépôts de CaCO_3 obtenus avec l'eau de Baba-Ali.

Les dépôts de tartre sont formés pendant 90 min, à 1500 r.p.m, à 28°C et à

- 1) $-1,3 \text{ V/ECS}$; 3) $-1,35 \text{ V/ECS}$.
- 2) $-1,2 \text{ V/ECS}$; 4) $-1,4 \text{ V/ECS}$.

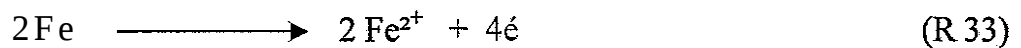
Lorsque la fréquence varie, la courbe obtenue dite diagramme d'impédance combine les caractéristiques des deux cas limites suivants:

□ Aux basses fréquences

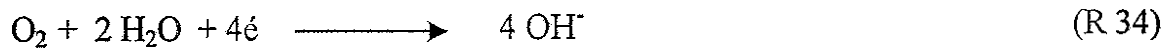
La courbe représentative de $-Z'' = f(Z')$ est une droite de pente unitaire associée à un contrôle par le transport de masse (diffusion).

Or, lorsque une surface métallique quelconque se trouve plongée dans une eau calcifiante, des réactions d'oxydo-réduction diverses deviennent possibles. En général, pour le fer :[59]

La réaction anodique conduit à la corrosion du métal est:



La réaction cathodique la plus courante dans les eaux naturelles ou industrielles est la réduction de l'oxygène dissous:



Il est important de rappeler que ces réactions ne sont pas indépendantes lorsque le métal évolue librement. En effet, les 04 électrons utilisés dans la réduction sont ceux qui ont été libérés par le passage en solution des deux ions Fe^{2+} . Ceci est vrai au potentiel naturel du métal qui est le potentiel de corrosion.

Par conséquent, les couches de tartre formées pendant 90 minutes, à 28°C, à 1500 r.p.m et aux potentiels -1,2 ; -1,3 ; -1,35 et -1,4 V/ECS sont toutes poreuses et permettent la diffusion de l'oxygène de la solution vers l'électrode et les ions Fe^{2+} de l'électrode vers la solution.

□ Aux hautes fréquences

la courbe reprksentative de $-Z''$ en fonction de Z' est un demi cercle centré sur le point de cordonnées:

$$-Z'' = 0 \quad ; \quad Z' = R_e + R_{HF/2}$$

R_e : étant la rksistance de la solution.

R_{HF} : la résistance haute fréquence associée au processus de transfert de charge (noté R_{ct} dans le paragraphe 2-3).

En extrapolant la partie semi-circulaire du diagramme (diamètre de la boucle), on peut accéder à la rksistance haute fréquence R_{HF} ; qui est la rksistance de transfert de charge R_{ct} [100,105]. Celle-ci permet d'apprécier globalement, dans le cas d'une interface, métal-dépôt de carbonate de calcium-klectrolyte, l'importance, l'adhérence et la compacité du dépôt de carbonate de calcium formk à l'klectrode de fer par la méthode d'entartrage accéléré. Laquelle est **en** principe, d'autant plus grande que le dépôt est plus compact [91,92,104,105] .

Nous pouvons déduire alors que la compacité des dépôts formés aux quatre potentiels augmente dans l'ordre:

dépôt formé 8-1,4 V/ECS < dépôt formé à -1,35 V/ECS < dépôt formé 8-1,2 V/ECS
< dépôt formé 8-1,3 V/ECS

Compacité croissante
→
→

Tableau 6-1 : Variation de la résistance **haute** fréquence en fonction du potentiel applique.

Potentiel appliqué (V/ECS)	R_{HF} (K.ohm)
-1,2	5,40
-1,3	5,90
-1,35	3,53
-1,4	2,51

Les diagrammes obtenus permettent d'évaluer la résistance de la solution, R_e , qui est dans tous les cas voisine de 800 ohm (figure 6-11)

La capacité haute fréquence, C_{HF} , qui est la capacité de double couche C_{dl} apparaît comme le meilleur critère pour caractériser la compacité du dépôt de tartre selon R. Rosset [104]. Plus celle-ci est faible et plus le dépôt de tartre est, en principe, compact; parce qu'elle est directement proportionnelle au taux de blocage de la surface de l'électrode [111].

En mesurant la capacité haute fréquence des dépôts formés, il nous est possible d'accéder à la surface électroactive de l'électrode.

Le taux de recouvrement de la surface par le tartre peut être estimé par la valeur du courant résiduel obtenu au bout de 90 minutes d'entartrage. Ainsi, plus la valeur du courant résiduel est élevée, plus le taux de blocage est faible et, par conséquent, plus la valeur de la capacité haute fréquence sera importante. Avec ce paramètre, on peut classer les dépôts de tartre formés comme suit :

dépôt formé à -1,4 VECS < dépôt formé à -1,35 VECS < dépôt formé à -1,2 VECS
< dépôt formé à -1,3 VECS

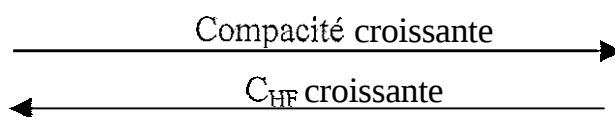


Tableau 6-2 : Variation de la capacité haute fréquence en fonction du potentiel appliqué

Potentiel appliqué (V/ECS)	C_{HF} (nF)
-1,2	2,58
-1,3	1,64
-1,35	3,65
-1,4	3,75

L'impédancemétrie confirme que le potentiel appliqué durant les essais chronoampérométriques a une grande influence sur la compacité des dépôts calcaires formés.

6-3-4-2-Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la compacité des dépôts de tartre

Les diagrammes d'impédance ont été toujours tracés avec l'électrode recouverte de tartre formé pendant 90 minutes, à 28°C, à -1,3V/ECS et avec différentes vitesses de rotation de l'électrode : 500 ; 1000 ; 1500 ; 2000 et 2500 r.p.m.

Une fois le tartre se forme, on arrête l'agitation de l'électrode et on trace les diagrammes d'impédance au potentiel libre du métal avec un balayage fréquentiel de 1000kHz à 0,001 Hz. Les diagrammes obtenus sont représentés sur la figure 6-12 .

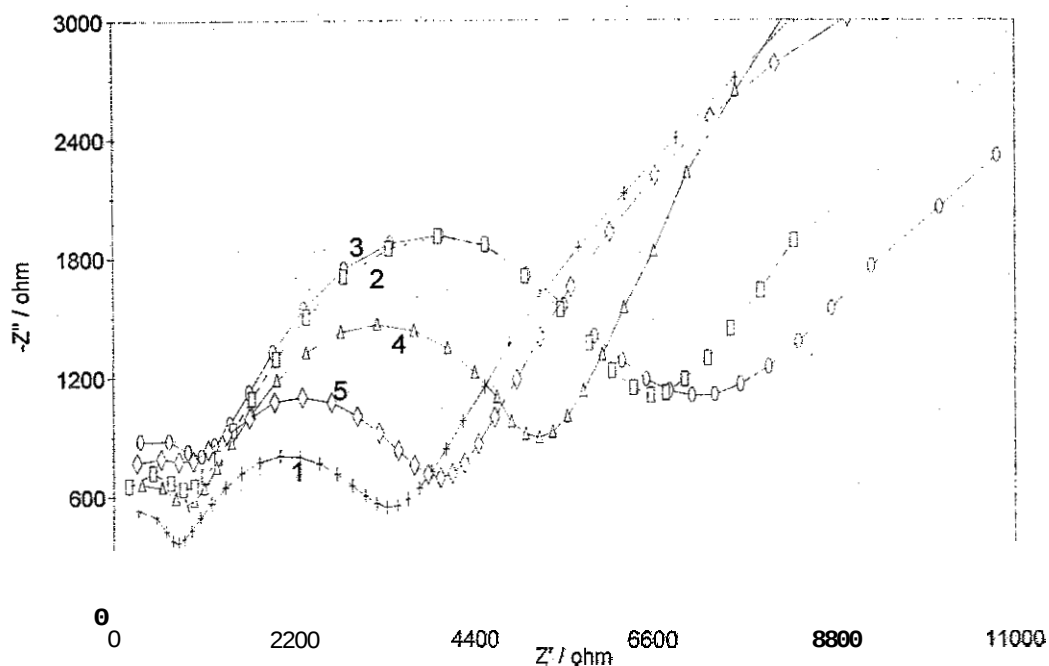


Figure 6-12 :Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur la compacité des dépôts de tartre

Diagrammes d'impédance de dépôts de CaCO_3 obtenus avec l'eau de Baba-Ali.

Les dépôts de tartre sont formés pendant 90 min, à 28°C, à -1,3V/ECS et à:

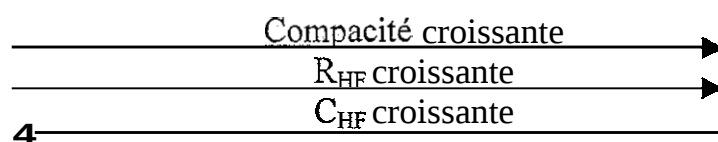
1) 500 r.p.m ; 2) 1000 r.p.m ; 3) 1500 r.p.m ; 4) 2000 r.p.m ; 5) 2500 r.p.m

On peut déduire, d'après ces diagrammes que:

- La vitesse d'agitation de l'électrode influe sur la compacité des dépôts de tartre.
- Les 05 dépôts de tartre formés à différentes vitesses de rotation de l'électrode sont poreux (droite de Warburg associée au transport de masse; diffusion).

En se basant sur la résistance haute fréquence et sur la capacité haute fréquence, on peut classer les dépôts de tartre formés selon leur compacité comme suit:

dépôt formé à 500 r.p.m < dépôt formé à 2500 r.p.m < dépôt formé à 2000 r.p.m
< dépôt formé à 1000 r.p.m < dépôt formé à 1500 r.p.m



Donc 1500 r.p.m paraît la vitesse idéale de rotation de l'électrode de travail pour former le dépôt de tartre le plus compact. Ce qui est déjà confirmé par chronoampérométrie.

Tableau 6-3 : Variation de la R_{HF} et de la C_{HF} en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode

Vitesse de rotation de l'électrode (r.p.m)	R_{HF} (K.ohm)	C_{HF} (nF)
500	2,56	5,94
1000	5,70	2,72
1500	5,91	1,640
2000	4,37	3,050
2500	3,78	4,005

6-3-4-3-Influence de la température sur la compacité des dépôts de tartre

Comme il a été vu au paragraphe 6-3-3-3, la température a une grande influence sur la compacité des dépôts calcaires.

Les tracés d'impédance effectués (après 90 minutes d'entartrage à -1,3 V/ECS, à 1500 r.p.m et aux 28 ; 38 ; 48 et 58°C) confirment cette hypothèse.

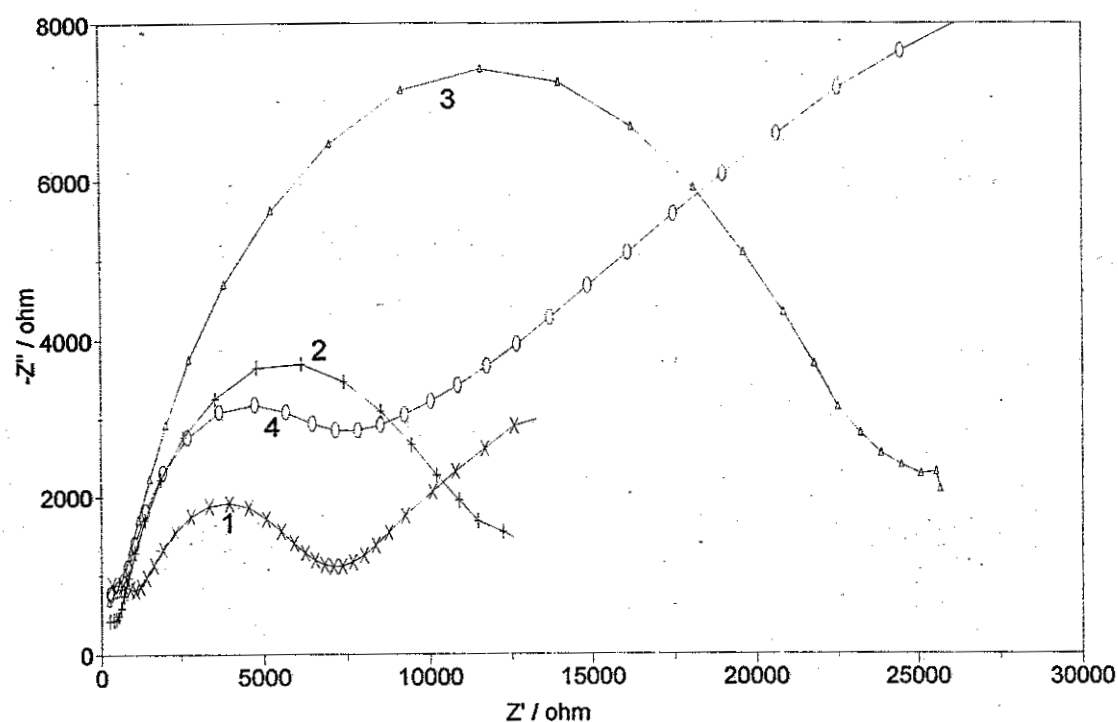


Figure 6-13 : Influence de la température sur la compacité des dépôts de tartre

Diagrammes d'impédance de dépôts de CaCO_3 obtenus avec l'eau de Baba-Ali.
Les dépôts de tartre sont formés pendant 90 min, 8 -1,3 V/ECS, à 1500r.p.m et 8:
1) 28°C ; 2) 38°C ; 3) 48°C ; 4) 58°C

Il est clair que l'augmentation de la température engendre un dépôt plus compact; en se basant sur la R_{HF} et la C_{HF} , qui sont estimées à partir de la boucle haute fréquence du diagramme d'impédance.

Tableau 6-4 : Variation de la R_{HF} et la C_{HF} en fonction de la température

Température (°C)	R_{HF} (K.ohm)	C_{HF} (nF)
28	5,90	1,64
38	12,14	0,98
48	19,22	0,604
58	8,23	1,25

L'augmentation significative de la taille des diagrammes d'impédance en fonction de la température montre le blocage progressif de la surface de l'électrode. Tandis qu'à 58°C on constate une diminution de la R_{HF} (diminution du diamètre de la boucle haute fréquence) et l'augmentation de la C_{HF} ; traduisant une surface électroactive importante. Ceci peut être attribué au fait qu'à cette température, le dépôt calcaire formé a une texture plus poreuse par rapport à celui formé à 38 et 48°C.

La courbe représentative $-Z''$ en fonction de Z' aux basses fréquences est une droite associée aux processus de transfert de masse sous les blocs de tartre. Ce qui prouve que les couches calcaires formées à 28 et à 58°C sur la surface de l'électrode de travail ne sont pas colmatantes et que le processus diffusionnel est assuré.

Toutefois, à 38 et à 48°C la droite de Warburg n'est pas décelée où le processus de diffusion est gelé, ce qui s'explique par le blocage des derniers sites actifs présents au fond des pores. Les ions OH^- formés par la réduction de l'oxygène à la surface de l'électrode rediffusent difficilement à travers le dépôt vers la solution, ceci a pour conséquence d'augmenter localement le pH et donc la formation de $CaCO_3$ au fond des pores.

On peut classer les dépôts formés à 28 ; 38 ; 48 et 58°C comme suit:

dépôt formé à 28°C < dépôt formé à 58°C < dépôt formé à 38°C
< dépôt formé à 48°C.

Compacité croissante →

Afin de connaître l'effet de la température sur la compacité des dépôts, nous avons examiné la surface de l'électrode par microscopie électronique à balayage.

6-3-5- Caractérisation des dépôts calco-carboniques par MEB et EDAX

* Le microscope électronique à balayage de marque Philips:ESTEM XL 30 FEG, est utilisé **pour** visualiser le dépôt form6 et estimer son état de cristallisation.

❖ Des observations par microscope électronique à balayage ont été effectuées sur des dépôts de tartre générés par la méthode d'entartrage accéléré au bout de 90 minutes, à -1,3 V/ECS, à 1500r.p.m et aux: 28 ; 38 ; 48 et **58°C**.

L'examen microscopique au **MEB**, concernant le dépôt calcaire obtenu a 28°C (figure 6-14-1), montre que la surface de l'électrode est plus au moins recouverte d'une couche de carbonate de calcium de texture poreuse, précipité sous la forme de roses des sables (vaterite)

Les figures 6-14-2 et 6-14-3 correspondantes aux dépôts de tartre form6 à 38 et à 48°C, montrent bien la présence des cristaux de carbonate de calcium dont le faciès indique qu'il s'agit de calcite avec une cristallisation classique en rhomboèdres enchevêtrés avec des arrêtes vives. C'est une variété stable à la température ambiante et elle précipite à froid [36].

Plus la température augmente, plus les cristaux de calcite sont de petites tailles et plus la surface est recouverte. Par conséquent, la diffusion de l'oxygène à travers les pores du dépôt est difficile, ce qui est le cas du dépôt de tartre form6 à 48°C; surface entièrement recouverte de calcite de petite taille qui constitue une barrière à la diffusion de l'oxygène à l'électrode (figure 6-14-3).

La forme aragonitique croît régulièrement depuis la température ambiante jusqu'à 100°C. Elle précipite à chaud avec prédominance à 60°C [16,17,36], ce qui est en accord avec nos résultats .

Le dépôt de tartre form6 à 48°C montre la présence de quelques buissons d'aragonite (début de cristallisation). Tandis qu'à 58°C (figure 6-14-4), la calcite disparaît et ne subsiste que l'aragonite (cristaux en aiguilles prismatiques enchevêtrés). On voit, contrairement à la structure calcite (obtenue à basses températures); les aiguilles enchevêtrées d'aragonite confèrent à la couche de tartre une texture poreuse. Cette texture n'est jamais colmatante. **Par** la suite, la réduction de l'oxygène dissous, bien que très ralentie, peut se poursuivre.

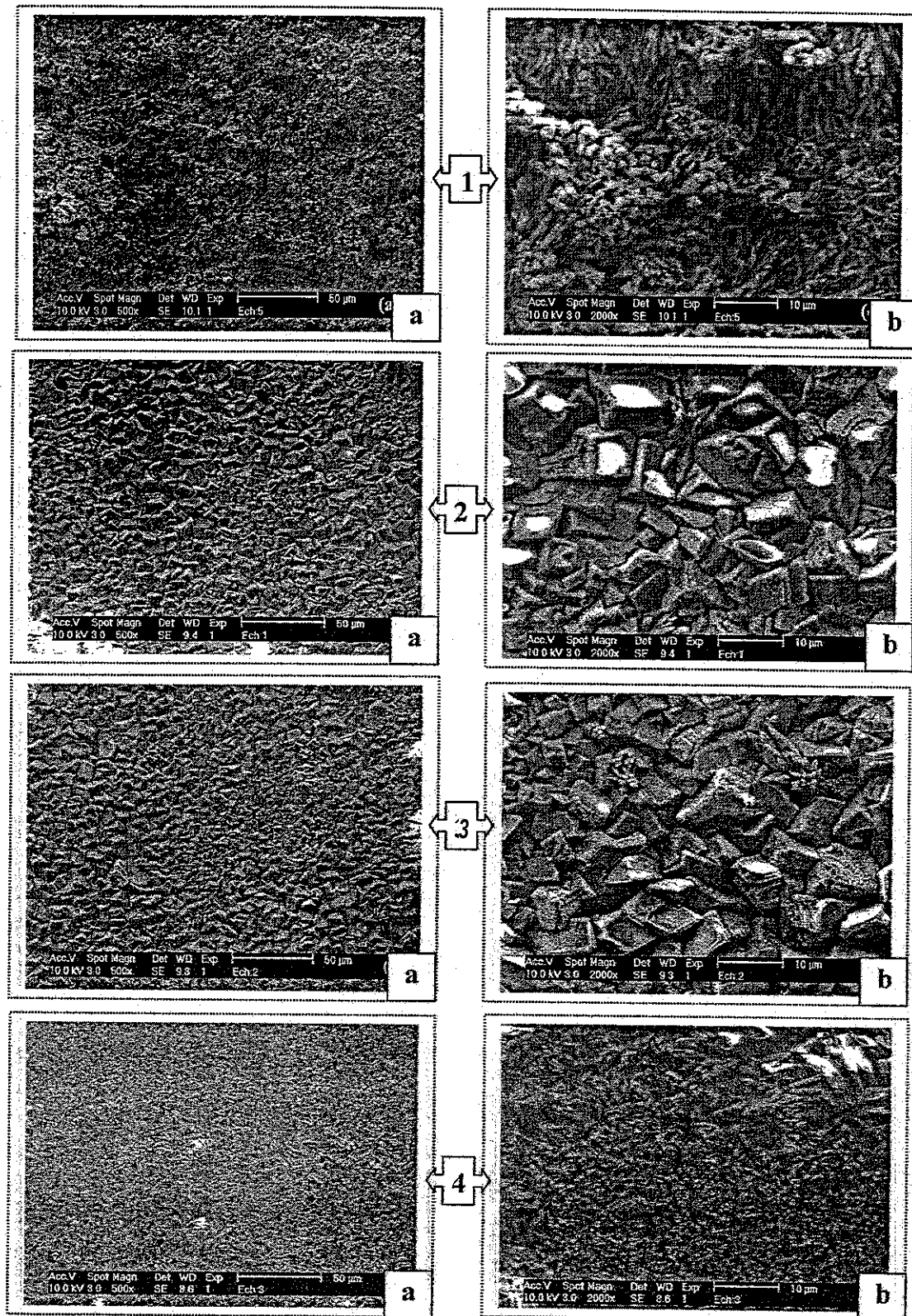


Figure 6-14 Photographies au MEB des dépôts de tartre générés par la méthode d'entartrage accéléré à: -1,3 V/EC, 1500r.p.m pendant 90 min et aux températures:

1) 28°C ; 2) 38°C ; 3) 48°C; 4) 58°C

a) Grossissement 500.

b) Grossissement 2000.

En conclusion, la température a un effet très net d'orientation des dépôts calcaires vers les différentes variétés cristallographiques.

❖ L'analyse qualitative par l'énergie dispersive aux rayons- X (EDAX) des dépôts de tartre précédemment examinés par le MEB a révélé la présence des éléments suivant: carbone, calcium et oxygène, que ce soit pour toute la couche de tartre formée à la surface de l'électrode ou pour un cristal.

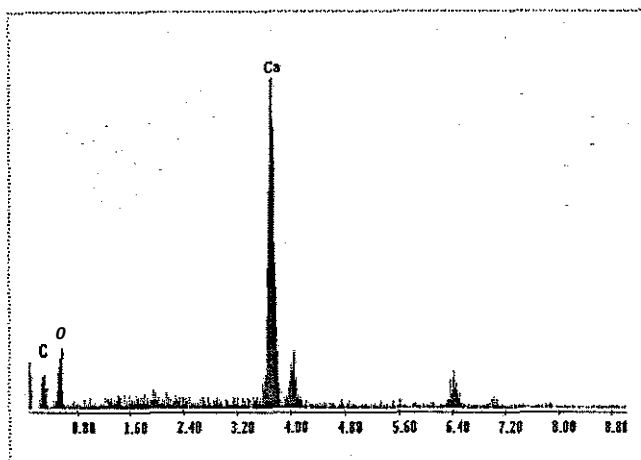


Figure 6-15 : Analyse par EDAX de toute la couche de tartre, formée à la surface de l'électrode, obtenue avec l'eau brute de Baba-Ali.

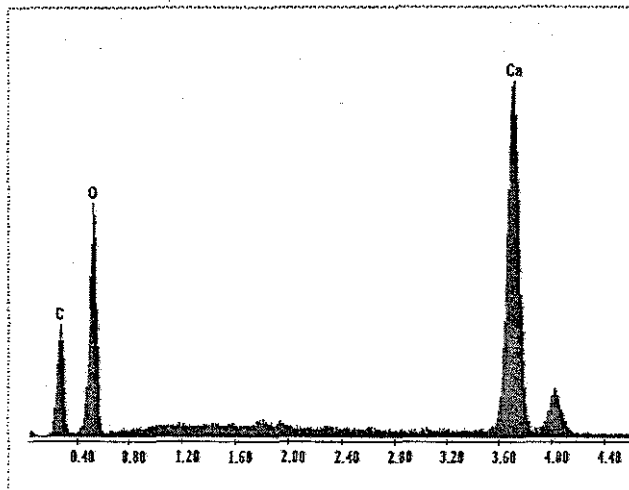


Figure 6-16: Analyse par EDAX d'un cristal de CaCO_3 obtenu avec l'eau brute de Baba-Ali.

6-4-L'inhibition chimique de l'entartrage

La chronoampérométrie à potentiel imposé $-1,3 \text{ V/ECS}$ avec une vitesse de rotation de l'électrode de travail de 1500 r.p.m à 48°C pendant 90 minutes, génère un dépôt de carbonate de calcium de texture similaire à celle du dépôt calcaire développé sur le rotor de la pompe à vide de la papeterie de Baba-Ali (calcite + quelques buissons d'aragonite),(figure 4-1 et figure 6-14-3).

Ce dépôt est caractérisé par une grande compacité et une grande adhérence à la surface de l'électrode de travail. Ceci est vérifié par impédancemétrie et par les observations faites par microscopie électronique à balayage.

Par conséquent, nous allons retenir ces conditions chronoampérométriques pour étudier l'effet tartrifuge de l'acide **hydroxypropylknediphosphonique**.

Des concentrations croissantes de l'inhibiteur ont été introduites à l'eau de forage de Baba-Ali. Pour chaque concentration appliquée, on effectue l'évaluation par l'essai d'entartrage **accéléré**. Puis, on suit l'évolution du dépôt de tartre par des mesures d'impédance, ceci est accompagné par des observations par **MEB**.

Une étude comparative entre le pouvoir tartrifuge de l'acide **hydroxypropylknediphosphonique** synthétisé (AHPD) et le pouvoir tartrifuge d'un phosphonate commercial (AD32) a été faite.

6-4-1-Détermination de la concentration efficace de l'inhibiteur par chronoampérométrie

Au cours du traitement de l'eau de Baba-Ali par l'ajout de l'acide **hydroxypropylknediphosphonique**, la courbe chronoampérométrique change de forme, et cela dépend essentiellement de la concentration de l'inhibiteur ajouté.

L'étude des courbes (figure 6-17) a montré que pour l'eau brute, le temps d'entartrage est de 28 minutes. En présence de 0,1 ppm de l'inhibiteur, le temps d'entartrage est 32 minutes, et le courant diminue pour atteindre des valeurs résiduelles faibles, ce qui correspond à la formation d'un dépôt calcaire compact; ainsi une telle concentration n'empêche **pas** l'adhérence du dépôt de carbonate de calcium.

Lorsque la concentration en inhibiteur augmente, la forme de la courbe chronoampérométrique est modifiée. Le temps d'entartrage est de plus en plus long accompagné d'un accroissement du courant résiduel. Cette intensité résiduelle tend d'ailleurs vers l'intensité initiale lorsque la concentration en inhibiteur devient suffisante (Tableau 6-5).

Avec un ajout de 0,7 ppm, la courbe devient pratiquement une droite; le temps d'entartrage est indéterminé et la densité de courant résiduelle est maximale, ce qui traduit l'inhibition totale de l'entartrage.

Tableau 6-5 : Le temps d'entartrage et la densité de courant résiduelle pour l'eau de Baba-Ali brute et additionnée de quantités croissantes de l'inhibiteur.

Courbe	Concentration en inhibiteur (ppm)	Temps d'entartrage t_E (min)	Densité de courant résiduelle (mA/cm ²)
1	0 (eau brute)	28	0,095
2	0,1	32	0,120
3	0,2	38	0,271
4	0,3	53	0,418
5	0,4	58	0,655
6	0,5	70	1,019
7	0,6	>90	1,430
8	0,65	indéterminé	1,719
9	0,7	indéterminé	1,878
10	0,75	indéterminé	1,878
11	1,4	indéterminé	1,878

Cet inhibiteur agit par effet de seuil comme tow les phosphonates (voir paragraphe 3-3-3), ce mode d'action est différent de la complexation, qui nécessiterait une quantité d'inhibiteurs en proportions stœchiométriques avec l'ions calcium. Tandis que, l'effet tartrifuge se manifeste à des teneurs très faibles (0,7 ppm). Cet inhibiteur a la propriété remarquable de s'adsorber sur les germes de carbonate de calcium dès leur apparition et de modifier leur croissance et leur morphologie en empêchant ainsi, qu'ils s'adhèrent entre eux et à la surface des solides. Une fois adsorbé, l'acide **hydroxypropylknediphosphonique** altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés. La déformation de la structure du cristal entraîne une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé. L'analyse par EDAX d'un cristal dégénéré obtenu avec l'eau inhibée par l'ajout de 0,65 ppm de l'acide **hydroxypropylknediphosphonique** (figure 6-22), confirme cette hypothèse.

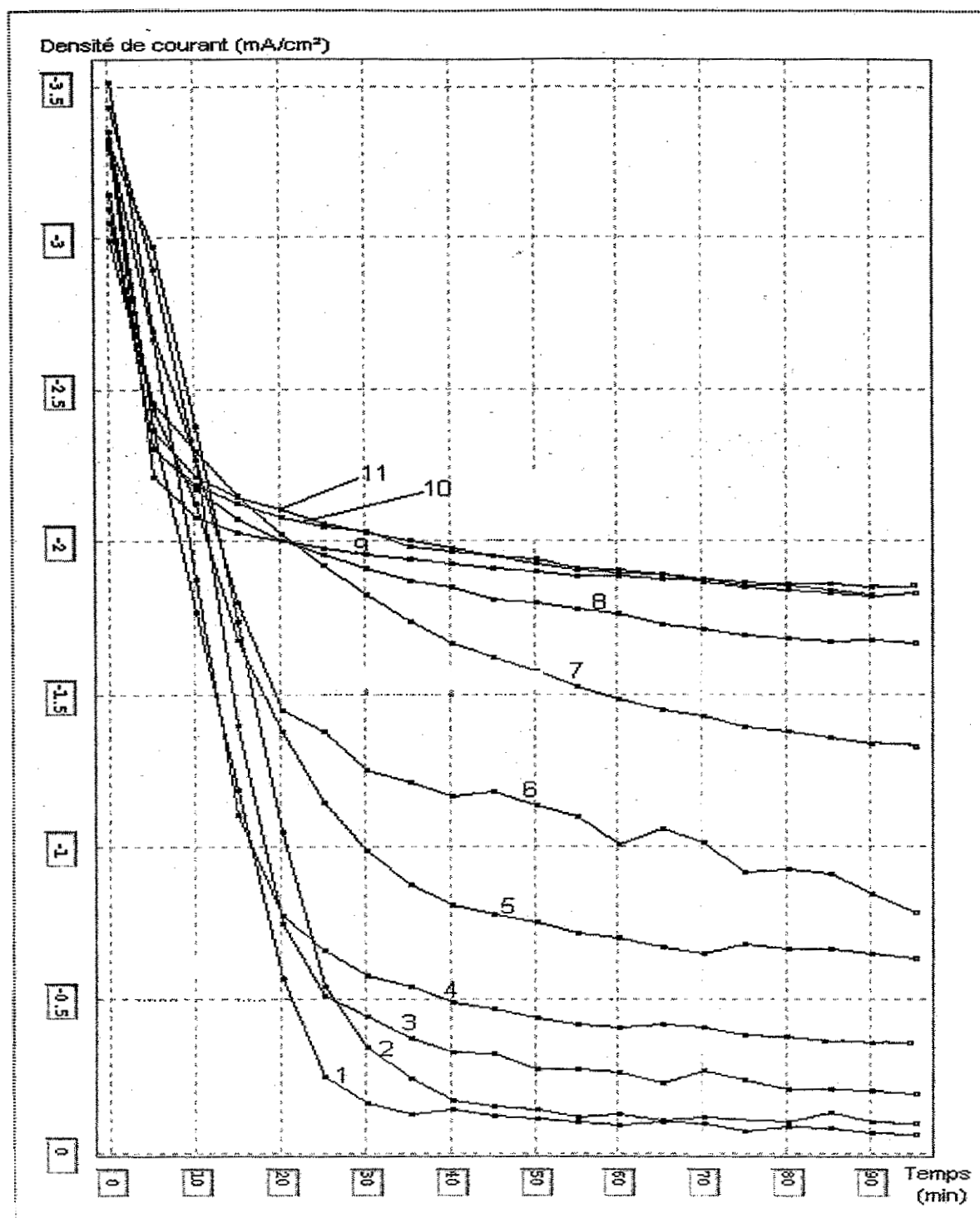


Figure 6-17 : Courbes chronoampérométriques pour l'eau de Baba-Ali brute et additionnée de quantités croissantes de l'inhibiteur.

Potentiel appliqué : $-1,3$ V/ECS pendant 90 minutes. Température de l'eau : 48°C

Vitesse de rotation de Electrode : 1500r.p.m. Electrode en fer ($d = 0,15$ cm)

- | | | |
|----------------------|-----------------------|----------------------|
| 1) Eau brute (0 ppm) | 6) Ajout de 0,50 ppm | 11) Ajout de 1,4 ppm |
| 2) Ajout de 0,1 ppm | 7) Ajout de 0,60 ppm | |
| 3) Ajout de 0,2 ppm | 8) Ajout de 0,65 ppm | |
| 4) Ajout de 0,3 ppm | 9) Ajout de 0,70 ppm | |
| 5) Ajout de 0,4 ppm | 10) Ajout de 0,75 ppm | |

6-4-2-Mise en evidence de l'effet tartrifuge de l'AHPD par impédancemétrie

la compacité des dépôts de carbonate de calcium est mise en evidence par impédancemétrie : ayant tracé les diagrammes d'impédance de dépôts de carbonate de calcium obtenus, après 90 minutes d'entartrage à -1,3 V/ECS, avec l'eau de Baba-Ali brute et inhibée (par addition de quantités croissantes de l'inhibiteur)

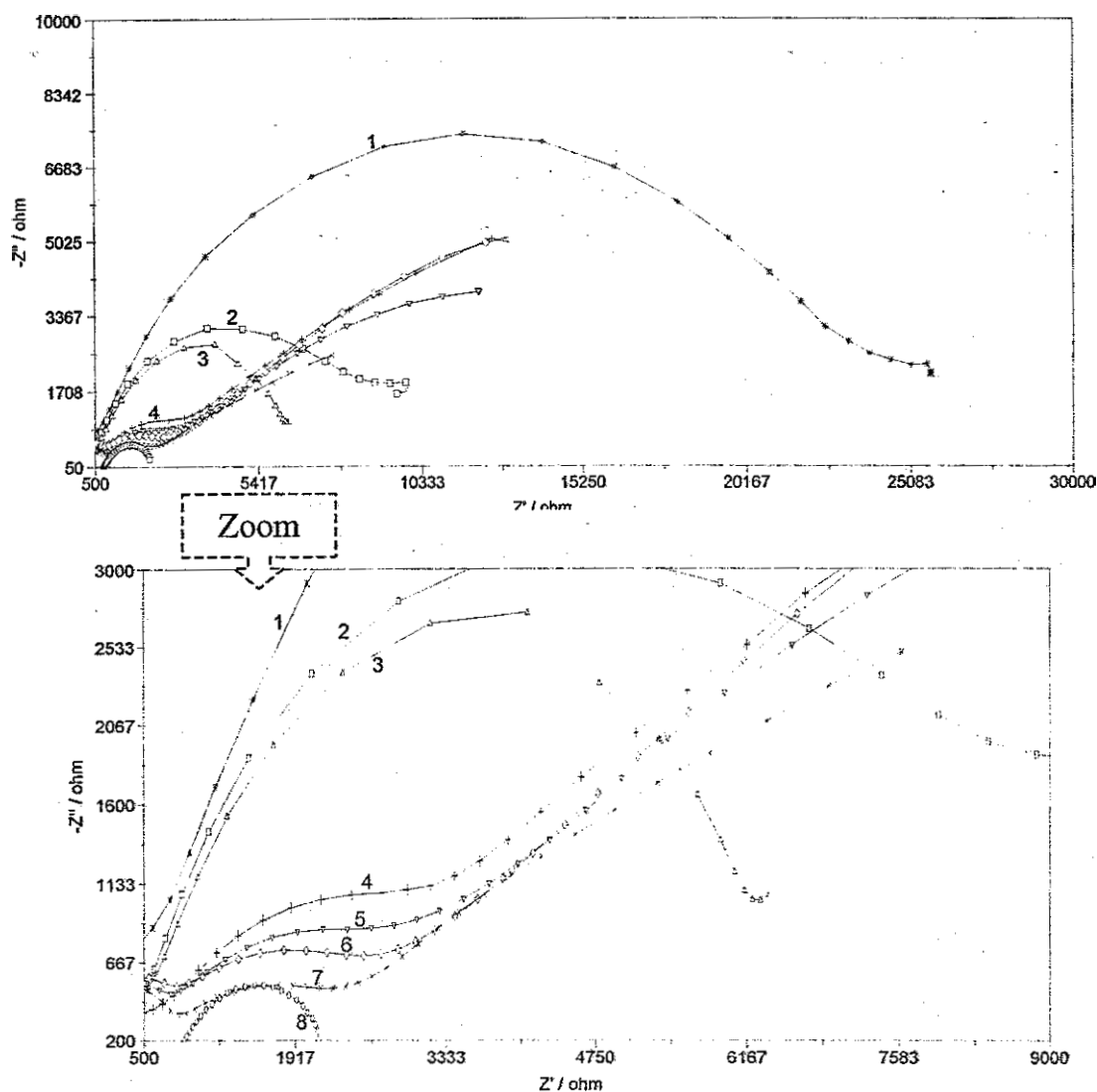


Figure 6-18 : Diagrammes d'impédance de dépôts de CaCO_3 obtenus avec l'eau de Baba-Ali brute et additionnée de quantités croissantes de l'inhibiteur.

Les dépôts de tartre sont formés pendant 90 min d'entartrage à 48°C, à -1,3 V/ECS et à 1500r.p.m

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1) Eau brute (Oppm). | 5) Ajout de 0,60 ppm |
| 2) Ajout de 0,30 ppm. | 6) Ajout de 0,65 ppm |
| 3) Ajout de 0,40 ppm. | 7) Ajout de 0,70 ppm |
| 4) Ajout de 0,50 ppm | 8) surface nue. |

La figure 6-18 représente les diagrammes d'impédance des dépôts de carbonate de calcium obtenus avec l'eau de Baba-Ali à laquelle on a ajouté des quantités croissantes de l'inhibiteur.

Le diamètre, de la boucle representative du transfert de charge diminue, lorsque la concentration en inhibiteur augmente.

A des faibles doses (0,3 et 0,4 ppm), la resistance du transfert de charge (diamètre de la boucle haute fréquence) diminue mais les dépôts formés à la surface de l'électrode sont toujours compacts (droite de Warburg n'est pas décelée; processus de diffusion gelé).

Le contrôle par transport de masse n'est observé qu'à partir de l'ajout de 0,5ppm; on les dépôts de tartre engendrés sont poreux ainsi que leurs compacités diminuent en augmentant la concentration en inhibiteur.

Pour une concentration de 0,7 ppm, la boucle obtenue est identique à celle obtenue lorsque l'électrode est nue (n'est pas recouverte de dépôt). Cette teneur de 0,7ppm est la concentration efficace en inhibiteur pour l'eau de Baba-Ali, elle empêche presque totalement la formation de tartre sur l'électrode.

la variation de la résistance haute fréquence en fonction de la concentration de l'acide hydroxypropylènediphosphonique est représentée sur la figure ci-dessous.

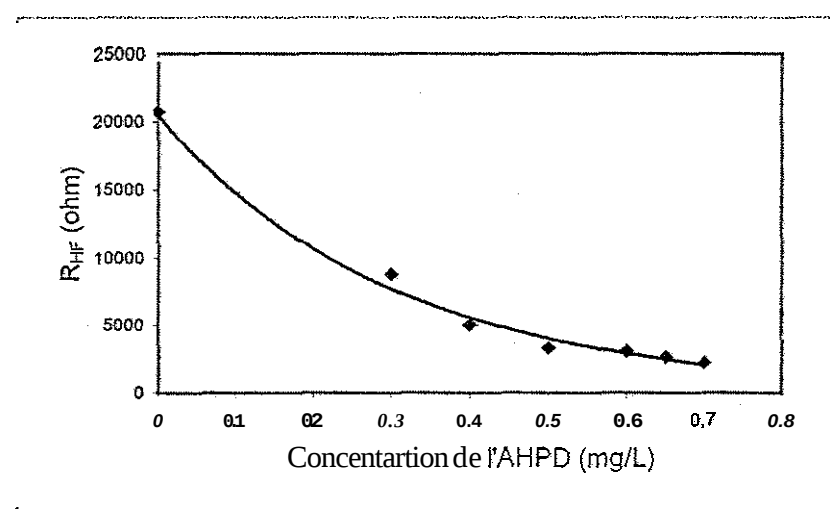


Figure 6-19: Variation de la R_{HF} en fonction de la concentration de l'inhibiteur (AHPD).

Au-delà de la concentration efficace (0,7 ppm) on constate que, la résistance haute fréquence croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur (fig 6-20). Cela peut être attribué soit :

- A la formation d'une couche de dépôt calcaire à la surface de l'électrode, donc l'inhibiteur ne joue plus son rôle.
- A l'inversion de l'effet de l'inhibiteur, par la formation d'un film recouvrant la surface de l'électrode.

L'examen par MEB de la surface de l'électrode, obtenue après 90 minutes d'entartrage dans l'eau de Baba-Ali additionnée de 1,4 ppm de l'AHPD, révèle l'absence totale de cristaux de carbonate de calcium (figure 6-21-7). Cela nous a permis de supprimer la 1^{ère} proposition. L'analyse par EDAX de cette dernière (figure 6-24) montre la présence du phosphore (élément contribue à la synthèse de l'inhibiteur).

Par conséquent, l'effet inverse de l'inhibiteur est prononcé au-delà de 0,7 ppm, caractérisé par la formation d'un film à base de l'inhibiteur à la surface de l'électrode, qui isole l'électrode du milieu d'où l'augmentation de la résistance haute fréquence.

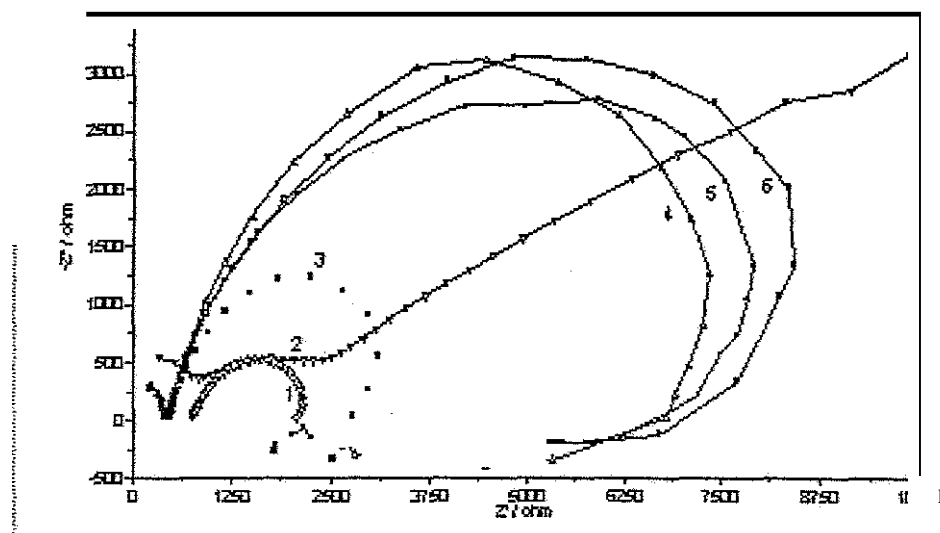


Figure 20 : Diagrammes d'impédance de Z' de Z'' et ϕ de l'eau de Baba-Ali additionnée de quantités plus importantes que la concentration ϕ de l'inhibiteur.

Les dépôts de tartre sont formés pendant 90 min d'entartrage à 48°C, à -1,3 V/ECS et à 1500 p.m

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 1) St | ; Ajout de 1,0 ppm |
| 2) Ajout de 0,70 ppm. | ; Ajout de 1,2 ppm |
| 3) Ajout de 0,75 ppm | ; Ajout de 4 ppm |

6-4-3-Observation par MEB et analyse par EDAX

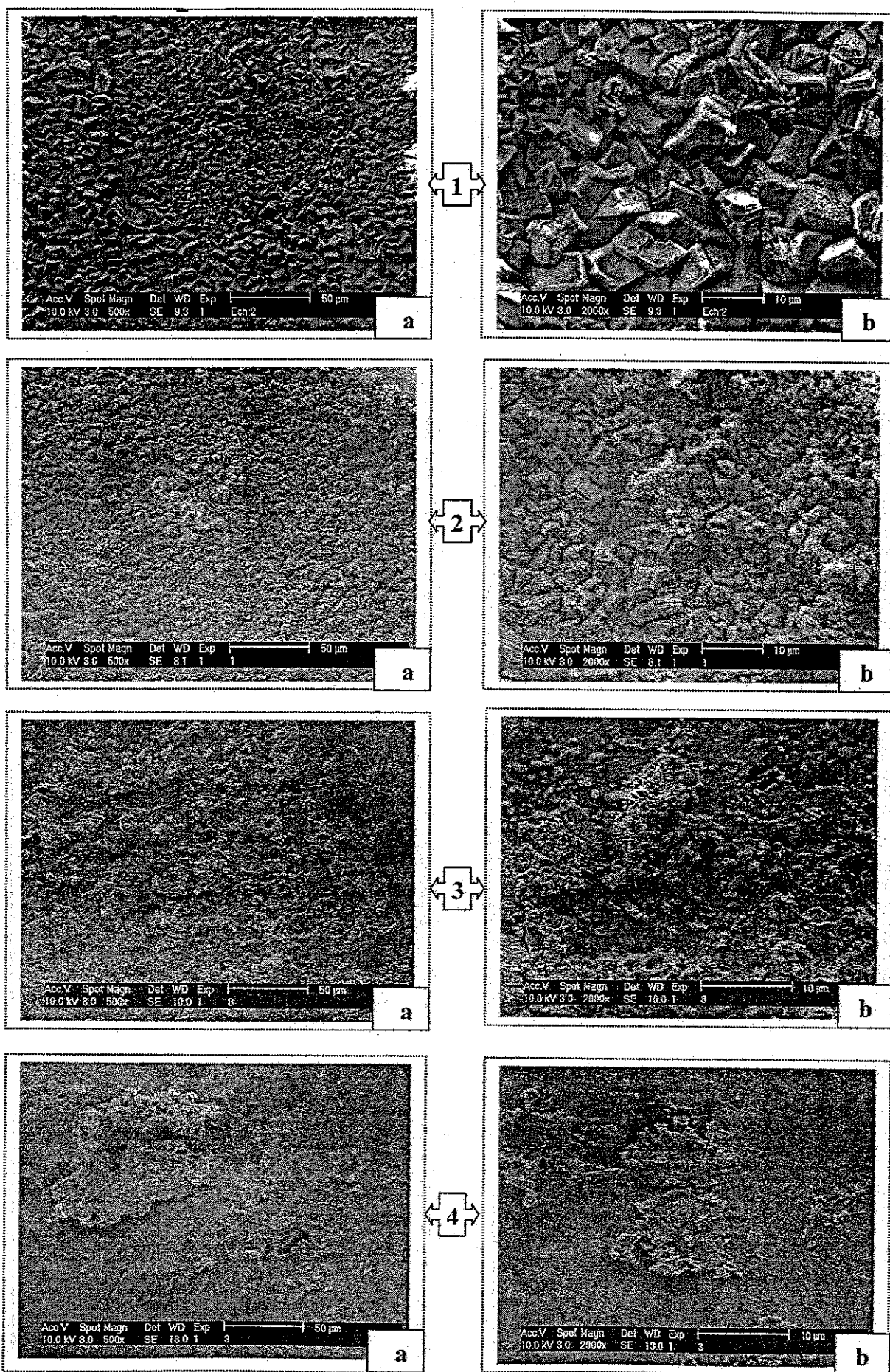
L'observation par MEB d'un dépôt de tartre obtenue avec l'eau de Baba-Ali brute a montré qu'il s'agit de la calcite avec des arrêtes vives (figure 6-21-1). Tandis que, les cristaux générés à partir de l'eau inhibée, par l'ajout de 0,3 ppm de l'AHPD, sont plus gros et ont des surfaces planes avec des arrêtes moins vives (figure 6-21-2).

Avec l'eau inhibée par l'ajout de 0,5 ppm de l'AHPD, (figure 6-21-3) montre des cristaux de carbonate de calcium totalement dégénérés. Ces cristaux n'ont pas une forme rhomboédrique parfaite. Certains ont un aspect sphéroïdale.

L'augmentation de la concentration introduite de l'AHPD jusqu'à 0,6 ppm, engendre une surface moins recouverte que celle obtenue avec l'ajout de 0,3 et 0,5 ppm de l'AHPD. Le dépôt de tartre formé est constitué d'amas de carbonate de calcium et aucune forme n'est respectée (figure 6-21-4).

Avec l'ajout de 0,65 ppm, c'est à dire une concentration inférieure à la concentration efficace, on observe une surface non recouverte avec la présence de quelques rares cristaux d'une forme totalement différente de la calcite et de l'aragonite (figure 6-21-5); cette modification de texture est liée à l'adsorption de l'inhibiteur sur les germes de carbonate de calcium qui entrave le développement des cristaux. L'analyse par EDAX d'un cristal dégénéré confirme cette hypothèse (figure 6-22). Cette analyse met en évidence la présence du phosphore; élément issu de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du germe de CaCO_3 .

une surface non recouverte (absence totale de cristaux de CaCO_3 , surface propre) est obtenue avec l'ajout de 47 ppm de l'AHPD (figure 6-21-6). L'analyse par EDAX de cette dernière montre la présence du Fe et du Si. Ce sont les éléments qui composent la fonte à graphite sphéroïdal, métal de l'électrode (figure 6-23).



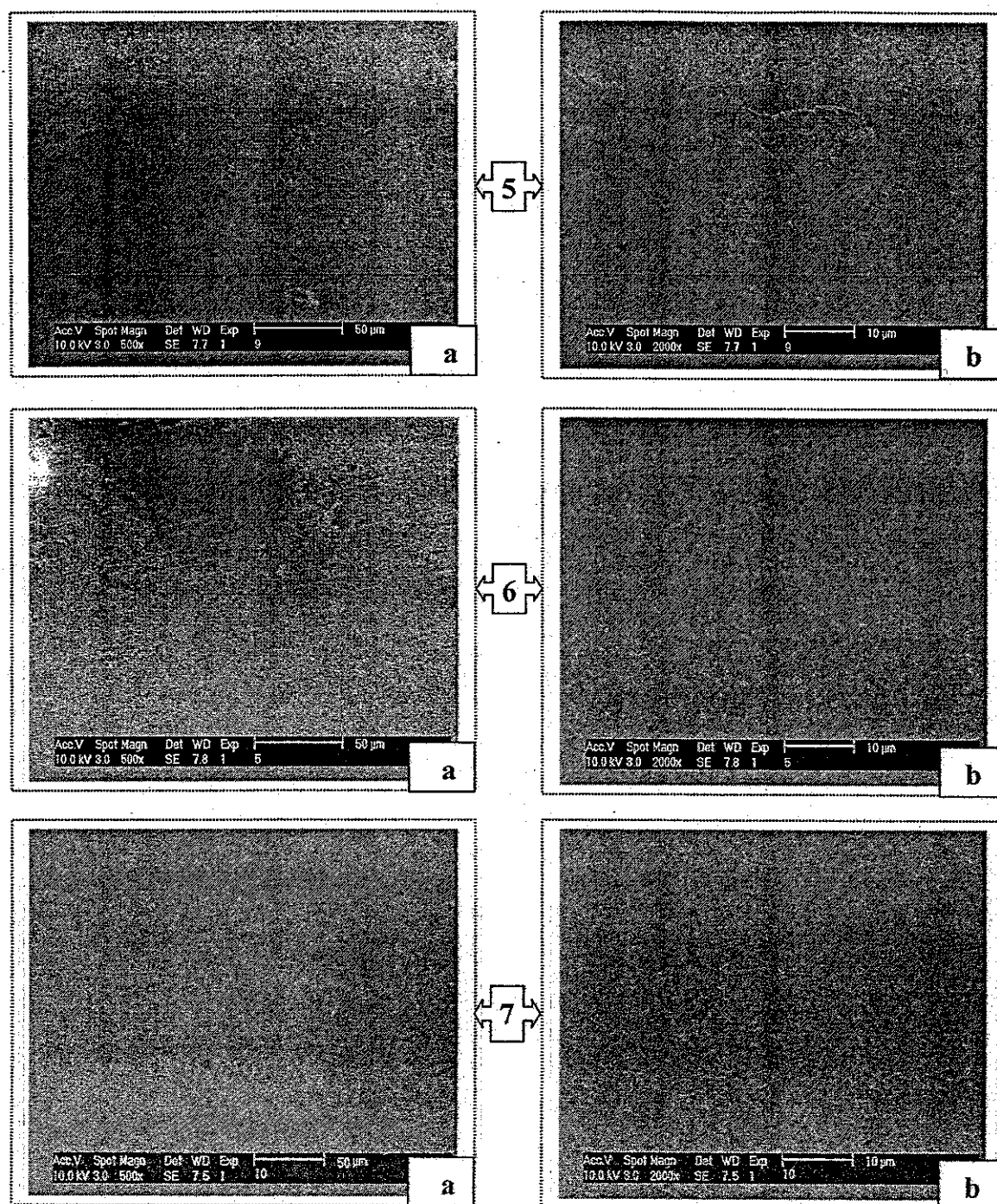


Figure 6-21 : Examen par MEB de dépôts de tartre générés, par la méthode d'entartrage accéléré à $-1,3$ V/ECS au bout de 90 min à 48°C , avec l'eau de Baba-Ali brute et inhibée par l'ajout de l'AHPD.

- 1) Eau brute (sans ajout de l'inhibiteur).
 - 2) Ajout de 0,30 ppm de l'AHPD
 - 3) Ajout de 0,50 ppm de l'AHPD
 - 4) Ajout de 0,60 ppm de l'AHPD
 - 5) Ajout de 0,65 ppm de l'AHPD
 - 6) Ajout de 0,70 ppm de l'AHPD
 - 7) Ajout de 1,40 ppm de l'AHPD
- a) Grossissement 500.
b) Grossissement 2000 .

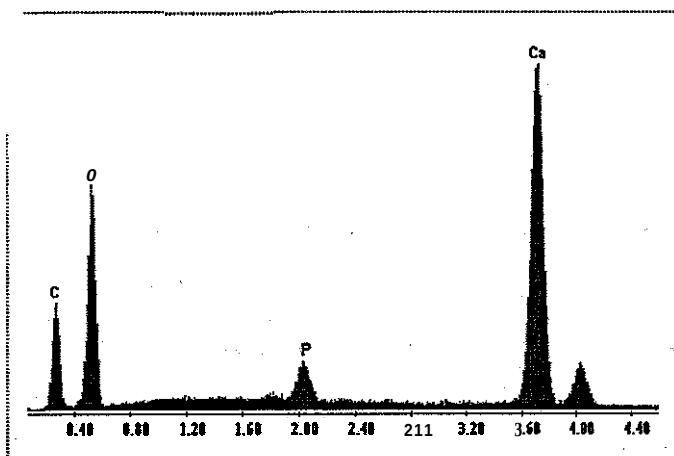


Figure 6-22: Analyse par EDAX d'un cristal dégénéré obtenu avec l'eau de Baba-Ali inhibée par 0,65 ppm de l'AHPD.

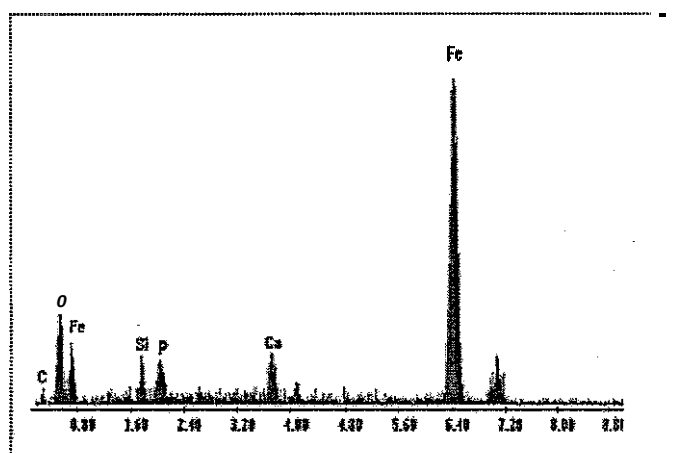


Figure 6-23: Analyse par EDAX de toute la couche, formée à la surface de l'électrode, obtenue avec l'eau de Baba-Ali inhibée par 0,7 ppm de l'AHPD.

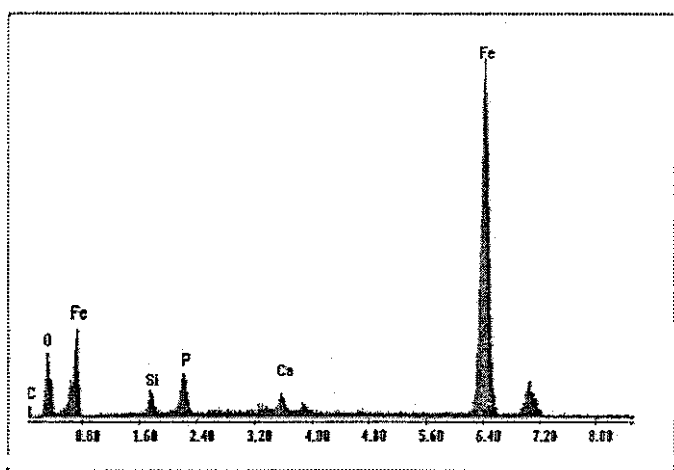


Figure 6-24: Analyse par EDAX de toute la couche, formée à la surface de l'électrode, obtenue avec l'eau de Baba-Ali inhibée par 1,4 ppm de l'AHPD.

6-4-4- Etude comparative entre l'inhibiteur synthétisé (AHPD) et un inhibiteur commercial

Nous avons testé si un autre inhibiteur commercial du type phosphonate organique avait un effet tartrifuge semblable à celui de l'acide hydroxypropylènediphosphonique synthétisé.

Cet inhibiteur est un phosphonate de formule non divulguée, commercialisé par la société CICA sous la référence AD32 de 32% en matière active.

Pour cela nous avons introduit dans l'eau de Baba-Ali une concentration de 1,56ppm en produit commercial (équivalent à 0,5 ppm en matière active) et une concentration de 2,18 ppm en produit commercial (équivalent à 0,7 ppm en matière active).

❖ D'après les courbes chronoampérométriques obtenus (figure 6-25), nous constatons que les mêmes phénomènes ont été observés, le temps d'entartrage croît accompagné d'un accroissement du courant résiduel avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

La densité de courant résiduelle résultante de l'ajout de l'inhibiteur synthétisé (AHPD) est plus importante que celle résultante de l'ajout de l'inhibiteur commercial (AD32) pour les deux concentrations additionnées (0,5 et 0,7 ppm). Ainsi l'indice d'efficacité, i_{eff} , déterminé par R. Rosset [101] (voir paragraphe 2-2-2) passe de 34 % avec l'ajout de 0,5 ppm en matière active de l'AD32 à 84% avec l'ajout de la même concentration de l'AHPD.

Par conséquent, l'inhibiteur synthétisé (AHPD) paraît plus efficace que l'inhibiteur commercial (AD32).

Tableau 6-6 : Comparaison entre l'AHPD synthétisé et l'AD32 commercial selon les courbes chronoampérométriques.

Courbe	Concentration de l'inhibiteur	Temps d'entartrage t_E (min)	Densité de courant résiduelle (mA/cm ²)	Indice d'efficacité i_{eff}
1	0 (eau brute)	28	0,095	-
2a	0,7 ppm de l'AHPD	Indéterminé	1,878	-
2b	0,7 ppm en matière active de l'AD32	Indéterminé	1,701	-
3a	0,5 ppm de l'AHPD	70	1,019	84%
3b	0,5 ppm en matière active de l'AD32	40	0,620	34%

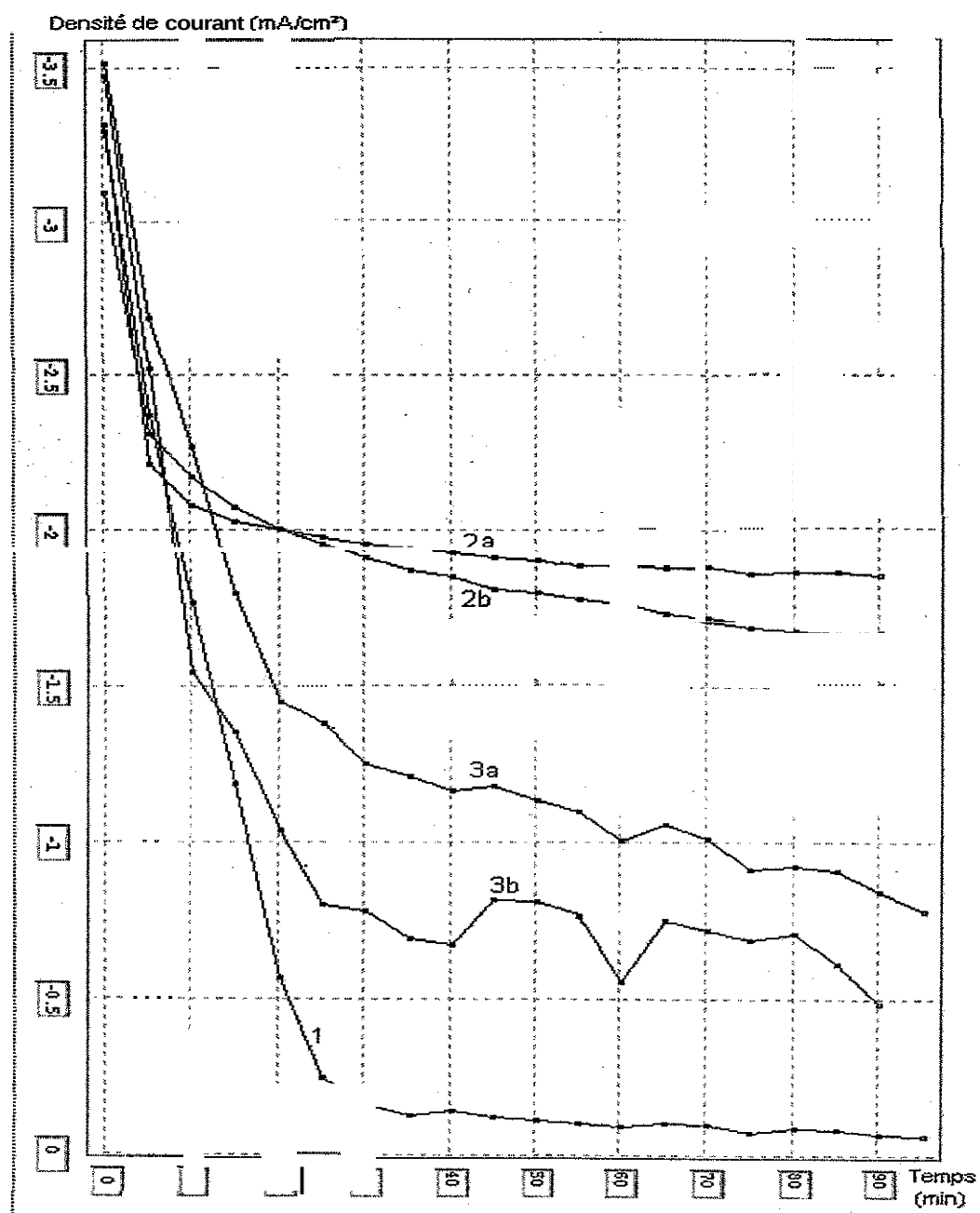


Figure 6-25: Comparaison entre les pouvoirs tartrifuges de l'AHPD et de l'AD32 par la méthode d'entartrage accéléré.

Potentiel appliqué : -1,3 V/ECS pendant 90 min. Température de l'eau : 48°C

Vitesse de rotation de l'électrode : 1500r.p.m. Electrode en fer ($d = 0,15$ cm)

1) Eau brute (0 ppm).

2a) Ajout de 0,7 ppm de l'inhibiteur synthétisé (AHPD).

2b) Ajout de 0,7 ppm en matière active de l'inhibiteur commercial (AD32).

3a) Ajout de 0,5 ppm de l'inhibiteur synthétisé (AHPD).

3b) Ajout de 0,5 ppm en matière active de l'inhibiteur commercial (AD32).

❖ La compacité des dépôts de CaCO_3 est mise en évidence par impédancemétrie: nous avons tracé les diagrammes d'impédance de dépôts de CaCO_3 obtenus avec l'eau inhibée par addition de 0,5 et 0,7 ppm de l'AHPD synthétisé et par addition de 0,5 et 0,7 ppm en matière active de l'AD32 commercial, ainsi que celui de la surface nue de l'électrode (sans aucun dépôt).

En se basant sur R_{HF} (diamètre de la boucle haute fréquence) (fig 6-26), nous pouvons déduire que l'ajout de 0,7 ppm de l'inhibiteur synthétisé (AHPD) nous donne des résultats comparables (voire légèrement meilleurs) que l'ajout de 0,7 ppm en matière active de l'inhibiteur commercialisé (AD32).

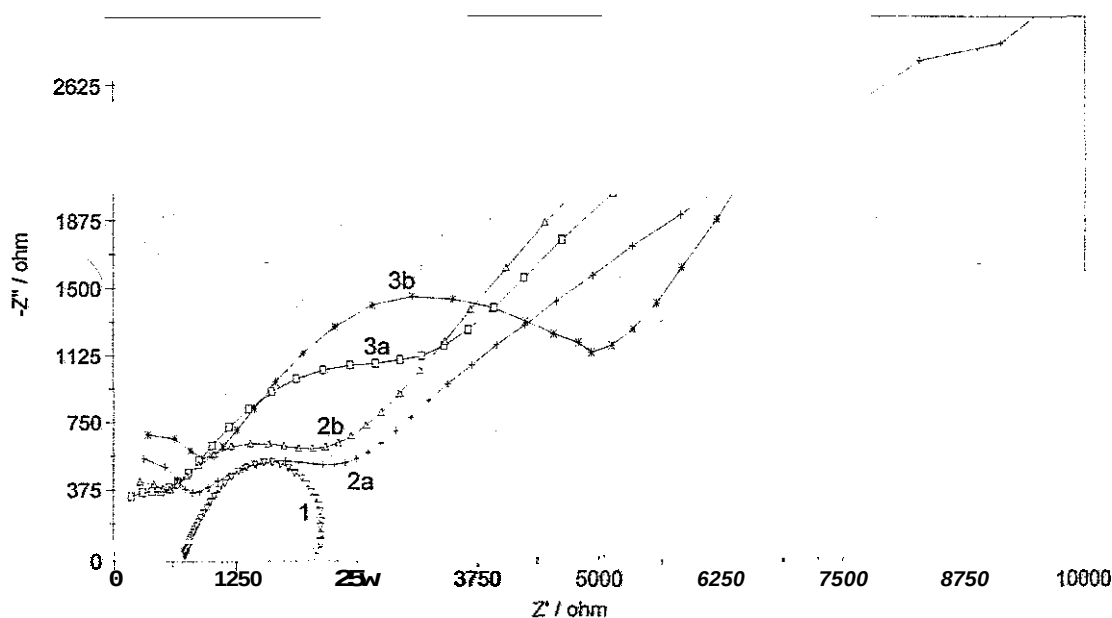


Figure 6-26: Comparaison entre les pouvoirs tartrifuges de l'AHPD et de l'AD32 par impédancemétrie

Les dépôts de tartre sont formés pendant 90 min d'entartrage à 48°C, à -1,3 V/ECS et à 1500 r.p.m

- 1) Surface nue (sans former le dépôt)
- 2a) Ajout de 0,7 ppm de l'inhibiteur synthétisé (AHPD).
- 2b) Ajout de 0,7 ppm en matière active de l'inhibiteur commercial (AD32).
- 3a) Ajout de 0,5 ppm de l'inhibiteur synthétisé (AHPD).
- 3b) Ajout de 0,5 ppm en matière active de l'inhibiteur commercial (AD32).

Tableau 6-7 : Comparaison entre l'AHPD et l'AD32 par impédancemétrie.

Courbe	Concentration en inhibiteur	R _{HF} (K.ohm)
1	Surface nue	1,252
2a	0,7 ppm de l'AHPD	1,840
2b	0,7 ppm en matière active de l'AD32	2,118
3a	0,5 ppm de l'AHPD	2,381
3b	0,5 ppm en matière active de l'AD32	3,50

❖ Lorsqu'on compare la surface obtenue avec l'ajout de 0,7 ppm de l'AHPD (fig 6-27-1) avec celle obtenue avec l'ajout de 0,7 ppm en matière active de l'AD32 (fig 6-27-2), nous constatons que la surface générée par addition de l'inhibiteur synthétisé est beaucoup moins recouverte (absence totale de cristaux) que celle générée par addition de l'inhibiteur commercial (de rares cristaux d'aucune forme et de petites tailles ont été observés).

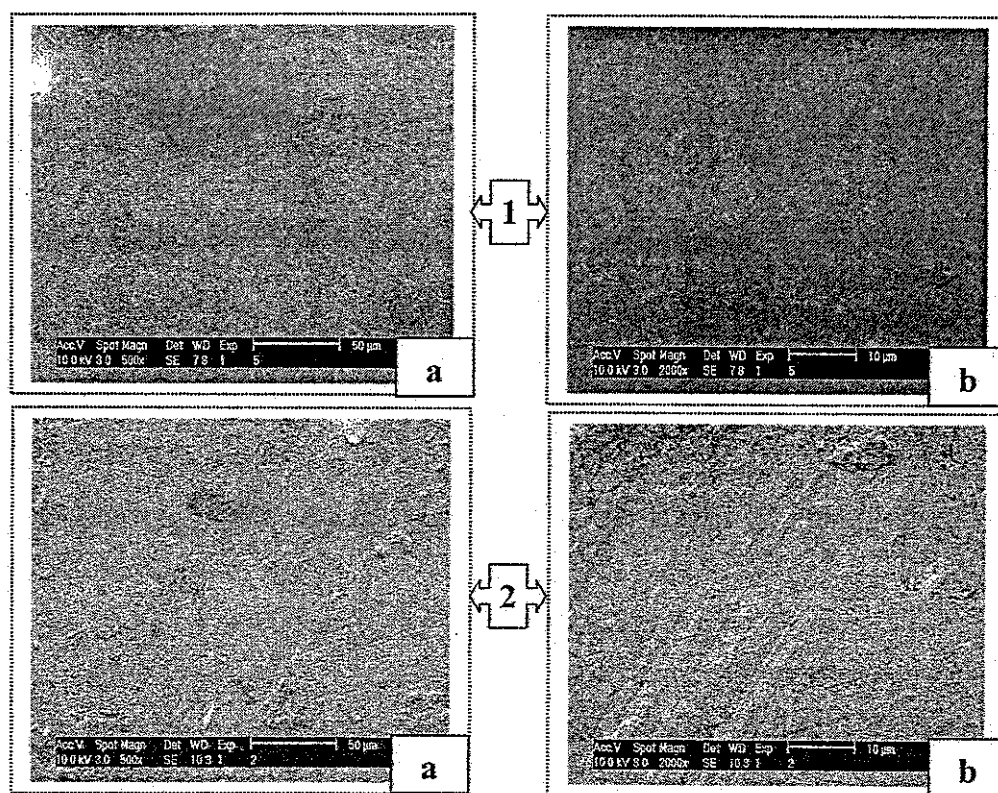


Figure 6-27: Examen par MEB de dépôts de tartre générés, par la méthode d'entartrage accéléré à $-1,3$ V/ECS au bout de 90 min à 48°C , avec l'eau de Baba-Ali inhibée par l'ajout de:

- 1) 0,7 ppm de l'AHPD.
 - 2) 0,7 ppm en matière active de l'AD32.
- a) Grossissement 500 . b) Grossissement 2000 .

6-5-Conclusion

*La chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage nous a permis de caractériser le pouvoir incrustant de l'eau de forage de Baba-Ali et la compacité du dépôt formé. Elle permet également de mettre en évidence l'action de notre inhibiteur synthétisé et de déterminer sa concentration efficace. La décroissance du courant résiduel traduit le recouvrement progressif de l'électrode par le carbonate de calcium, le courant est d'autant plus faible que le dépôt est plus isolant.

Le courant étant contrôlé par le transport de masse sur une surface partiellement bloquée, sa mesure donne cependant une information biaisée sur le recouvrement de la surface par le tartre. La technique d'impédance électrochimique permet de caractériser la texture et la porosité du dépôt. Il a été montré que ces caractéristiques peuvent être estimées par la résistance haute fréquence (R_{HF}) et la capacité haute fréquence (C_{HF}) obtenues à partir de la boucle haute fréquence du diagramme d'impédance .

- Selon les essais d'électrodeposition que nous avons effectués, l'eau de Baba-Ali est considérée comme très entartrante avec un indice d'entartrage (i) : $15 < i < 100$.

- Dans le domaine cathodique, où la réduction de l'oxygène dissous est entièrement sous contrôle diffusionnel, le potentiel d'entartrage imposé, la vitesse de rotation de l'électrode ainsi que la température fixée lors des essais chronoampérométriques ont une grande influence sur la compacité et l'adhérence du dépôt formé. Les différentes méthodes de caractérisation donnent des résultats identiques pour l'étude des dépôts calco-carboniques

- Le potentiel -1,3 V/ECS permet d'obtenir une vitesse de formation des cristaux maximale en conduisant à une production des ions OH^- en quantité importante au voisinage de l'électrode par rapport à :-1,2 ; -1,35 et -1,4V/ECS.

- Une vitesse de rotation de l'électrode de 1500 r.p.m favorise une couche limite de diffusion petite, donc un pH interfacial important, par conséquent une déposition rapide.

- La température influe énormément sur la compacité du dépôt. Elle affecte également la forme cristallographique des dépôts calcaires. A 28°C le dépôt précipite sous forme de roses des sables (vaterite), la calcite domine à des températures inférieures à 48°C, alors que l'aragonite est prédominante à 58°C.

♦ L'inhibition chimique, fondée sur l'emploi d'inhibiteurs qui agissent par effet de seuil, apparaît comme une méthode de choix pour lutter contre l'entartrage.

- Les essais d'entartrage accéléré réalisés sur l'eau de Baba-Ali, à -1,3V/ECS pendant 90 minutes avec une vitesse de rotation de 1500 r.p.m et à 48°C, pour différentes concentrations de l'AHPD ont révélé que plus la concentration introduite de l'inhibiteur augmente plus le temps d'entartrage et le courant résiduel deviennent importants. L'effet inhibiteur est caractérisé par l'obtention d'une droite à partir de 0,7 ppm, où le temps d'entartrage est indéterminé.

- Le trace d'impédance obtenu à cette concentration (0,7 ppm) est caractérisé par une boucle identique à celle obtenue lorsque l'électrode est nue (sans polarisation cathodique).

- On observe, selon les photos prises par **MEB**, de profonds changements dans le mode de cristallisation du dépôt obtenu: de la calcite avec des arrêtes vives, on passe à un dépôt de calcite plus ou moins déformé avec l'ajout de 0,3 ppm de l'AHPD, ensuite de quelques rares cristaux dégénérés avec une surface partiellement recouverte en ajoutant 0,6 et 0,65 ppm. Une concentration de 0,7 ppm empêche totalement la formation du dépôt à la surface de l'électrode.

- L'inhibiteur synthétisé (AHPD) semble être **plus** efficace que le commercial (AD32) et ceci est vérifié par : les essais d'entartrage accéléré, l'impédancemétrie et les observations faites par MEB.

Conclusion Générale

♦ *La dureté élevée de l'eau de forage de Baba-Ali, le dégazage qui se produit lors du passage de l'eau à l'intérieur de la pompe ainsi que l'augmentation de la température suite au mouvement mécanique du rotor, conduisent à des colmatages plus ou moins difficile à éliminer, ce qui réduit très rapidement les performances de la pompe.*

♦ *L'utilisation de la méthode électrochimique d'entartrage accéléré a révélé que l'eau de Baba-Ali présente un caractère entartrant élevé, et que l'ajout de 0,7 ppm de l'acide hydroxypropylènediphosphonique apporte des résultats satisfaisants pour l'inhibition de l'entartrage en empêchant toute formation du dépôt de carbonate de calcium à la surface de l'électrode. Cela a pour conséquence l'augmentation notable du temps d'entartrage ainsi que le courant résiduel. Un tel résultat est confirmé par impédancemétrie et par des observations faites par microscopie électronique à balayage.*

♦ *Le choix de cet inhibiteur se justifie par plusieurs raisons:*

- *sa facilité de synthèse avec un rendement de 85%,*
- *son mode d'action contre l'entartrage (adsorption sur les germes de CaCO_3),*
- *sa biodégradabilité à longue durée donc son emploi ne s'accompagne pas d'un éventuel danger d'eutrophisation à courte durée.*
- *sa stabilité thermique et sa résistance à l'hydrolyse à haute température.*

♦ *On voit que cette concentration (0,70 ppm) est très faible et compatible avec une utilisation sur site en dépit des débits à traiter.*

♦ *les essais comparatifs entre l'inhibiteur synthétisé (AHPD) et l'inhibiteur commercial (AD32) ont permis de confirmer l'efficacité de l'AHPD à des faibles doses vis -à- vis de l'entartrage.*

Perspectives

- Afin d'optimiser la concentration efficace en inhibiteur, le même travail basé sur une technique non électrochimique s'avérerait nécessaire pour la comparaison et la confirmation des résultats que nous avons obtenus.

- Des essais sur le terrain, en grandeur réelle, devront évidemment être entrepris pour estimer, au plus juste, la concentration en inhibiteur pour cette eau.

- Une étude économique à propos de cet inhibiteur s'impose, elle est indispensable.

- Vu l'effet des phosphonates vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion, il est commode d'étudier l'influence de notre inhibiteur.

Références Bibliographiques

- [1] E.Dugniolle, Le problème général calcaire dans les tuyauteries.Tribune de l'eau-N°567/7-Jan-Fév 1994,p.6-8.
- [2] Robert Rosset. Les procédés physiques antitartre: mythe ou réalité? L'actualité chimique: Janvier-Février 1992, p.125-148.
- [3] E.Bechoux. La production de chaux,principales caractéristiques.Tribune de l'eau-N°567/1-Janvier-Février 1999,p.3-45.
- [4] H.Elfil,H.Roques, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales.partie I. Journal de la société chimique de Tunisie,vol 4,N°9, juin 2001,p.1063-1077.
- [5] D.Bourguignat, F.Berné,J.Bouchard,J.Franquin, Les traitements des eaux dans l'industrie pétrolière, Editions Technip,1972, p.145-171.
- [6] Degremont. Memento technique de l'eau.Traitement des eaux des chaudières et de circuits de refroidissement, Huitième édition ,1978, p.680-702.
- [7] R.Shelkholeslami. Scaling of process equipment by saline streams-challenges ahead. Water Science and Technology, Vol 49, No 2, 2004, p.201-210.
- [8] R.Semlat, D.Hasson, G.Zelmanov and I.Hemo. Threshold scaling limits of RO concentrates flowing in a long waste disposal pipeline.Science and Technology, Vol 49, No 2, 2004, p.211-218.
- [9] H.Elfil,H.Roques, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales.partie III. Journal de la société chimique de Tunisie,vol 4,N°9,juin 2001, p.1095-1109.
- [10] L.Dédieu, Etude expérimentale de l'entartrage des corps d'échange de réfrigérants industriels, Thèse de doctorat, I.N.S.A.Toulouse, 1994.
- [11] A.Girou, R.gardent, D.Dragone, G.Lecointre,J.Ropars, H.Roques. Traitement de l'eau des réfrigérants atmosphériques de grandes puissance. Trib.Cebedeau N°479, 39, 1983,p.409-418.
- [12] H.Brink,P.G.G.Slaats and M.W.M.van Eekeren. Scaling in domestic heating equipment: getting to know a complex phenomenon. Water Science and Technology, Vol 49, No 2, 2004, p.129-136.
- [13] T.Log, G.Simpson, H.k. Hanssen, M. Robinson, J.Hubble and S.A.Parsons. Scale and corrosion control with combined dolomite/calcite filter. Water Science and Technology, Vol 49, No 2, 2004, p.137-145.
- [14] H.El Fil, A.S.Manzola, M.Ben Amor. Decarbonation of geothermal waters by seeding with aragonite crystals coupled with air bubbling. Applied geochemistry 18, 2003, p.1137-1148.

- [15] H.Elfil,H.Roques, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales.partie II. Journal de la société chimique de Tunisie,vol 4, N°9, juin 2001,p.1079-1093.
- [16] K.Walha,M.Ben Amor,R.Rosset, L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien, Journal de la société chimique de Tunisie, vol IV,N°2,Déc 1997,p.111-127.
- [17] R.Rosset, S.Douville,M.Ben Amor,K.Walha, L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud-Tunisien, Rev.Sci.Eau 12/4,1999,p.753-764.
- [18] Dr. B Bouchkima. Prévention et lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales au sud Algérien. Communication,2002,p.255-267.
- [19] M.Ben Amor, D.Zgolli, M.M.Tlili, A.S.Manzola. influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation. Desalination 166,2004, p.79-84.
- [20] M.M.Tlili, A.S.Manzola, M.Ben Amor. Optimization of the preliminary treatment in a desalination plant by reverse osmosis. Desalination 156,2003,p.69-78.
- [21] Catalogue des pompes à vide SAFEM.
- [22] Cambre Syndicale de la recherche et de la production du Pétrole et du Gaz Naturel, Comité des techniciens, Circuits eau de mer, Traitement et Matériaux, Editions Techip, Paris 1993, p.71-95, 99-195.
- [23] J.Lédion et P.Leroy. nouvelle méthode d'évaluation des procédés "antitartre" physiques. Tribune de l'eau.N°567/7-Jan/Fév,1994, p.43-49.
- [24] Le Coat, Mise au point d'une technique expérimentale de détermination du rapport Mg/Ca dans les dépôts calcomagnésiens formés sur de l'acier protégé cathodiquement,Rapport DITI Ifremer,1994.
- [25] K.P.Fisher,J.E.Finnegan,Cathodic protection behaviour of steel in seawater and the protection properties of the calcareous deposits,Corrosion congress,1989,p.582-585.
- [26] C.Hort, H.Roques. contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. Tribune de l'eau,N°587/3-Mai/Juin,1997, p.3-28.
- [27] C.Hort, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, Thèse de doctorat, I.N.S.A.Toulouse, 1994.
- [28] A.Girou,Etude de la cinétique de précipitation des carbonates de calcium en phase aqueuse,Thèse de 3^{ème} cycle,Jan-Fév,1992.
- [29] Bernard Pironin. Entartrage des réseaux. http://perso.wanadoo.fr/bernard_pironin/entart01.htm.
- [30] L.Germain,L.Colas,J.Roquet, Le traitement des eaux"Le traitement des eaux destinées à l'alimentation des chaudières à vapeur, aux circuits de réfrigération et aux réseaux de distribution d'eaux industrielles et potables", Edit Masson, 1979, p.12-27

-
- [31] K.Walha,M.Ben Amor,R.Rosset, La lutte contre l'entartrage des eaux du forage d' El Mansoura, Journal de la société chimique de Tunisie,vol IV,N°4,Déc,1998,p.275-287.
- [32] R.Rosset,M.Ben Amor,F.Nguyen,A.Daoud, l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien,T.S.M N°11Nov, 1996,p.67-73.
- [33] S.Ghizellaoui, J.Lédion, A. Ghizellaoui, A.Chibani, Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré, Desalination 166, 2004,p.315-327.
- [34] F.Ismail, D.Mohammedi, B.Talhi, M.Djeha. lutte contre l'entartrage de l'installation à multi-étages de dessalement d'eau de mer de l'ENIP-Skikda. Revue des sciences et technologie, Université de Annaba, Synthèse N°02, JUIN 1997, p.53-58.
- [35] B.Cordonnier, Chimie des eaux naturelles et des eau résiduaires industrielles, Traitement des eaux, Editions Technip, paris 1991, p.235-293.
- [36] H.Roques, Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, Volume1, Edition lavoisier TEC et DOC 1989, p.217-508.
- [37] Production d'eau douce par dessalement, Société internationale de dessalement, Edition sidem, p.3-45.
- [38] Paul.Baud, traité de chimie industrielle, tome 1, 4^{ème} édition Masson et Cie,1951,p.798-851.
- [39] Degremont, Memento technique de l'eau, précipitation chimique, 8^{ème}édition LAVOISIER-Technique et documentation, 1978,p.148-160.
- [40] Raymond Desjardins, Le traitement des eaux,2^{ème} édit, Editions de l'école polytechnique de Montoreal,1990,p.133-198.
- [41] J.M.Marcen, symposium sur le méthodes de caractérisation du pouvoir incrustant des eaux et le contrôle de l'efficacité de procédés physiques anti-incrustation, de l'eau-N°567/7- Jan-Fév 1994,p.5.
- [42] G Delforege, Mode d'action d'un appareil anti-incrustation à action physique, de l'eau-N°567/7- Jan-Fév 1994,p.9-10.
- [43] J.L.Crolet,J.Lédion, Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil anti-tartre magnétique, T.M.S.L'eau,N°9,1998, p.435-442.
- [44] J.M.Marcoen, Les traitements physique des eaux douces, Tribune de l'eau-N°567/7- Jan-Fév, 1994,p.3-4.
- [45] K.Welha,M.Ben Amor, S.Douville,R.Rosset,L'adoucissement électrochimique procédé de lutte contre l'entartrage, Journal de la société chimique de Tunisie,Vol IV,N°8, Déc,2002,p.861-871
- [46] A.H.Bannoud.f.Persin,M.Rumeau,Adoucissement des eaux par voie électrochimique, RGE,N°3/92,Mars, 1992,p.33-36

- [47] E.Chibowski,L.Holysz,A.Szczes,M. Chibowski,Some magnetic fiel effects on in situ precipitation calcium carbonate, Water Science and Technology, Vol 49, N° 2, 2004, p.169-176.
- [48] M.Ferreux,A.Vidonne,F.Remy,Actions d'aiment permanents sur des eaux entartrantes, Tribune de l'eau-N°567/7- Jan/Fév, 1994, p.31-37.
- [49] H.Roques,Les traitements électro-magnétiques des eaux, Tribune de l'eau-N°567/7- Jan/Fév, 1994, p.51-60.
- [50] S.Nonet,Tests d'efficacité des appareils anti-tartre électromagnétiques, Tribune de l'eau-N°567/7- Jan-Fév 1994, p.14-16.
- [51] M.Euvrard,Ph.Leroy,J.Lédion,Effects and consequence of electric treatment in preventing scaling of drinking water systems, J Water SRT-Aqua,Vol 46,N° 2,1997,p.71-83.
- [52] M.M.Tlili,H.Elfil,M.Ben Amor, L'inhibition chimique de l'entartrage, Cahiers de l'association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé,Vol 6, N°1,2001,p.29-39.
- [53]C.Cardot, Génie de l'environnement, les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques, Ellipes Editions Marketing ,Paris, 1999, p.169-180.
- [54] L.Légrand, P.Loroy, G.poirier, Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles, éditions EYROLLES,1981,p.1-96.
- [55] Degremont. Memento technique de l'eau, Actions de l'eau sur les matériaux, 8^{ème} édition 1978, p.20-45.
- [56] B.Cordonnier, Le conditionnement de l'eau des circuits de refroidissement, Traitement des eaux, Editions Technip, paris 1991, p.3-50.
- [57] N.Naveh,Analysis of large scale cement lining failure of 80Km, International External Protection of Pipes,France: 5-7, Novembre,1985,p.23-36.
- [58] M.Le Guyader,G.Dorange,A.Marchand,H.Hanoun,Solubilité de la calcite et constantes de stabilité d'ions complexes, Bulltin de la société chimique de France,N° 9-10,1983,p.I203-I209.
- [59] J.Lédion,P.Leroy,J.P.Labbé,Détarmination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré,T.M.S,juillet-août,1985,p.323-328.
- [60] J.Rodier,l'Analyse de l'eau,6^{ème} édition Dunad,1978,p.3-497,p.647-697.
- [61] A.Wuidar,M.Marcon, Calcul de l'équilibre calcocarbonique des eaux sur calculatrice de poche, Tribune de l'eau-N°567/7- Jan-Fév 1994, p.11-13.
- [62] P.R.Puckorius,J.M.Brooke,National Association of Corrosion Engineers, Avril,1991, p.280-290.

-
- [63] H.Eick,G.I.D.Halleux,R.Scimar,Mesure de l'agressivité des eaux naturelles à l'égard de l'amiante-ciment et du fibro-ciment,Trib.Cebedeau,N°505,38,1985,p.3-16.
 - [64] J.Hissel,La chimie des eaux,Edition CEBEDOC,liège,1975.
 - [65] L.Légrand, P.Loroy, G.poirier. Les canalisations d'eau et de gaz-corrosion-dégradation et protection, Technique et Documentation Lavoisier, 1987, P.65-130, p.65-130.
 - [66] A.Marchand,G.Dorange,M.le Guyader,Influence de paires d'ions sur l'établissement de la courbe d'équilibre calcocarbonique dans le systeme $\text{CO}_2\text{T}-\text{Ca}^{2+}$,Trib.Cebedeau, N°501,38, 1985,p.9-18.
 - [67] F.Hui,J.Lédion, Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau, Jour Euro d'Hydrologie,T 33,fasc 1, 2002, p.1-27.
 - [68] N.Gache,J.Y.Gal,Mécanismes de formation du tartre, Tribune de l'eau-N°596/6- Nov/Déc, 1998, p.3-16.
 - [69] P.Leroy, mécanisme de précipitation du carbonate de calcium, Tribune de l'eau-N°573/1- Jan-Fév 1995, p.31-46.
 - [70] A.Martin-Dominguez,H.Roques,M.Rola,C.Hort, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage,Tribune de l'eau-N°6/95- Nov/Déc, 1995, p.3-27.
 - [71] H.Elfil,A.Martin-Dominguez,H.Roques, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage,Tribune de l'eau-N°594/4- Juillet/Août, 1998, p.37-64.
 - [72] C.Hort,A.Martin-Dominguez,C.Rabut,H.Roques,Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, Tribune de l'eau-N°571/5- Sép/Oct 1994, p.3-19.
 - [73] L.Legrand,P.Leroy,Comportement des suspensions aqueuses de carbonate de calcium, La technique de l'eau et de l'assainissement,N° 394,octobre,1979,p.19-25.
 - [74] R.Jaques,M.Maurin,J.Soulier,G.Lamaty,Equilibre en solution,Edition DUNOD, 1969 , p.85-104
 - [75] P.Pascal,Nouveaux traité de chimie minérale,Tome IX,1958,p.162-169,228-230,514-516,729-730.
 - [76] L.Dédieu,A.Martin-Dominguez,H.Roques,C.Hort,M.Rola,Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, Tribune de l'eau-N°571/5- Sép/Oct 1994, p.3-19.
 - [77] A.Mucci,J.W.Morse,The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition,Geochimica and Cosmochimica.Acta,Vol 47,N°2,february,1983,p.217-232.
 - [78] A.F.White,Sodium and potassium coprecipitation in aragonite, Geochimica and Cosmochimica.Acta,Vol 41,1997,p.613-625.
 - [79] A.F.White,Sodium and Potassium coprecipitation in calcite and dolomite,Chemistry and geologie,N°23,1978,p.65-72
-

- [80] Y.Zhang,H.Shaw,R.Farquhar,R.Dawe,The kinetics of carbonate scaling-application for the prediction of downhole carbonate scaling,Journal of Petroleum and Engineering,29,2001,p.85-95.
- [81] E.L.Dromgoole and L.M.Walter,Inhibition of calcite growth rates by Mn^{2+} in $CaCl_2$ solutions at 10,25 and 50°C, Geochimica and Cosmochimica.Acta,Vol 54,N°4,1990,p.2991-3000.
- [82] A.Mucci,Growth Kinetics and composition of magnesium calcite overgrowths precipitated from seawater:quantitative influence of orthophosphate ions, Geochimica and Cosmochimica.Acta,Vol 41,1997,p.613-625
- [83] J.B.Vestergard,Test method for evalution of anti-scale devices for cooling condensers, Water Science and Technology, Vol 50, N° 10, 1986, p.2255-2265.
- [84] A.Khalil,P.Sassiat,C.Colin,C.Meignen,C.Garnier,C.Gabrielli,R.Rosset, Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz, C.R acad.Sci, T314,Série II, Parie, 1992, p.145-149.
- [85] A.Khalil,P.Sassit,Cl.Colin,Ch.Meignen,Cl.Garnier,Cl.Gabrielli,M.Keddam,R.Rosset, Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz,T.S.M,1992,p.259-263.
- [86] A.Belghazi,C.Simonet,T.Chevret,P.Rousseau,H.Perrot,C.Gabrielli,Damande de brevet européen ,Office européen des brevets,N° EP 1 217 359 A9,2002,p.1-3.
- [87] N.Addel-aal,K.Satou,K.Sawada,Study of adhesion mechanism of calcareous scaling by using quartz crystal microbalance technique, Analytical Science,Vol 17,2001,p.i825-i828.
- [88] O.Devos,C.Gabrielli,B.Tribollet,influence of the supersaturation on the nucleation-growth process of scale electrodeposition by in situ obsevation through a transparent quartz crystal microbalance, Water Science and Technology, Vol 49, N° 2, 2004, p.145-152.
- [89] C.Gabrielli, M.Keddam, G.Maurin, H.Perrot, R.Rosset, M.Zidoune, Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau par impédancemétrie, chronoélectrogravimétrie et microscopie électronique à balayage,8^{ème} Forum d'impédance, Paris, Nov, 1994,p.333-242.
- [90] O.Devos,C.Gabrielli,B.Tribollet,Nucleation-growth process of scale crystallization under electrochemical reaction investigation by in situ microscopy,Electrochemical and Solid-State Letters,Vol 4,Issue 10,Octobre, 2004,p.C73-C76.
- [91] C.Gabrielli, M.Keddam, G.Maurin, H.Perrot, R.Rosset, M.Zidoune, Etude par impédancemétrie des dépôts de carbonate de calcium obtenus par entartrage thermique accéléré, Congre, Paris, 1996,p.313-323.
- [92] R.Rosset, M.Zidoune, C.Gabrielli, M.Keddam, G.Maurin, H.Perrot, Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique au moyen d'une sonde thermique. C.R acad.Sci, T322,Série II, Parie, 1996, p.335-341.

- [93] H.Elfil,H.Roques, Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon, *Desalination*, 137,2001,p.177-186.
- [94] A.Martin -Dominguez, Contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage, Thèse de doctorat, I.N.S.A.Toulouse, 1994.
- [95] N.Couffin,L.Lédieu,A.Martin-Dominguez,H.Roques,Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, *Tribune de l'eau*-N°5/95- Sép/Oct 1995, p1-12.
- [96] G.P.Koutsoukos,C.G.Kontoyannis, Precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions,*J.Chem.Sos.,Faraday Trans*,1,80,1984,p.1181-1192.
- [97] J.Lédion, B.François,J.Vienne, Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide, *Jour Euro d'Hydrologie*, T 28,fasc 1, 1997, p.15-35.
- [98] M.Ferreux,Fremy,A.Vidonne, Le test de potentialité à l'entartrage, *Tribune de l'eau*-N°567/7- Jan-Fév 1994, p.17-21.
- [99] C.Gabrielli,M.Keddarn,R.Rosset,,A.Khalil,H.Perrot, Caractérisation de l'efficacité des traitements d'antiscala de l'eau, *Journal d'électrochimie appliquée* 29(3),1999,p.339-346.
- [100] R.Rosset,D.Mercier,S.Douville, La mesure du pouvoir entartrant des eaux par des méthodes électrochimiques et les procédés anti-tartre, *Ann.Fasl.Exp.Chim*, jan-fév,90,N°938,1997,p.41-65.
- [101] W.Lin,C.Colin,R.Rosset,Caractérisation du povoir incrustant d'une eau par chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage, *T.M.S,Déc*,1990,p.613-619.
- [102].Beaunier,C.Gabrielli,G.Poindessous,G.Maurin,R.Rosset,Investigation of electrochemical calcareous scaling nuclei counting and morphology, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 501,2001, p.41-53.
- [103] A.Khalil,C.Colin,C.Gabrielli,R.Rosset, Caractérisation du pouvoir incrustant d'eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement anti-tartre chimique par impédancemétrie et microscopie électronique à balayage,C.R.Acad.Sci,Paris,T 316,Série II,1993,p.19-24.
- [104] R.Rosset,P.Sok,G.Poindessous,M.Ben Amor,K.Welha, Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du sud Tunisien par impédancemétrie, *C.R acad.Sci*, T 1,Série II, Parie, 1998, p.751-759.
- [105] C.Gabrielli,M.Keddarn,G.Maurin,H.Perrot,R.Rosset,G.Poindessous, Mise en évidence de l'influence de la concentration en oxygène dissous sur l'entartrage d'une eau par chronoélectrogravimétrie et impédancemétrie , *Congre*, Paris, 1996,p.237-248..
- [106] C.Gabrielli,M.Keddarn,R.Rosset,M.Zidoune,A.Khalil, Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochemica Acta*,vol 42, Issue 8, 1997, p.1207-1218.
- [107] J.Marin-Cruz,R.Cabrera-sierra,M.A.Pech-Canul,i.Gonzalez,Chracterization off different allotropic forms of calcium carbonate scales on carbon steel by electrochemical impedance spectroscopy,*Journal Applied Electrochemistry*,Vol 34,N°3,2004,p.337-343.

- [108] O.Gil,G.Rius,S.Touzain,C.Deslouis,B.Tribollet,C.Compere.D.Festy, Caractérisation in situ des dépôts calcomagnésiens par mesures d'impédances A.C et E.H.D, congre, paris,1996,p.281-292.
- [109] Le Duigou, Contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage, application aux appareils anti-tartres électriques,Thèse de docteur ingénieur en génie mécanique,Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers,1982.
- [110] M.Marcoen,J.J.Claustriaux,A.Wuidar, Interprétation statique de l'efficacité de procédés anti-incrustation soumis au test d'électrodéposition, Tribune de l'eau-N°567/7- Jan-Fév 1994, p.27-29.
- [111] S.Touzain, Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens formés en présence d'écoulements, Thèse de doctorat, Université de Rochelle, France, 1997.
- [112] J.Ladel,P.Leroy,Mise en évidence de l'effet inhibiteur de métabolites d'algues planctoniques sur la précipitation du carbonate de calcium dans les eaux naturelles d'origine superficielle,Journal Européen d'hydrologie,tome28,fasc.1,1997,p.69-86.
- [113] N.Ghemmit,thèse de magister, université de Boumerdes,2003.
- [114] J.Lédion, Utilisation optimale des tests d'électrodéposition, Tribune de l'eau-N°567/7- Jan-Fév 1994, p.22-26.
- [115] T.Hodgkiess, Iner-relationships between corrosion and mineral-scale deposition in aqueous systems, Water Science and Technology, Vol 49, No 2, 2004, p.121-128.
- [116] T.Hodgkiess,N.A.Najm-Mohammed, Influence of scale deposition on cathodic-protection performance in desalination plant conditions, , Science and Technology, Vol 49, No 2, 2004, p.221-228.
- [117] J.Parraais,C.Martin,J.Lédion,Influence du brossage sur la réactivité des surfaces métalliques,Matériaux et techniques,Sep-Oct,N°9-10,1990,p.19-26.
- [118] R.A.Humble, Cathodic protection of steel in seawater with magnesium,Corrosion,Vol 4,N°7,1984,p358-370
- [119] S.L.Wolfson,W.H.Hart,An initial investigation of calcareous deposits upon cathodic steel surfaces in seawater,Corrosion,Vol 37,N°2,,1981,p.70-76.
- [120] R.U.Lee,J.R.Ambrose, A hydrodynamical morphological and chemical study of calcerous deposits,Corrosion congress,1986,p.292-300.
- [121] S.H.Lin,S.C.Dexter, Effects of temperature and magnesium ions on calcareous deposition,Corrosion,Vol 44,N°9,1988,p.615-622.
- [122] Dieter Landoltt. Traité des matériaux. Editions press polytechniques et universitaires, Romandes,1993, p.188-205.

-
- [123] C.Gabrielli. Mesures d'impédance, méthodes électrochimiques. Technique de l'ingénieur. p2210. p.3-18.
- [124] B.Trémillon, Electrochimie analytique et réactions en solution" Application des mesures d'impédance électrique à la caractérisation des systèmes électrochimique", Tome 2, Edition MASSON,1993,p.183-224.
- [125] F.Rouessac,A.Rouessac,Analyse chimique,3^{ème} édition,Masson,1992.
- [126] C.Geffroy, J.Persello, A.Foissy, B.Cabane, F.Tournilhac, The frontier between adsorption and precipitation of polyacrylic acid on calcium carbonate, Revue de l'institut français du pétrole vol. 52, N°2, Mars-Avril,1997,p.183-190.
- [127] Guofeng, Nan Yao, Iihan A.Aksay, John T.Groves, Biomimetic synthesis of macroscopic-scale calcium carbonate thin films. Evidence for a multistep assembly process, J.Am.Chem.Soc, 1998, 120,p.11977-11985.
- [128] Saajiv Boggavarapu, Joann Chang, Paul Calvert, Materials Science and engineering C11,2000,p.47-49.
- [129] E.Urien,G.Lejeune,Le rôle du zinc dans l'inhibition de l'entartrage,Revue l'Eau,Fév, 1950, p.23-28.
- [130] P.P.Coetzee,M.Yacoby,S.Howell,S.Mubenga,Scale reduction and scale modification effects induced by Zn and other metal species in physical water treatment,Water SA, Vol 24,N°1,January,1998,p.77-84.
- [131] Robert W.Peters, John D.Stevens, Effect of iron as a trace impurity on the water softening process, A.I.C.H.E Sympos.Ser,tome 78, fasc 213,1982,p.46-67.
- [132] Joseph L, Katz, Katrin I, Parsiegla, Calcite growth inhibition by ferrous and ferric ions, Mineral scale formation and inhibition, Edited by Zahid Amjad, Plenum Press, New York,1995,p.11-21.
- [133] J.L.Katz,M.R.Reick,R.E.Herzog,K.I.Parsiegla,Calcite Growth Inhibition By Iron, Langmuir,Vol.9,N°5,1993,p.1423-1430.
- [134] Pernot,Euvard,Simo,Effet of iron and manganese on the scaling potentiality of water,J Water SRT-Aqua,Vol 47,ssue 1,February 1998,p.21-29.
- [135] F.Ismail, N.Bouhaine. D.Mohammedi, B.Talhi, Inhibiteur d'entartrage par l'eau de mer, Edition université de Annaba, Synthèse N°18, Nov, 1997, p.1-8.
- [136] M.Bousmene. Contribution à la chimie des solutions et à l'électrochimie de l'entartrage et de la corrosion des aciers. Thèse de doctorat, Université Pierre et marie Curie.2002.
- [137] N.Messaoudane. Etude de la formation et de l'inhibition des dépôts de sulfate de baryum dans les champs pétroliers, thèse de doctorat, Université de toulouse, 1990.
- [138] G.Nancollas,Kazmierczak,E.Schuttringer, A controlled composition study of calcium carbonate crystal growth: the influence of scale inhibitors,Corrosion-nace,1981,p.76-81.

-
- [139] Loic Vergniol. Action contre l'entartrage et la corrosion d'un phosphonate HEDP, rapport de stage, p.1-91.
- [140] He.Shiliang,T.Amy,M.B.Tomson,Inhibition of Calcium Carbonate Precipitation in NaCl Brines From 25 to 90° C,Applied Geochemistry 14,1999,p.17-25.
- [141] M.Zidoune,A.Khalil,P.Sakaya,C.Colin,R.Rosset,Mise en évidence de l'effet anti-incrustant de l'acide aminotri-(méthylènegphosphonique) par chronoampérométrie et chronoélectrogravimétrie, C.R.Aca, Sci.Paris,T315, SérieII,1992,p.795-799.
- [142] J.R.Bailly, N.Couffin, A.Lebugle, M.Domingueza, J.C.Revel, H.Roque, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, Tribune de l'eau N°592/2,Mars/Avril,1998,p.3-36.
- [143] J.Y.Gal,j.C.Bolling,H.Tolsa,N.Gache,Calcium carbonate solubility:a reappraisal of scale formation and inhibition,Tlanta,N°43,1996,p.497-509.
- [144] A.Jgratz,P.E.Hillner,Poisoning of calcite growth viewed in atomic force microscope,J.Cryst.Growth,N°129,1993,p.789-793.
- [145] R.J.Grabenstetter,O.G.Quimby,T.J.Flautt.J.Phys.Chem,N°71,1967,p.4194-4200.
- [146] L.Duvivier,Elimination des Tartrifuges avant rejet.Conséquences Industrielles, Trib.Cebedeau.N°487-488.37,1984,p.247-252.
- [147] B.Nowack,The Behavior of Phosphonates in Wastewater Treatment Plants of Switzerland,Wat.Res,Vol32,N°4,1998,p.1271-1279.
- [148] B.Nowack, Environmental chemistry of phosphonates,Water Research,37,2003, p.2533-2546.
- [149] B.Nowack, Aminopolyphosphonate removal during wastewater treatment,Water Research,36,2002,p.4636-4642.
- [150] J.Huang,R.Chen, An overview of recent advances on the synthetis biological activity of α -aminophosphonic acid derivatives,Heteroatom Chem,N°11,2000,p.480-492.
- [151] Design and operational guidance on cathodic protection of offshore structures,subsea installations and pipelines,The marine technologie directorate,Limited Publication,London,1990.
- [152] E.C.Lisic,M.Phillips, D.Ensor, K.L.Nash, A.Beets, F.F.Knapp,Synthesis of a new bisphosphonic acid ligand (SEDP) and preparation of a $^{188}\text{Re}(\text{Sn})\text{SEDP}$ bone seeking radiotracer,Nuclear Medicine and Biology,28,2001,p.419-424.
- [153] C.Fisher,Les radioéléments et leurs utilisation,Ed CEA,Paris,1980,p.248-300.
- [154] A.Elias,Thèse de doctorat,Université de Telemcen,2003.
- [155] A.Bellifa,Thèse de magistère,Université de Telmcen,1999.
- [156] T.Largman,S.Sifniades, Extraction of uranium from phosphoric acid using supported extractants, Brevet US,N°4402917,1983,p.1-6.
-

- [157] M.I.Kabachnik, T.Y.Medved, N.M.Dyaltova, M.V.Rudomino, Organophosphorus complexones, Russian Chemical Reviews, 43(9), 1974, 733-744.
- [158] R.K.Mackie, D.M.Smith, R.A.Aitken, Guide book to organic synthesis, 2^{ème} Ed Longman Group UK Limited, 1990, p.262-274.
- [159] L.R.Carroll, R.R.Irani, L.R.Robert, On the acidity of substituted methylenediphosphonates and their interaction with alkali metal ions, Inorganic chemistry, 6(11) 1967, p. 1994-1998.
- [160] K.Moedritzer, R.R.Irani, The direct synthesis of α -monomethylphosphonic acids, J.Org.Chem, 31, 1966; p.1603-1607.
- [161] M.Lecouvery, Y.Leroux, Synthesis of 1-Hydroxy-1,1-biphosphonate, Heteroatom Chem, N°7, Vol 11, 2000, p.556-561.
- [162] V.Alexiev, Analyse quantitative, Ed Mir, 1975, p.261-330.
- [163] G.Socrates, Infrared characteristic group Frequencies, Ed John Wiley, New York, p.121-300.
- [164] Silverstein, Bassler, Morrill, Identification spectrométrique de composés organiques, 5^{ème} édition, De Boeck Université, 1989, p.91-142, 289-315.
- [165] Norme AFNOR, NFA 32-201.

Résumé

Une nappe d'eaux fossiles a été mise en exploitation dans la région de Baba-Ali afin d'alimenter la papeterie. La dureté élevée de cette eau (TH = 60°F, TAC = 33°F), ainsi que le dégazage qui se produit à l'intérieur de la pompe ont pour conséquence le colmatage rapide de la pompe: 4,356 tonnes de tartre, constituée essentiellement du carbonate de calcium cristallisé sous forme de calcite et quelques buissons d'aragonite, précipitent chaque année.

La précipitation forcée du carbonate de calcium peut être provoquée par la méthode d'entartrage accéléré, basée sur la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau à analyser par la polarisation d'une électrode métallique à un potentiel suffisamment négatif. Cette méthode permet de caractériser le pouvoir incrustant de l'eau et la compacité du dépôt formé, elle permet également de mettre en évidence l'action des inhibiteurs d'entartrage et de déterminer leurs concentrations efficaces.

La mesure de l'impédance au potentiel d'abandon nous a permis de caractériser la texture des dépôts grâce à la résistance haute fréquence et à la capacité haute fréquence.

L'acide hydroxypropylènediphosphonique synthétisé (phosphonate) est un inhibiteur d'entartrage efficace pour cette eau, agissant par effet de seuil. Une concentration de 0,7 ppm empêche tout dépôt à 48°C, comme le montre les photos de la microscopie électronique à balayage.

Mots clés : entartrage, carbonate de calcium, inhibiteur, entartrage accéléré, impédance complexe , MEB.

Abstract

The fossil water in Baba-Ali region is used to supply the industrial water for the factory of paper. The high scaling tendency of this water (TH = 60°C, TAC = 33°C) and the produced bubbling inside of the pump lead to the quick sealing of the pump. Each year 4,356 tons of scale, essentially calcium carbonate, were formed as calcite and some aragonite drifts.

The forced precipitation of calcium carbonate can be induced by accelerated scaling method, based on the reduction of the dissolved oxygen, in the water to be analysed, by polarizing a metallic electrode at a potential sufficiently negative. This method allows the characterization of the scaling tendency of water and the compactness of the scale deposit. It has been used to focus the efficiency of scale inhibitors and the determination their efficiency concentrations.

The impedance measurement at free potentiel allows the characterization of texture of scale using the high frequency resistance and the high frequency capacitance.

The hydroxypropylendiphosphonic acid synthetized is an efficient scale inhibitor for this water. The concentration of 0,7 ppm prevents all deposits at 48°C, as shown by the photographs of scanning electronic microscopy.

Key words: scale, calcium carbonate, inhibitor, accelerated scaling, complex impedance, MEB.