

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre:

Série:.....

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

En Chimie Analytique

Par

M^{me} Boulahlib née Bendaoud Yasmina

INTITULE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROCEDES
ELECTROCHIMIQUES D'ADOUCCISSEMENT DES
EAUX DURES**

Option : Traitement des eaux

Soutenu le: 09/ 09/ 2015

Devant le jury :

Mr A. Chibani	Professeur	Université des frères Mentouri	Président
Mme S. Ghizellaoui	Professeur	Université des frères Mentouri	Rapporteur
Mme N. Debbache	Professeur	Université des frères Mentouri	Examinatrice
Mr M. Azzi	Professeur	Université Hassan II Casablanca	Examineur
Mr S. Hazourli	Professeur	Université d'Annaba	Examineur
Mr A.H. Gheid	Professeur	Université de Souk Ahras	Examineur

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail:

A mes très chers enfants :

*Mon ange Malek Tasnim, mes adorables
jumelles Zineb et Mériem et à mon très
chère Fils Djaber.*

A ma très chère mère.

A l'esprit de mes Parents.

A mon marié.

A mes très chers sœurs et frères.

A tous mes amis

Je dédie ce travail.

Remerciements

Je veux adresser tous mes remerciements aux personnes avec lesquelles j'ai pu échanger et qui m'ont aidé pour la réalisation et la rédaction de ce mémoire.

Pour commencer, je veux adresser mes remerciements à ma directrice de Thèse, M^{me} Ghizellaoui Samira, professeur à l'université des frères Mentouri pour sa grande disponibilité, pour son aide constante pendant les années de la conception de ce mémoire, pour ses corrections et ses commentaires éclairés ainsi que pour ses encouragements tout au long de la réalisation de ce travail.

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

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur Chibani Aïssa, professeur à l'université des frères Mentouri et directeur du laboratoire d'électrochimie pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à M^{me} Debbache Nadra, professeur à l'université des frères Mentouri, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je suis très honorée et très reconnaissante de la présence de Monsieur Azzi Mohamed, Professeur à l'Université Hassan II Casablanca, pour avoir accepté de juger ce travail.

*J'exprime mes respectueux remerciements, à Monsieur **Hazourli Sabir**, professeur à l'université d'Annaba qui me fait l'honneur de participer à ce jury.*

*Je remercie vivement Monsieur **Gheid Abdelhak**, professeur à l'université de Souk Ahras pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.*

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mr Lamouri Saad et Mr Merati Abdessalam, Professeurs à l'école militaire de Bordj El Bahri pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire d'électrochimie de l'école EMP, et offert la possibilité de réaliser l'étude PCR et les spectres MEB dans de bonnes conditions.

Je tiens à remercier aussi Mr Tlili Mohamed, professeur au centre de recherche de Bordj Sedria (Tunis) de m'avoir donné l'occasion de profiter de son expérience, de m'avoir aidé à réaliser les rayons X, de ses conseils et de ses discussions approfondis.

Enfin, Je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I: Synthèse bibliographique

I. Le phénomène d'entartrage.....	4
1.1. Le carbonate de calcium.....	4
1.2. Les équilibres carboniques.....	5
1.2.1. Diagramme de répartition des espèces carboniques en fonction du pH.....	6
1.3. L'équilibre calco-carbonique.....	8
1.3.1. La sursaturation.....	10
1.4. Titre hydrotimétrique et titre alcalimétrique complet.....	12
1.4.1. Titre hydrotimétrique TH.....	12
1.4.2. Titre alcalimétrique complet TAC.....	12
II. Représentation graphique de Legrand-Poirier.....	14
II.1. Principe de la représentation graphique.....	14
II.2. Courbe d'équilibre calco-carbonique.....	16
II.2.1. Equation d'équilibre dans la région I.....	17
II.2.2. Equation d'équilibre dans la région II.....	18
II.2.3. Equation d'équilibre dans la région III.....	19
II.2.4. Equation d'équilibre dans la région IV au delà de la zone de transition...	19
III. Les phases de la précipitation du carbonate de calcium.....	20
III.1. La germination.....	20
III.1.1. La germination homogène.....	20
III.1.2. La germination hétérogène.....	21
III.2. La croissance.....	21
III.3. Les variétés cristallographiques du carbonate de calcium.....	22
III.3.1. La calcite.....	22
III.3.2. L'aragonite	23
III.3.3. La vatérite.....	24
IV. Les techniques d'étude du pouvoir entartrant d'une eau.....	24
IV.1. Techniques électrochimiques.....	25

IV.1.1. La chronoampérométrie.....	26
IV.1.1.1. Principe.....	26
IV.1.1.2. Dispositif expérimental utilisé.....	27
IV.1.1.3. Interprétation d'une courbe chronoampérométrique.....	28
IV.1.1.4. Indice d'entartrage et indice d'efficacité.....	28
IV.1.2. La chronoélectrogravimétrie.....	29
IV.1.2.1. Principe.....	29
IV.1.2.2. Montage Expérimental.....	30
IV.1.2.3. Interprétation de la courbe chronoélectrogravimétrique.....	32
IV.1. 3. L'impédancemétrie.....	33
IV.1. 3.1. Principe.....	35
IV.1.3.2. Dispositif expérimental.....	37
IV.1.3.3. Interprétation de la courbe d'impédancemétrie.....	38
IV.2. Techniques non électrochimiques.....	40
IV.2.1. Test de potentialité à l'entartrage.....	41
IV.2.2. Essais d'entartrage sur polyéthylène.....	42
IV.2.3. Précipitation contrôlée rapide PCR.....	43
IV.2.3.1. Evaluation de l'efficacité d'un traitement.....	44
IV.2.4. Technique de dégazage.....	45
IV.2.4.1. Principe.....	46
IV.2.4.2. Montage expérimental.....	46
IV.2.4.3. Déroulement d'un essai.....	47
V. Les procédés antitartre.....	49
V.1. Les procédés chimiques antitartre.....	49
V.1.1. Procédés soustractifs (réductrices).....	50
V.1.2. Procédés additifs.....	50
V.2. Les procédés physiques antitartre.....	51
V.2.1. La microélectrolyse de l'eau.....	51
V.2.2. Le traitement électromagnétique.....	52
V.2.3. Le traitement magnétique.....	52
V.2.4. Le traitement par des ondes ultrasonores.....	52
V.3. Les inhibiteurs d'entartrage.....	52
V.3.1. Inhibition de la germination.....	52

V.3.2. Inhibition de la croissance.....	53
V.3.3. Classification des différentes familles de tartrifuges.....	53
V.3.3.1. Les phosphates inorganiques.....	54
V.3.3.2. Les phosphates organiques.....	56
V.3.3.3. Les polycarboxylates (PCA)	59

CHAPITRE II : Partie expérimentale

1. Introduction.....	60
2. Site d'étude.....	60
3. Evaluation de la qualité des eaux à étudier.....	62
3.1. Prélèvement.....	62
3.2. Echantillonnage et conservation des échantillons.....	62
3.3. Paramètres mesurés.....	62
4. Adoucissement chimique des eaux du Hamma et de Négrine.....	63
4.1. Matériel utilisé.....	63
4.2. Mode opératoire.....	63
5. La méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR).....	65
5.1. Mode opératoire.....	66
5.2. Evaluation du taux d'abattement.....	66
6. Essai d'entartrage accéléré.....	67
6.1. Montage utilisé.....	67
6.2. Conditions de travail.....	68
7. Essai d'impédancemétrie.....	69
7.1. Montage utilisé.....	69
7.2. Mode opératoire.....	70

CHAPITRE III : Résultats et discussion

1. Evaluation de la qualité de l'eau du Hamma et de Négrine.....	72
1.1. Analyse physico-chimique des eaux du Hamma et de Négrine.....	72
1.2. La température.....	72
1.3. Le pH.....	73
1.4. La conductivité.....	73
1.5. L'oxygène dissous	74

1.6. Les bicarbonates.....	74
1.7. L'oxygène consommé par les matières organiques.....	75
1.8. La dureté.....	75
1.9. Calcium.....	75
1.10. Magnésium.....	76
1.11. Les Chlorures.....	76
1.12. Les sulfates.....	76
1.13. Les nitrates.....	77
1.14. Les nitrites.....	77
1.15. Conclusion.....	77
2. Essais d'adoucissement chimique des eaux du Hamma et de Négrine.....	78
2.1. Evaluation du taux d'abattement des eaux du Hamma et de Négrine.....	81
2.2. Conclusion.....	85
3. Essais de précipitation contrôlée rapide (PCR).....	86
3.1. Conclusion.....	97
4. Essais d'entartrage accéléré	98
4.1. Essais d'entartrage accéléré sur l'eau brute du Hamma et de Négrine.....	98
4.2. Effet de la température sur le pouvoir entartrant des eaux brutes du Hamma et de Négrine.....	99
4.2.1. Effet de la température sur l'eau du Hamma.....	100
4.2.2. Effet de la température sur l'eau de Négrine.....	102
4.3. Inhibition de l'entartrage de l'eau du Hamma et de Négrine par le KH_2PO_4	103
4.4. Inhibition de l'entartrage de l'eau du Hamma et de Négrine par les Polyphosphates.....	105
4.5. Inhibition de l'entartrage de l'eau du Hamma et de Négrine par l'HEDP.....	106
4.6. Evolution du temps d'entartrage et du courant résiduel en fonction de l'ajout des concentrations croissantes de (KH_2PO_4 , polyphosphate et HEDP) à l'eau du Hamma et Négrine.....	108
4.7. Conclusion.....	112
5. Mise en évidence de l'efficacité du traitement chimique par impédancemétrie.....	113
5.1. Impédancemétrie des eaux brutes du Hamma et de Négrine.....	113

5.2. Impédancemétrie des eaux du Hamma et de Négrine traitées par le KH_2PO_4 ..	113
5.3. Impédancemétrie des eaux du Hamma et de Négrine traitées par les Polyphosphates.....	115
5.4. Impédancemétrie des eaux du Hamma et de Négrine traitées par l'HEDP.....	117
5.5. Evolution des résistances de transfert de charges (diamètre de demi-cercle) des courbes d'impédancemétrie.....	119
5.6. Mesure de la capacité haute fréquence à 30°C des eaux du Hamma et de Négrine.....	120
5.7. Conclusion.....	124
6. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	125
6.1. Analyse spectroscopique par MEB des dépôts formés par les eaux brutes du Hamma et traitées par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP.....	125
6.2. Analyse spectroscopique par MEB des dépôts de tartre formés par les eaux brutes de Négrine et traitées par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP	126
6.3. Conclusion.....	127
7. Analyse spectroscopique par DRX.....	128
7.1. Spectres DRX des dépôts de tartre formés par les eaux (brutes et traitées) du Hamma par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP.....	128
7.2. Spectres DRX des dépôts de tartre formés par les eaux (brutes et traitées) de Négrine par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP.....	130
7.3. Conclusion.....	132
Conclusion Générale.....	133
Références Bibliographiques.....	136
Annexes	148

Liste des abréviations

K_0 : Coefficient de solubilité du CO_2

K_1, K_2 : Constantes de dissociation de l'acide carbonique

K_i : Produit ionique de l'eau

K_s : Le produit de solubilité du carbonate de calcium

K' 's: La constante apparente de la solubilité

δ : Coefficient de sursaturation

TH: Titre hydrotimétrique

TAC: Titre alcalimétrique complet

TA:Le titre alcalimétrique simple

CMT: Carbone minéral total

P: $P = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+]$

N: $N = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$

λ : $\lambda = N - P/2$

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.4\sqrt{I}}$$

I : La force ionique

t_E : Le temps d'entartrage

i: L'indice d'entartrage

t_T : temps d'entartrage de l'eau traitée

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

I_E : L'indice d'efficacité

F: fréquence de vibration du quartz en absence du dépôt.

V: vitesse de l'onde traversant perpendiculairement la lame du quartz.

ρ : densité du quartz

V_E : La vitesse de germination

t_G : Le temps de germination

W : La pulsation de la perturbation

f : La fréquence

Re: la résistance de l'électrolyte

Cd: la capacité de double couche

Rtc: la résistance de transfert de charges

Z_w: la résistance de diffusion ou impédance de Warburg.

Z : L'impédance du circuit équivalent

f₀: La fréquence au sommet du premier cercle

Z_{Re} : L'impédance réelle

Z_{im}: L'impédance imaginaire

R_Ω: La résistance de la solution

R_{hf} : La résistance haute fréquence

ATMP : Acide aminotris (méthylène phosphonique)

M% : Le taux de précipitation du carbonate de calcium

[Ca²⁺_i] : La concentration initiale en calcium avant passage à l'évaporateur rotatif.

[Ca²⁺_f] : La concentration finale en calcium après filtration

N : nombre de cristaux présents par mole de Ca²⁺

M : masse précipitée (g)

Q_a : moles de Ca²⁺ contenues dans l'échantillon avant concentration

r : rayon moyen des particules (cm)

d : masse volumique de la variété cristalline présente dans l'échantillon

E % : L'effet antitartre

LCGE :

PCR: Précipitation contrôlée rapide

ρ₀ : résistivité initiale

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

ρ_T : résistivité de l'eau traitée

TCa: Le titre calcique initial

P_{CO₂} : Pression de CO₂

M_o: La zone de sous saturation

M_r : La zone de l'équilibre

M_c : La zone de la sursaturation

β: Le taux de sursaturation

°F : Le degré Français

HEDP : l'acide-1-hydroxyéthyl-1,1-diphosphonique, c'est un phosphonate

KH₂PO₄ ; dihydrogéné phosphate de potassium

P₂O₅: Les polyphosphates

I_R: Le courant résiduel

EH : Eau du Hamma

EN : Eau de Négrine

MEB : Microscope électronique à balayage

HB: photo MEB du dépôt de l'eau brute du Hamma

SED: spectroscopie d'énergie dispersive

HINH1: photo MEB du tartre de l'eau du Hamma partiellement traitée par KH_2PO_4

HINH2: photo MEB du tartre de l'eau du Hamma partiellement traitée par polyphosphates

HINH3: photo MEB du tartre de l'eau du Hamma partiellement traitée par HEDP

NB: photo MEB du dépôt de l'eau brute de Négrine

NINH1: photo MEB du tartre de l'eau de Négrine partiellement traitée par KH_2PO_4

NINH2: photo MEB du tartre de l'eau de Négrine partiellement traitée par polyphosphates

NINH3: photo MEB du tartre de l'eau de Négrine partiellement traitée par HEDP

DRX: diffraction aux rayons X

INTRODUCTION GENERALE

L'Algérie est l'un des pays de la zone MENA (Moyen Orient et Afrique du nord) qui souffre de la rareté de l'eau, d'après un rapport sur la gestion de la qualité de l'eau publié en novembre 2001 (METPA 2001 in KETRANE 2010). Les ressources en eau disponibles en Algérie sont évaluées à 190300 millions de m³/an, dont 73% environ du total des ressources disponibles en eau souterraine, soit 500 millions de m³ se trouvent au sud.

Les besoins croissants en eau, dus à l'accroissement démographique et l'élévation du niveau de vie et la volonté d'un développement durable, un pompage des nappes souterraines nécessite d'être élaboré afin de se préparer à faire face à ce défi qui menace l'existence même de l'homme. Ce pompage des nappes souterraines est aussi nécessaire pour couvrir une grande partie des besoins énormes en eau mais malheureusement la plupart de ces eaux souterraines sont de dureté importante.

Notre étude a été réalisée sur deux sites : les forages Hamma et Négrine qui sont connus comme étant deux importantes ressources en eau, qui alimentent une très grande partie de la wilaya de Constantine et le sud Est de la wilaya de Tébessa en eau potable et utilisé aussi pour des implantations industrielles et agronomiques. L'inconvénient majeur de ces eaux est qu'elles ont une dureté très importante de l'ordre de 59°F pour l'eau du Hamma et 56°F pour l'eau de Négrine.

L'importante dureté des eaux du Hamma et de Négrine entraîne des conséquences inévitables et indésirables par la formation des dépôts compacts et adhérents sur les surfaces métalliques ou non métalliques, un traitement antitartre pour réduire cette dureté est nécessaire.

Les procédés d'inhibition du phénomène d'entartrage sont nombreux:

- les procédés électrochimiques (BANNOUD, (1992), ROSSET, (1993) et BANNOUD, (1993));
- les procédés thermiques (ROSSET et al. 1996) ;
- les procédés chimiques (GHIZELLAOUI et al. 2007) fondés sur l'utilisation des inhibiteurs chimiques d'entartrage, tels que: les phosphates, les phosphonates et les carboxylates sont efficaces pour l'inhibition partielle du tartre.
- les procédés physiques (GHIZELLAOUI, 2006) comme, la microélectrolyse de l'eau, la génération d'ondes électromagnétiques ou le passage d'eau à travers des aimants permanents, sont souvent controversés.

Dans ce travail, notre étude porte sur l'adoucissement partiel des eaux dures du Hamma et de Négrine par l'utilisation de trois inhibiteurs : KH₂PO₄, les Polyphosphates et HEDP.

L'évaluation de l'effet du traitement chimique et électrochimique des eaux dures du Hamma et de Négrine a été réalisée par l'utilisation de quatre techniques:

- la méthode chimique suivie pour évaluer la concentration efficace de l'inhibiteur afin d'abaisser la dureté de l'eau du Hamma et de Négrine à la température des sources 30°C tout en maintenant une concentration résiduelle de Ca^{2+} de l'ordre de 100 mg/L. En plus, un calcul d'efficacité a été réalisé sur l'eau traitée par rapport à l'eau brute (Hamma ou Négrine).
- La deuxième technique chimique appliquée sur les eaux du Hamma et de Négrine brutes et traitées est la précipitation contrôlée rapide (PCR) qui a été fondée et mise au point par LEDION et al. (1985) et LEDION et al. (1997). Cette méthode a été appliquée pour suivre la cinétique de précipitation du carbonate de calcium (germination croissance) des eaux brutes et traitées du Hamma et de Négrine en fonction du temps par le suivi de la variation du pH et de la résistivité.
- La technique électrochimique d'entartrage accéléré (la chronoampérométrie) en provoquant une électrodéposition du tartre du carbonate de calcium sur l'électrode de travail et on suit la variation du courant en fonction du temps. La chronoampérométrie qui a été imaginée par LEDION et al. (1985) et développée par LIN (1991) est utilisée pour déterminer le pouvoir entartrant des eaux brutes du Hamma et de Négrine, aussi pour évaluer l'effet des inhibiteurs utilisés avec la variation de la température.
- La méthode électrochimique par la mesure des impédances des dépôts précipités à l'interface (métal-dépôt du carbonate de calcium-électrolyte) qui permet d'apprécier globalement, au moyen de la résistance haute fréquence, l'importance et l'adhérence du dépôt de carbonate de calcium (BARD et FAULKER (1983), KHALIL et al. (1993)).
- Finalement, des analyses spectroscopiques MEB et Rayons X ont été effectuées sur les dépôts de tartre obtenus lors de la réalisation de cette étude.

La méthode de la spectroscopie électronique à balayage est utilisée afin de vérifier la différence de morphologie entre le dépôt de carbonate de calcium des eaux brutes du Hamma et de Négrine et les précipités du carbonate de calcium des eaux traitées partiellement par les inhibiteurs KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP.

Les rayons X est une méthode qui a confirmé l'effet de chaque inhibiteur (KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP) sur la variation de la forme cristalline du carbonate de calcium.

La première partie de cette étude concerne l'étude bibliographique où on a décrit dans un premier temps les principales méthodes permettant de définir le comportement agressif ou incrustant d'une eau, puis dans un second temps la présentation de Legrand-Poirier avec les

phases de précipitation du carbonate de calcium et les principaux procédés électrochimiques et chimiques permettant l'évaluation de l'effet d'adoucissement d'une eau. Donc on peut citer :

- les essais d'entartrage accéléré (chronoampérométrie),
- la chronoélectrogravimétrie,
- l'impédancemétrie,
- le test de potentialité à l'entartrage,
- les essais d'entartrage sur polyéthylène
- les essais de précipitation contrôlée rapide.

Et en dernier lieu, les procédés antitartre (chimiques, physiques) et les inhibiteurs d'entartrage utilisés ont été présentés.

Dans la seconde partie nous décrivons les protocoles et les méthodes utilisés au cours de notre étude.

Enfin, La dernière partie portera sur l'application des différents procédés de traitement aux eaux du Hamma et Négrine.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Le phénomène d'entartrage:

I.1. Le carbonate de calcium:

Le recouvrement des surfaces métalliques ou non métalliques avec des dépôts de tartre incrustants que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution d'origine minérale Figure (1), est essentiellement constitué de carbonate de calcium. Selon WALHA (1999), il peut être accompagné de divers sels peu solubles, selon l'origine de l'eau, la température, les traitements qu'elle a subis, la nature des canalisations et leur état de corrosion. Il s'agit, principalement des composés suivants : CaSO_4 , SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et des sels de divers métaux.



Figure 1: Photos des dépôts de tartre de carbonate de calcium dans la canalisation métallique (a) et non métallique (b).

Les eaux naturelles contiennent de nombreuses espèces chimiques dissoutes à des concentrations très différentes, du fait de leur cheminement dans le sol et en contact de l'atmosphère. Selon LEGRAND et POIRIER (1981), on peut les classer en deux catégories :

- Les éléments fondamentaux : H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , H^+ et Ca^{2+} ce sont les éléments susceptibles de réagir entre eux au sein des systèmes appelés système carbonique et système calco-carbonique (ROQUES, 1996).
- Les éléments caractéristiques : Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ,pour les cations, SO_4^{2-} , Cl^- et NO_3^- ,pour les anions. Ces ions n'interviennent pas dans les équilibres carboniques et calco-carboniques que par leur action sur la force ionique de la solution.

Lors de la formation et le dégazage du CO₂ dans une eau, on assiste à la formation de dépôt de carbonate de calcium compact et adhérent sur les parois internes de la conduite d'eau métallique ou non.

I.2. Les équilibres carboniques:

Selon HARKABUS (2006), dans une eau le dioxyde de carbone (CO₂) peut exister sous trois formes dissoutes en solution aqueuse :

-dioxyde de carbone (CO₂) et eau (H₂O) formant en solution l'acide carbonique (H₂CO₃).

-ions hydrogénocarbonate ou bicarbonate (HCO₃⁻).

-ions carbonate (CO₃²⁻).

Selon les équilibres suivants :



Dont la constante à la température ordinaire est

$$K_0 = (\text{H}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2) = 10^{-1.5} \quad (1)$$

Cette valeur indique qu'il n'existe que 3% du dioxyde de carbone sous forme de H₂CO₃, ce dernier a en solution, le comportement d'un diacide faible. En effet, on a deux équilibres acide-base :



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (2)$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (3)$$

On a aussi, l'ionisation de l'eau :



Dont le produit ionique de l'eau est:

$$K_i = [H^+][OH^-] \quad (4)$$

La relation de neutralité électrique est :

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

Toutes les constantes d'équilibres précédentes dépendent de la température et de la force ionique de l'eau c'est à dire de la concentration de tous les ions fondamentaux et caractéristiques existants dans l'eau.

I.2.1. Diagramme de répartition des espèces carboniques en fonction du pH:

Les espèces carboniques ont des propriétés acido-basiques et le diagramme de répartition de ces différentes espèces en fonction du pH est donné par la Figure (2).

$$[CO_2]_T = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (5)$$

On peut calculer pour chaque valeur de pH les pourcentages des espèces existantes dans une eau.

Les valeurs des constantes pK_1 et pK_2 en fonction de la température sont données par les réactions :

$$pK_1 = 17.052/T + 215.21 \cdot \log(T) - 0.12675 \cdot T - 545.56 \quad 273 < T < 323K$$

$$pK_2 = 2909.1/T + 6.498 - 0.02379 \cdot T \quad 273 < T < 323K$$

A partir des constantes d'équilibre K_1 et K_2 , la répartition des espèces carboniques sous ses trois formes est donnée par:

$$\% [CO_2] = \frac{100}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}}$$

$$\% [HCO_3^-] = \frac{100 \cdot 10^{pH-pK_1}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}}$$

$$\% [CO_3^{2-}] = \frac{100 \cdot 10^{2pH-pK_1-pK_2}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}}$$

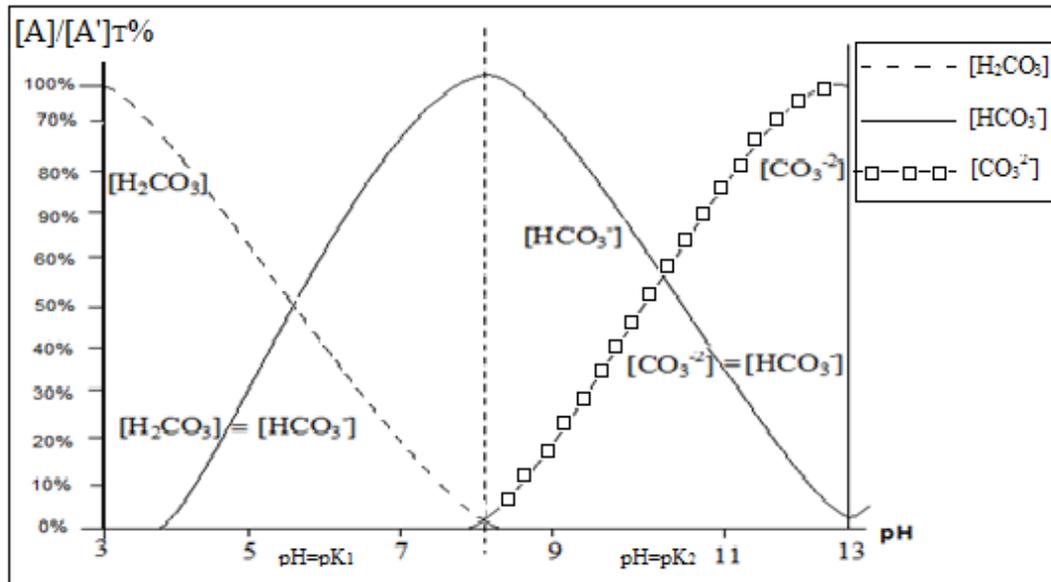


Figure 2: Diagramme de pourcentage et répartition des espèces du carbone minéral en fonction du pH. Courbe $[A]/[A']_T \% = f(\text{pH})$ à 15°C (BANNOUD, 1991).

Les différentes formes du gaz carbonique dissous dans l'eau en fonction du pH sont données dans le Tableau (1).

Tableau 1 : Eléments prépondérants et négligeables du système calco-carbonique dans une eau naturelle en fonction du pH. (GHIZELLAOUI, 2006).

Zone	pH à 20°C et dilution infinie	Eléments prépondérants	Eléments négligeables
Zone I pH < pK ₁ pH = pK ₁	6.4	H ₂ CO ₃ [H ₂ CO ₃] = [HCO ₃ ⁻]	CO ₃ ²⁻
Zone II pK ₁ < pH < $\frac{pK_1+pK_2}{2}$ pH = $\frac{pK_1+pK_2}{2}$	8.3	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻ [H ₂ CO ₃] = [CO ₃ ²⁻]
Zone III $\frac{pK_1+pK_2}{2} < \text{pH} < \text{pK}_2$ pH = pK ₂	10.2	HCO ₃ ⁻ [HCO ₃ ⁻] = [CO ₃ ²⁻]	H ₂ CO ₃
Zone IV pH > pK ₂		CO ₃ ²⁻	H ₂ CO ₃

I.3. L'équilibre calco-carbonique:

Les roches calcaires sont constituées principalement de carbonate de calcium sel peu soluble dans l'eau. Les eaux naturelles qui traversent ces roches et qui sont en contact avec le dioxyde de carbone de l'air (gaz), ont un équilibre tri-phasique (gaz-liquide-solide) qui se manifeste au sein d'un système appelé équilibre calco-carbonique Figure (3).

Un système calco-carbonique d'après KETRANE (2010) est formé par l'ensemble des composés de trois phases :

- phase gaz : le gaz carbonique CO_2 .
- phase liquide : les espèces d'acide carbonique (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-})
- phase solide : les minéraux carbonatés des roches calcaires (CaCO_3 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)

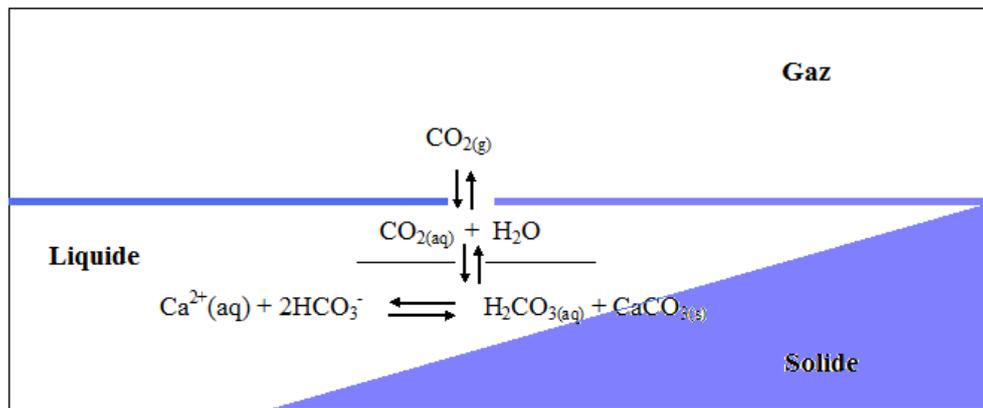
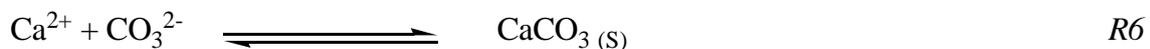


Figure 3: Schéma des réactions d'équilibre calco-carbonique (HARKABUS, 2006).

Selon GHIZELLAOUI (2006), une eau est en équilibre calco-carbonique quand elle est saturée en carbonate de calcium c'est à dire que les concentrations des espèces Ca^{2+} et CO_3^{2-} respectent le produit de solubilité K_s de l'équilibre suivant :



Dont la constante d'équilibre est :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (6)$$

Selon ZIDOUNE (1996), si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium, on définit alors un coefficient δ de sursaturation par :

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = \delta K_s \quad (7)$$

La constante apparente de la solubilité est exprimée par :

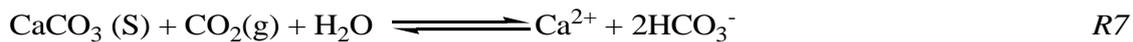
$$pK's = pKs - 4\varepsilon$$

ε : dépend de la force ionique des éléments caractéristiques et fondamentaux est donnée par:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{I}}{1+1.4\sqrt{I}}$$

D'après NGUYEN (1996), on peut admettre que $pK's = 8.3$ dans les conditions de la température ordinaire. $pK's$ dépend de la température et de la force ionique de la solution, et elle dépend aussi de la variété cristallographique (à la température de 20°C, $pK's = 8.35$ pour la calcite et $pK's = 8.22$ pour l'aragonite).

En combinant (R2), (R3), (R4), (R5) et (R6) on obtient l'équilibre fondamental suivant :



C'est ainsi qu'on explique que la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue quand la température augmente, du fait du dégazage du dioxyde de carbone (moins soluble à chaud) (ROSSET, 1992).

La solubilité du CaCO_3 dépend du pH, elle est représentée sur la Figure (4). On peut augmenter la solubilité du CaCO_3 par addition de gaz carbonique comme le montre la réaction précédente R7:

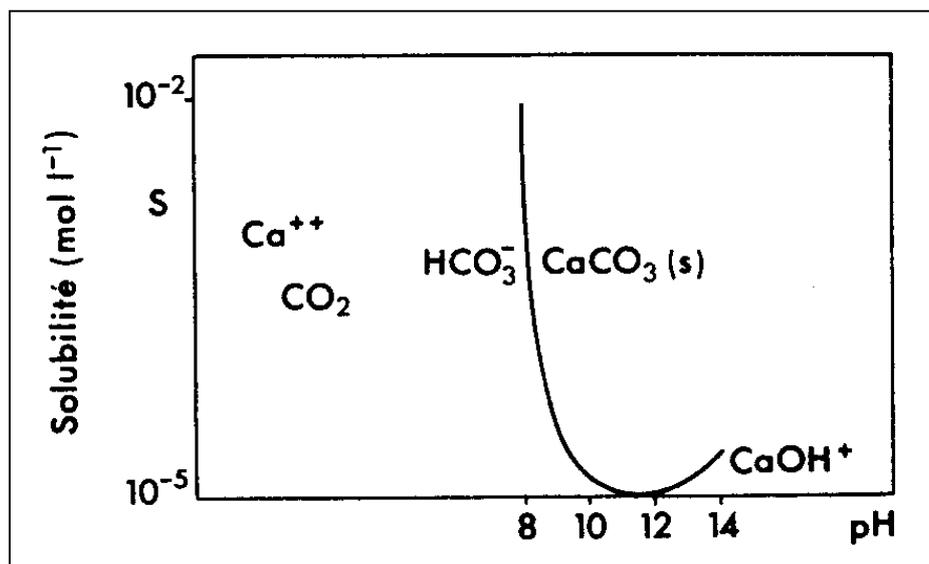


Figure 4: Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH (POINDESSOUS (1998) in GHIZELLAOUI (2006)).

L'ensemble des phénomènes peut être représenté par le schéma proposé par DEDIEU et al. (1994) Figure (5).

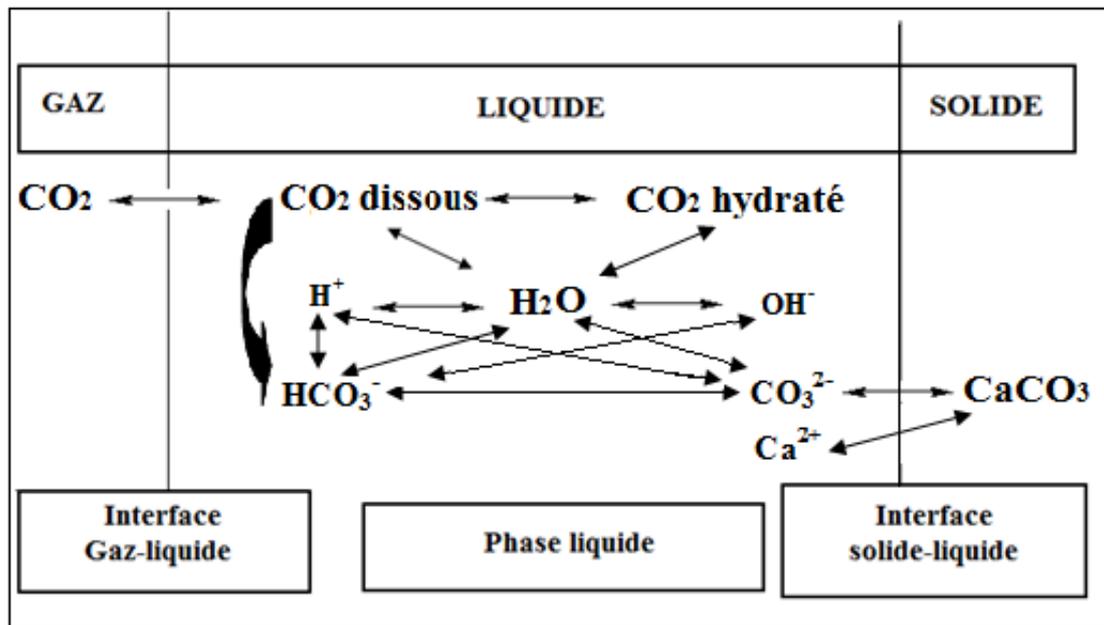
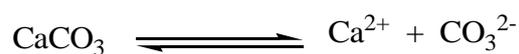


Figure 5: Représentation schématique des échanges de matière avec interfaces et des réactions en phase liquide (DEDIEU et al. (1994)).

I.3.1. La sursaturation:

Selon SEMINERAS (2009), une eau saturée en carbonate de calcium CaCO_3 est une eau en équilibre calco-carbonique, c'est à dire que les concentrations des espèces Ca^{2+} et CO_3^{2-} respectent le produit de solubilité de l'équilibre suivant :



L'eau est sursaturée si le produit de solubilité est dépassé. Dans ce cas un précipité de carbonate de calcium peut se former spontanément.

La sursaturation est définie par le degré de sursaturation (δ) qui est alors défini comme étant le rapport entre le produit de solubilité réel et le produit de solubilité théorique:

$$\delta = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}{K's}$$

Avec : $K's$: le produit de solubilité apparent exprimé à partir des concentrations.

δ : coefficient de sursaturation.

Dans le Tableau (2), on présente les quatre cas qui peuvent se présenter en pratique selon les valeurs prises de δ .

Tableau 2 : Nature de l'eau en fonction de variation des valeurs de δ .

δ	Nature de l'eau	Action sur le carbonate de calcium
$\delta < 1$	Eau agressive	Risque nul de précipitation de carbonate de calcium. On peut dissoudre le carbonate de calcium dans l'eau.
$\delta = 1$	Equilibre calco-carbonique	Système stable, cas rare.
$1 < \delta < 40$	Eau dite calcifiante	Possibilité de précipitation hétérogène de carbonate de calcium.
$\delta > 40$	Eau calcifiante sursaturée	Précipitation homogène et spontanée de carbonate de calcium.

On peut donc qualifier les eaux selon le schéma récapitulatif donné par la Figure (6) :

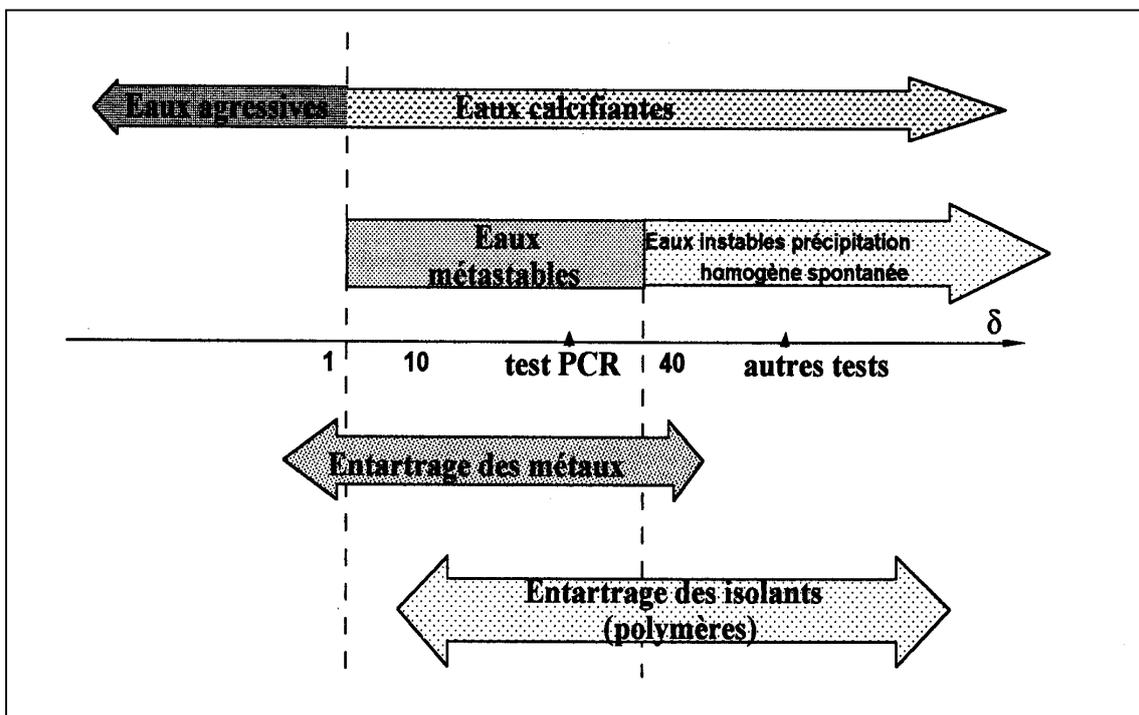


Figure 6: Domaines thermodynamiques des entartrages (YANNICK (2002)).

I.4. Titre hydrotimétrique et titre alcalimétrique complet:

La dureté et l'alcalinité sont des grandeurs qui caractérisent une eau.

I.4.1. Titre hydrotimétrique TH:

La dureté totale ou le titre hydrotimétrique TH représente globalement la concentration en sels dissous en ions calcium et magnésium. On distingue deux types de dureté :

-La dureté temporaire : correspond à la concentration des ions calcium et magnésium susceptibles de précipiter sous forme de carbonates.

-La dureté permanente : elle indique la concentration en calcium et magnésium qui reste en solution après ébullition prolongée.

L'unité de dureté est le degré français (°F) correspond à 10mg/L de carbonate de calcium dissous ou 4mg/L d'ions calcium Ca^{2+} .

La détermination du TH se fait par titrage complexométrique par l'EDTA (éthylène diamine tétracétique acide) (WALHA, 1999).

Généralement, une eau possédant un TH élevé est qualifiée comme une eau très dure et son TH est supérieur à 35°F. Dans le cas contraire, l'eau est douce et son TH est inférieur à 10°F (HARKABUS, 2006). Le Tableau (3) résume la nature de l'eau en fonction de son TH.

Tableau 3 : Classement des eaux selon le TH.

Eau douce	Eau moyennement dure	Eau dure	Eau très dure
TH < 10°F	10°F < TH < 25°F	25°F < TH < 35°F	TH > 35 °F

I.4.2. Titre alcalimétrique complet TAC:

Parmi les éléments fondamentaux (les bicarbonates (HCO_3^-), carbonates (CO_3^{2-}) et hydroxydes (OH^-)) traduisent directement l'alcalinité d'une eau. Cette alcalinité se décompose en deux parties :

- Le titre alcalimétrique simple (TA): c'est la teneur en ions hydroxyde et en ions carbonates.
$$\text{TA} = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$
- Le titre alcalimétrique complet (TAC): qui définit les teneurs en hydroxyde, carbonates et bicarbonates.
$$\text{TAC} = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}].$$

A aucun pH les trois espèces (OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-}) ne sont présentées simultanément à des teneurs comparables et l'expression générale précédente du TAC peut donc se simplifier.

Dans la zone de pH usuelle des eaux naturelles (7-8.5) l'espèce très largement dominante est HCO_3^- . On a alors : $\text{TAC} = [\text{HCO}_3^-]$

D'après HARKABUS (2006), la mesure de l'alcalinité permet d'estimer les teneurs des différents éléments fondamentaux comme le montre le Tableau (4).

Tableau 4 : Teneurs des différents éléments en fonction de l'alcalinité.

Formes ioniques	Valeurs respectives des TA et TAC en (°F)				
	TA = 0	TA < TAC/2	TA = TAC/2	TA > TAC/2	TA = TAC
OH^-	0	0	0	2TA - TAC	TAC
CO_3^{2-}	0	2TA	TAC	2(TAC - TA)	0
HCO_3^-	TAC	TAC - 2TA	0	0	0

De même pour le TAC on l'exprime en degré français (°F). 1°F correspond à 12.2mg/L de $[\text{HCO}_3^-]$.

La courbe de neutralisation par un acide fort du carbonate de calcium dissous Figure (7) illustre le sens physique de TA et du TAC. La détermination du TAC se fait par titrage acide-base par l'acide chlorhydrique.

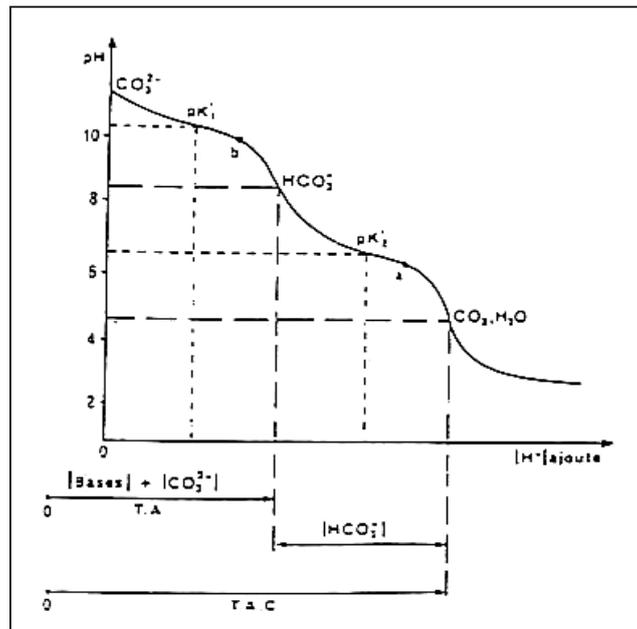


Figure 7: Variation du pH au cours de la neutralisation des carbonates par un acide.

II. Représentation graphique de Legrand - Poirier:

La situation de l'eau par rapport à l'équilibre calco-carbonique est un paramètre important dans l'étude des phénomènes d'entartrage. Depuis un demi-siècle, différentes méthodes graphiques ont été utilisées afin de représenter le comportement thermodynamique des eaux telles que : TILLMANS et NEUBLEIN (1912), LANGELIER et AMER (1936), HALLOPEAU (1949), SCHMITT (1955) et enfin la méthode de LEGRAND et POIRIER (1979) qui renseigne sur la capacité d'une eau à déposer du calcaire.

Dans cette partie nous nous contenterons de rappeler le principe de la théorie de Legrand-Poirier-Leroy relative à l'équilibre calco-carbonique et qui a le mérite de visualiser l'évolution d'une eau dans le système de coordonnées, Ca^{2+} - CMT (carbone minéral total). Elle est appliquée au traitement des eaux potables à l'étude de l'évolution des eaux dans l'essai au marbre.

Legrand et Poirier ont développé une méthode originale consistant à considérer que l'eau est constituée d'éléments fondamentaux et d'éléments caractéristiques :

- Les éléments fondamentaux : on les retrouve dans toutes les eaux naturelles. Ils représentent le système calco-carbonique associé aux ions issus de la dissolution dans l'eau et sont au nombre de six : H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , OH^- et H^+ .
Leur présence découle de la dissolution dans l'eau du gaz carbonique et de son passage en solution, sous l'effet de l'acidité carbonique et du carbonate de calcium.
- Les éléments caractéristiques : il regroupe l'ensemble des autres ions minéraux qui résultent aussi de l'action dissolvante de l'acide carbonique (Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ,.....). Ils influent sur les équilibres par le calcul de la force ionique (GHIZELLAOUI (2006), WALHA (1999), HARKABUS (2006)).

II.1. Principe de la représentation graphique:

D'après WALHA (1999) et GHIZELLAOUI (2006), à une température donnée, des eaux ayant les mêmes éléments caractéristiques à la même concentration ne diffèrent que par la concentration des six éléments fondamentaux. Legrand et Poirier ont défini un graphe dans le plan dans lequel sont portées en abscisses les concentrations en calcium et en ordonnées la somme des concentrations du CO_2 total afin de représenter la variation d'une eau par la variation des concentrations des éléments fondamentaux. LEGRAND et POIRIER (1976), LEGRAND et LEROY (1995) ont adopté un système à deux dimensions par deux axes :

- l'axe des ordonnées : Carbone minéral total (CMT):

$$[\text{CO}_2 \text{ total}] = (\text{CMT}) = [\text{CO}_2 \text{ libre}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

- l'axe des abscisses: $[\text{Ca}^{2+}]$

Si on définit par :

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

$$N = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + \dots$$

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

$$2 [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] + P = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + N \quad (8)$$

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

$$\text{CMT} = 0$$

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

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

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

La relation (8) devient :

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

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

$$\text{CO}_2 \text{ Total} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (5)$$

En ajoutant $[\text{H}_2\text{CO}_3] - [\text{CO}_3^{2-}]$ aux deux membres de la relation (8) le $\text{CO}_{2\text{Total}}$ s'exprime ainsi :

$$\text{CO}_{2\text{Total}} = 2 ([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) + [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-] \quad (9)$$

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

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

Toutes les régions du diagramme de Legrand et Poirier sont reportées dans la Figure (8).

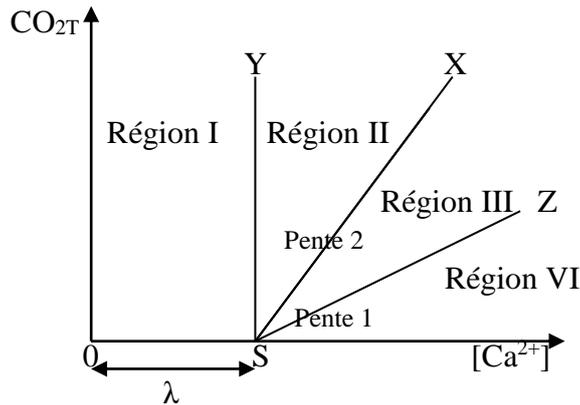


Figure 8: les régions du diagramme de Legrand-Poirier.

II.2. Courbe d'équilibre calco-carbonique:

Les eaux en équilibre calco-carbonique sont des eaux saturées en carbonate de calcium où les $[Ca^{2+}]$ et $[CO_3^{2-}]$ vérifient la relation : $[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] = K_s$.

A partir de la Figure précédente (8), nous avons vu que l'on pouvait déterminer pour une concentration en calcium et une différence (N-P) déterminée et pour une température donnée, les différentes concentrations en éléments caractéristiques correspondant à une eau en équilibre calco-carbonique. La courbe d'équilibre calco-carbonique est tracée pour une eau vérifiant cet équilibre (GHIZELLAOUI, 2006).

Dans le système adopté $CO_{2Total} = f([Ca^{2+}])$, la courbe d'équilibre calco-carbonique comprend deux branches :

- la première représente une fonction croissante de CO_{2Total} avec $[Ca^{2+}]$ qui se développe principalement au dessus de la droite SX.
- la seconde représente une fonction CO_{2Total} décroissante qui se confond rapidement avec l'axe des abscisses. La courbe d'équilibre délimite le plan en deux domaines comme le montre la Figure (9).

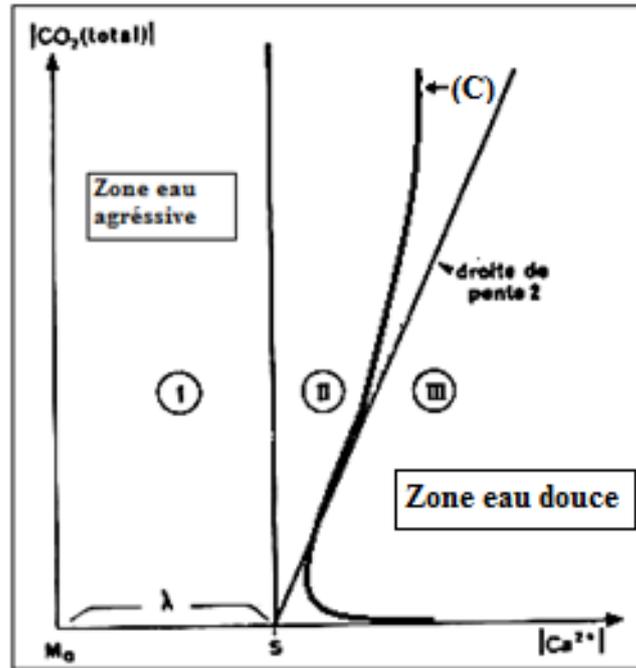


Figure 9: Délimitation des zones (agressive et calcifiante) par la courbe d'équilibre calco-carbonique C.

II.2.1. Equation d'équilibre dans la région I:

LEGRAND et POIRIER (1976) ont utilisé les relations fondamentales (2) et (3) ainsi que la relation d'équilibre (6) :

$$K_1 [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] \quad (2)$$

$$K_2 [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+] \quad (3)$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (6)$$

Ainsi le $\text{CO}_{2\text{Total}}$ est obtenu après avoir effectué les simplifications applicables à chaque région.

La première région se trouve à gauche de la demi-droite SY parallèle à l'axe des ordonnées.

Elle est caractérisée par la dominance des espèces de H_2CO_3 . Si une eau a un point figuratif dans cette région (région I), on désigne la concentration de H_2CO_3 par :

$$[\text{CO}_{2\text{Total}}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$$

Dans ce cas le TA et le TAC d'une eau sont nuls.

II.2.2. Equation d'équilibre dans la région II:

Dans la région II, elle est située entre la demi droite SX de pente 2 et la demi droite SY et $[H^+]$, $[OH^-]$ et $[CO_3^{2-}]$ sont négligeables donc:

$$[HCO_3^-] = 2([Ca^{2+}] - \lambda) \quad (10)$$

$$CO_{2Total} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-]$$

L'équation cherchée s'obtient en éliminant: $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ et $[H^+]$ entre cinq équations ci dessous et en portant dans la relation de CO_{2Total} .

Soit:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_s}{[Ca^{2+}]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_2}{K_s} [HCO_3^-] [Ca^{2+}] \quad (11)$$

Puis on portant cette expression de $[H_3O^+]$ dans la relation (2) on obtient :

$$[H_2CO_3] = \frac{K_2}{K_s K_1} [HCO_3^-]^2 [Ca^{2+}] \quad (12)$$

A noter que les relations (11) et (12) sont applicables à toutes les eaux à l'équilibre, quelle que soit la région à laquelle celles-ci appartiennent.

Enfin, en portant l'expression (12) de $[H_2CO_3]$ dans la relation définissant le CO_{2Total} et en tenant compte de la relation (7) (citée dans la page 8), on aboutit à l'équation de la branche de la courbe cherchée :

$$CO_{2Total} = 2([Ca^{2+}] - \lambda) + \frac{4K_2}{K_s K_1} [Ca^{2+}] ([Ca^{2+}] - \lambda)^2 \quad (13)$$

Il est à noter que $\frac{K_2}{K_s K_1}$ n'est pas constant et dépend de la force ionique.

On peut l'écrire sous forme $\frac{K_2}{K_s K_1} 10^{-3} \epsilon$

et on peut noter que le rapport: $\frac{K_2}{K_s K_1}$ est valable pour ($I = 0$).

II.2.3. Equation d'équilibre dans la région III:

Les mêmes relations fondamentales sont utilisées (3) et (4) ainsi que la relation (6) soit :

$$K_2 [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+] \quad (3)$$

$$K_i = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad (4)$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (6)$$

Il est utile de mentionner que dans la relation fondamentale (14) et l'expression du $(\text{CO}_2)_{\text{Total}}$ où l'on a fait intervenir les simplifications applicables à la région III, où les espèces $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{H}^+]$ sont négligeables :

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] = 2([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) \quad (14)$$

$$\text{CO}_{2\text{Total}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$$

En éliminant $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ entre les cinq relations ci-dessus on obtient l'équation (15) qui est donnée par cette relation :

$$\text{CO}_{2\text{Total}} = [\text{Ca}^{2+}] - \lambda \pm \sqrt{\left([\text{Ca}^{2+}] - \lambda - \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]}\right)^2 - \left(\frac{K_e K_s}{K_2 [\text{Ca}^{2+}]}\right)} \quad (15)$$

II.2.4. Equation d'équilibre dans la région IV au delà de la zone de transition:

Dans la zone de transition, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ et $[\text{HCO}_3^-]$ sont négligeables.

Donc: $\text{CO}_{2\text{Total}} = [\text{CO}_3^{2-}]$ et La relation d'équilibre s'écrit alors :

$$[\text{CO}_{2\text{Total}}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad (16)$$

Cette partie de la courbe est pratiquement confondue avec l'axe des $[\text{Ca}^{2+}]$ (GHIZELLAOUI (2006) et WALHA (1999)).

III. Les phases de la précipitation du carbonate de calcium:

Le système calco-carbonique s'étend à la phase solide pour précipiter le carbonate de calcium si le degré de sursaturation est atteint. Ce dernier d'après KETRANE (2010) est un paramètre important qui conditionne tous les processus de cristallisation. Le produit ionique $[Ca^{2+}].[CO_3^{2-}]$ est alors supérieur à K_s , c'est le phénomène de sursaturation. Si la valeur du produit de solubilité K_s est dépassée et une fois la sursaturation atteinte, un processus de cristallisation peut s'amorcer HORT (1994) et AMREIN et al. (1993). Deux étapes sont distinguées dans ce processus, une étape de germination et une étape de croissance pour précipiter sous différentes formes anhydres (la calcite, l'aragonite et la vaterite) ou hydratées (le carbonate de calcium amorphe, monohydrate et hexahydraté) de solubilités différentes. Selon TLILI et al. (2001), le carbonate de calcium amorphe, le carbonate de calcium monohydraté et le carbonate de calcium hexahydraté sont des formes transitoires dont la persistance en phase aqueuse reste de courte durée.

III.1. La germination:

D'après KAROUI (2010), un germe est défini comme le premier embryon, d'une taille ne dépassant pas les quelques nanomètres, dont la croissance ultérieure donne un véritable cristal.

Le phénomène de germination suppose la présence, au même instant et au même lieu de la phase liquide d'une solution saturée, d'un certain nombre d'ions libres en solution tels que Ca^{2+} et CO_3^{2-} dans la configuration qui permet d'amorcer l'empilement ordonné qui constituera le futur cristal. Cette phase commence par l'agglomération de ces ions libres hydratés provoquée par une variation des paramètres physico-chimiques du milieu (KETRANE, 2010).

Il existe deux types de germination selon MULLIN (1993) : primaire et secondaire.

La germination primaire se dit de l'apparition des germes dans un milieu où il n'existe encore aucun cristal de la phase qui précipite. Si la solution contient déjà un grand nombre de cristaux, le déclenchement d'une nouvelle vague de germination s'appelle germination secondaire. Cependant, la germination primaire est la plus classique se déroule selon deux processus différents, homogène et hétérogène (KAROUI, 2010).

III.1.1. La germination homogène:

Dans une eau sursaturée et au sein de la solution, les ions peuvent avoir des interactions pour constituer plusieurs types de structures organisées qui peuvent se poursuivre que dans des

sites où il y a un fort degré de sursaturation. Ces nucléus vont se redissoudre car ils sont très instables et de très petites tailles (KAROUI, 2010).

Plusieurs théories de la germination homogène ont été mises au point telles que BECKER et DÖRING (1935), SVORONOS (1966), BOISTELLE (1985) et ALIM (2010), mais il est très difficile de trancher en faveur d'une théorie par rapport aux autres, car c'est un phénomène homogène et on ne peut pas observer le mécanisme de la germination expérimentalement.

Donc, on se satisfait de dire que la germination homogène se produit au sein d'une solution sursaturée si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique créent une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal (HORT, 1994). L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu. Elle n'est pas influencée par les impuretés et les germes qui se forment ne sont pas adhérents.

III.1.2. La germination hétérogène:

La germination hétérogène selon KAROUI (2010), s'effectue sur un corps ou un support étranger (substrat, particules étrangères ou solide en suspension). D'après ROQUES (1990), la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence, au même instant et au même lieu de l'interface solide (support)/solution (eau) sursaturée, d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance. Donc, une germination hétérogène est plus facile et plus rapide qu'une germination homogène, c'est le phénomène qui se passe lors de l'entartrage dans les installations (KETRANE, 2010).

III.2. La croissance:

Les germes stables croissent pour devenir des cristaux en fonction de deux facteurs particuliers comme l'explique LEROY (1994):

- le taux de la sursaturation
- l'air de la surface de contact entre le solide et la solution.

La croissance apparaît dès que l'eau est thermodynamiquement calcifiante. Donc, l'énergie de croissance est beaucoup plus inférieure que l'énergie de germination, ce qui explique la rapidité de la réaction de croissance par rapport à la réaction de germination.

Selon DEDIEU et al. (1994), cette étape de croissance comprend deux processus :

- le transport par diffusion convective à travers la couche limite diffusionnelle,
- la cinétique de réaction de surface correspondant aux processus chimiques qui se déroulent au voisinage immédiat des faces cristallines.

Après la constitution d'un germe en phase liquide, il va être nourri par la solution par le transfert de matière (croissance homogène). Lorsqu'il se trouve transféré au voisinage d'une paroi métallique (croissance hétérogène). Le déplacement des ions à travers la couche limite entourant le cristal initiateur va donner naissance à une couche de dépôt adhérent à la paroi (tartre).

III.3. Les variétés cristallographiques du carbonate de calcium:

Selon KETRANE (2010), le carbonate de calcium est le principal constituant du tartre. Il est à priori l'un des minéraux le plus répandu dans l'écorce terrestre et constitue un élément essentiel des roches sédimentaires (PASCAL, 1958).

L'ion calcium étant de taille moyenne (1.06 Å), le carbonate de calcium se présente sous plusieurs formes qu'on peut diviser en deux groupes, les formes anhydres et les formes hydratées sous le nom d'Ikaite. Les produits de solubilité des différentes variétés du carbonate de calcium varient en fonction de la température.

Les formes anhydres sont peu solubles et se distinguent par leur structure cristalline. Elles sont au nombre de trois : la calcite, l'aragonite et la vaterite (PLUMER et BUSENBERG, 1982).

Les formes hydratées sont beaucoup moins étudiées, probablement à cause de leur faible stabilité dans les conditions ordinaires. Le carbonate de calcium amorphe qui contient une molécule d'eau par molécule de CaCO_3 (BRECEVIC et NIELSEN, 1989) est la forme la plus instable. Les variétés monohydratée ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et hexahydratée ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) semblent plus stables que la forme amorphe et peuvent conserver cet état à des températures voisines de 0°C pendant quelques jours (ELFIL (1999) et TLILI (2002)).

III.3.1. La calcite:

C'est un minéral qui présente de très nombreux faciès. Il est rencontré ordinairement sous la structure rhomboédrique à faces centrées. La calcite se présente habituellement sous forme de cristaux quasi-cubiques, incolores et blancs Figure (10). C'est la forme la plus stable du point de vue thermodynamique et elle est constituée d'un empilement alternatif d'un plan d'ions CO_3^{2-} avec une inversion de l'orientation de l'ion CO_3^{2-} d'un plan à un autre (ELFIL, 1999) Figure (11). Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué à froid, avec une vive effervescence. Elle reste stable jusqu'aux plus hautes températures, subissant seulement une cristallisation et une augmentation de la taille des grains. Selon KETRANE (2010), lorsque des ions Mg^{2+} contenus dans l'eau peuvent se substituer partiellement au calcium, il se forme

une phase solide $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{CO}_3$ (x est la fraction molaire du magnésium) qui est appelée «calcite magnésienne».

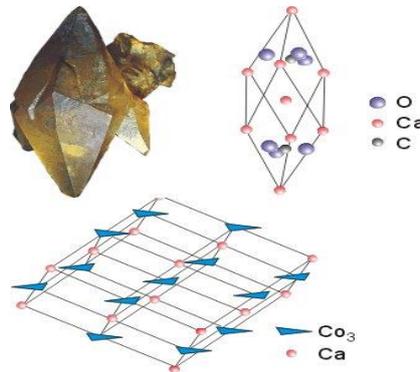


Figure 10: Structure cristallographique de la calcite



Figure11: Structure de la calcite.

III.3.2. L'aragonite:

C'est une forme moins stable que la calcite. Sa structure cristalline est peu différente de la calcite avec une maille orthorhombique pseudo-hexagonale Figure (12). Les faciès les plus rencontrés se présentent généralement sous forme d'aiguilles plus ou moins allongées Figure (13). Elle est métastable à la température ambiante et peut se transformer en calcite après précipitation aux températures supérieures à 60°C . Cette forme est stable à une température supérieure à 50°C et en présence des ions magnésium (KETRANE, 2010).

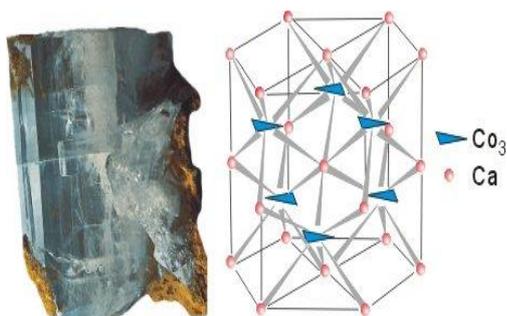


Figure 12: Structure cristallographique de l'aragonite.



Figure13: Structure de l'aragonite

III.3.3. La vatérite:

Selon KETRANE (2010), cette variété se cristallise dans le système hexagonal et présente une grande sensibilité au contact de l'eau à température ambiante. Elle est donc la moins stable et pratiquement inexistante à l'état naturel et n'est observable qu'à des températures basses. Dans la nature elle se trouve aussi sous forme de trois faciès en lentilles, en fleurs et en rose de sable Figure(14). Cette variété cristallographique se transforme rapidement en aragonite secondaire au contact de certains types d'eau. Elles s'amorcent par les extrémités de la lentille qui se garnit pour constituer finalement un « fagot » d'aragonite. La grande instabilité de la vatérite rend la détermination de ces caractéristiques peu accessible (KAROUI, 2005).

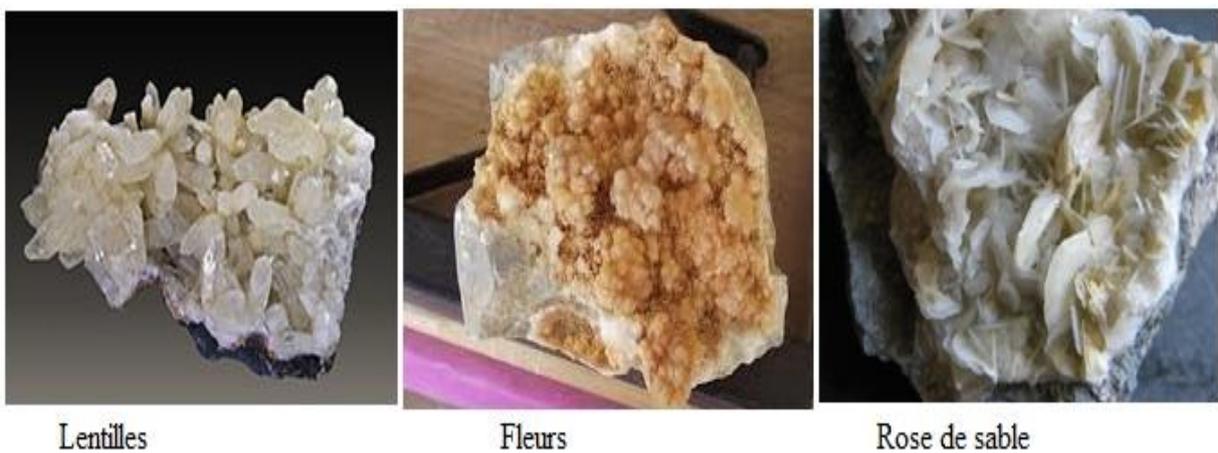


Figure 14: Les différentes formes de la vatérite.

IV. Techniques d'étude du pouvoir entartrant d'une eau:

L'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez long à se manifester dans les installations industrielles ou domestiques (TLILI, 2002). Durant ces 20 dernières années diverses méthodes d'étude de l'entartrage se sont développées afin de permettre d'apprécier, à l'échelle du laboratoire et dans un temps assez court, le pouvoir entartrant d'une eau, l'efficacité d'un traitement chimique ou physique ou l'influence de certains paramètres sur la précipitation des dépôts de carbonate de calcium. D'après TLILI (2002), Elles sont toutes basées sur le même principe. Elles consistent à amener l'eau à étudier à un déséquilibre de sursaturation entre 20 et 30 Ks susceptible de donner un dépôt, de façon à rendre rapide l'enchaînement des mécanismes qui conduit à ce dépôt. Dans la plupart des cas, cette déstabilisation sera provoquée par une hausse du pH de la solution.

La majorité des techniques d'évaluation de l'entartrage peuvent être classé selon HUI et LEDION (2002) en deux grandes catégories:

➤ **Les méthodes électrochimiques:**

La chronoampérométrie, la chronoélectrogravimétrie et l'impédancemétrie électrochimique. Ces méthodes sont fondées sur le principe de la formation contrôlée d'un dépôt de carbonate de calcium sur une électrode métallique indicatrice polarisée à un potentiel suffisamment négatif par la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau (HORT et al. 1995).

➤ **Les méthodes non électrochimiques:**

Parmi les méthodes non électrochimiques étudiées par HUI et LEDION (2002), on peut citer :

- La méthode de précipitation contrôlée rapide LEDION et al. (1997).
- La méthode thermique où la précipitation est provoquée soit par le chauffage de la solution à étudier (HORT et al. (1995), WALHA (1999)) soit par l'élévation de la température d'une surface métallique en contact (ROSSET et al. (1996), ANDRISOS et al. (1997)).
- La méthode d'entartrage sur polymère...etc.

IV.1. Techniques électrochimiques:

Les méthodes électrochimiques consistent essentiellement à réaliser la précipitation forcée du carbonate de calcium à la surface d'une électrode inattaquable (inerte) de platine, acier ou en or portée à un potentiel suffisamment négatif pour réaliser la réduction électrochimique de l'oxygène dissous présent dans la solution en ions hydroxydes selon les réactions électrochimiques suivantes :

Réduction de l'oxygène dissous



Réduction de l'eau



LEDION (1977) a montré que la présence d'oxygène est nécessaire si on opère à -1V/ECS ce qui privilège la réaction (R8). La production des ions hydroxydes entraîne une élévation locale du pH ce qui conduit à la précipitation du carbonate de calcium sur l'électrode de travail selon la réaction électrochimique (R10):



Il s'établit un gradient de pH entre la surface de l'électrode où il atteint des valeurs de l'ordre de 12 au sein de la solution.

D'après ROSSET (1993), les méthodes électrochimiques mettent en évidence l'influence de la cinétique de la réduction de l'oxygène sur la formation du dépôt de carbonate de calcium qui est mesurée par l'intensité du courant d'électrolyse (chronoampérométrie) ou par l'impédance de l'interface électrode-dépôt de carbonate de calcium-électrolyte.

L'avancement de la précipitation est suivi par chronoampérométrie et/ou chronoélectrogravimétrie et enfin le tartre est évalué par l'impédancemétrie.

IV.1.1. Chronoampérométrie:

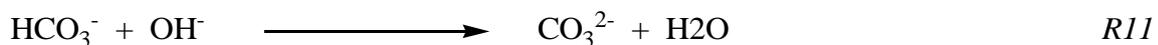
Cette méthode a été imaginée par LEDION et al. (1985), c'est la méthode la plus ancienne, elle a de nombreuses variantes. Elle est la base des autres méthodes électrochimiques (chronoélectrogravimétrie et l'impédancemétrie).

IV.1.1.1. Principe:

La chronoampérométrie consiste à précipiter de manière accélérée, du carbonate de calcium sur une électrode métallique en acier XC10 (diamètre 11,3 mm), immergée dans l'eau à analyser et portée à un potentiel de (-1 V/ECS) de la réduction de l'oxygène dissous (R8).

On doit éviter un potentiel trop négatif ou l'eau elle-même serait réduite car le dégagement d'hydrogène qui l'accompagne perturberait le dépôt de carbonate de calcium (les bulles d'hydrogène peuvent décoller les particules de CaCO₃ de l'électrode).

Le principe de la chronoampérométrie selon ROSSET (1993) est le suivant : on impose à une électrode métallique un potentiel tel que l'oxygène dissous soit réduit, ce qui génère des ions hydroxyde et ainsi, un gradient de pH entre la surface de l'électrode et le sein de la solution entraînant la formation de CO₃²⁻ selon la réaction (R11).



Le produit [Ca²⁺] [CO₃²⁻] augmente, la sursaturation est atteinte et il y a précipitation de CaCO₃ sur l'électrode. On obtient la réaction globale (R12) :



Le dépôt de carbonate de calcium est isolant et crée une surtension à la réduction de l'oxygène dissous et gêne sa réduction. On mesure l'intensité du courant en fonction du temps (Figure, 15).

En se plaçant à un potentiel négativement imposé, le carbonate de calcium se dépose à la surface de l'électrode et finit par la recouvrir complètement avec une couche de CaCO₃

adhérente et l'électrode devient isolante, le courant décroît au cours du temps. Lorsque l'électrode est complètement recouverte de CaCO_3 , seul un courant résiduel (I_R) très faible traverse le circuit. On peut dire qu'il y a eu passivation de l'électrode par le carbonate de calcium qui s'y est déposé. On caractérise l'eau étudiée par son temps d'entartrage t_E , défini par l'intersection de la tangente au point d'inflexion avec l'axe des abscisses. Plus le dépôt est compact et adhérent moins l'oxygène diffuse à travers ce film isolant et plus le courant résiduel est faible.

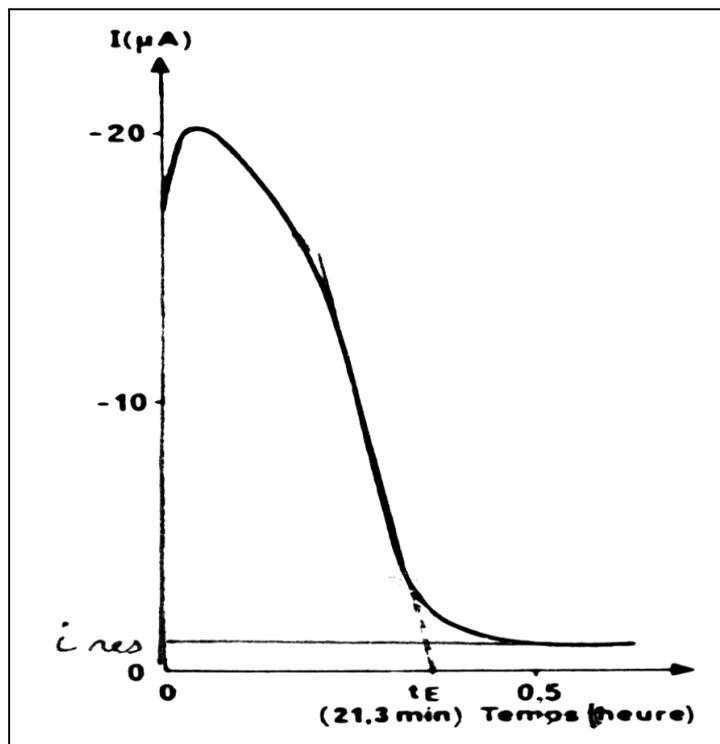


Figure 15: Allure d'une courbe chronoampérométrique obtenue avec une eau carboniquement pure. Potentiel imposé $-1V/ECS$. Electrode en platine d'aire 0.125 cm^2 . Température: 25°C (GABRIELLI et al. 1996).

IV.1.1.2. Dispositif expérimental utilisé:

Le temps d'entartrage t_E est une valeur qui caractérise le pouvoir entartrant et la qualité des eaux à analyser, il dépend des conditions opératoires et de la qualité de l'eau à analyser (eau brute ou eau traitée). Pour appliquer la chronoampérométrie le dispositif expérimental de la Figure (15) est utilisé.

IV.1.1.3. Interprétation d'une courbe chronoampérométrique:

La variation du courant en fonction du temps (courbe chronoampérométrique) a une allure décroissante traduisant le recouvrement et le blocage progressif de la surface active de l'électrode par le tartre. L'intensité diminue au fur et à mesure que le recouvrement de la surface se fait et la pente correspondante traduit la vitesse de la formation du dépôt et donne une idée comparative des vitesses d'entartrage.

D'après LEDION et al. (1985), on peut définir le temps d'entartrage t_E par l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe d'entartrage accéléré et l'axe du temps.

Ce temps d'entartrage est une estimation du temps nécessaire au recouvrement total de l'électrode par le carbonate de calcium qui est un isolant électrique. Il permet d'apprécier le pouvoir entartrant et l'efficacité d'un traitement antitartre de l'eau. Plus le temps d'entartrage est court, plus l'eau est entartrante. Le courant résiduel I_R (au delà du temps d'entartrage) est en relation avec la texture du dépôt. Plus le tartre est compact, plus il est isolant et plus le courant résiduel est faible.

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

L'indice d'entartrage est défini à partir de la courbe chronoampérométrique est donné par la relation :

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

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

LEDION et al. (1985) a proposé un critère de classification des eaux selon le domaine de variation de i .

Cet indice permet de classer les eaux de la manière suivante

- $100 < i < 1000$: L'eau est extrêmement entartrante.
- $15 < i < 100$: L'eau est très entartrante.
- $5 < i < 15$: L'eau est moyennement entartrante
- $0,5 < i < 5$: L'eau est peu entartrante.

Mais la valeur de i étant dépendante des conditions opératoires (nature de l'électrode, vitesse de rotation, mode de polissage, température, etc.) ainsi que de l'opérateur (l'électrode est polie manuellement), la valeur numérique de cet indice n'a pas de signification absolue.

En revanche, on peut utiliser cet indice d'entartrage pour comparer le pouvoir entartrant d'eaux testées dans des conditions opératoires identiques. CHOLET et LEDION (1988) donnent également une définition à l'indice d'efficacité I_E d'un traitement antitartre par la relation:

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

t_T = temps d'entartrage de l'eau traitée

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

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

-si $I_E = 0$ il est nul.

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

Toutefois, compte tenu de la reproductibilité des mesures, d'autres considérations ont été faites : Un indice d'efficacité, inférieur à 10% n'est pas significatif.

Les propositions suivantes ont été faites :

✚ $I_E > 10\%$ effet antitartre positif.

✚ $10\% < I_E < 10\%$ effet nul.

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

IV.1.2. Chronoélectrogravimétrie:

Aux Etats Unis, (KANAZAWA et GORDON, 1985) ont appliqué la chronoélectrogravimétrie en électrochimie. En plus, la technique chronoélectrogravimétrique a été développée et utilisée à l'entartrage par KHALIL et al. (1992). Cette technique résulte du couplage de la chronoampérométrie à potentiel contrôlé avec la mesure en continu de la masse du tartre déposée au moyen de la microbalance à quartz. Elle permet de suivre en fonction du temps la variation de la masse de carbonate de calcium déposée sur l'électrode de travail.

IV.1.2.1. Principe:

Cette technique est principalement basée sur l'utilisation d'une microbalance à quartz qui mesure des espèces relatives sur une surface en contact avec l'électrolyte et qui peut atteindre

une sensibilité de 10^{-9} gramme lors de la formation des dépôts de carbonate de calcium forcée par une application d'un potentiel négativement imposé.

D'après ROSSET (1993), l'électrode indicatrice est une lame de quartz recouverte d'or et insérée dans un oscillateur. La fréquence d'oscillation du quartz indicateur est comparée à celle d'un quartz de référence. La variation de la fréquence est proportionnelle à la variation de la masse de l'électrode. Celle-ci s'insère dans le circuit classique d'une cellule d'électrolyse à trois électrodes. Le carbonate de calcium se dépose et on mesure la masse du tartre de carbonate de calcium en fonction du temps. On peut accéder à des variations de masse extrêmement faibles, inférieures au $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Figure 16).

Selon TLILI (2002), la microbalance à quartz permet d'atteindre une sensibilité de 10^{-9} gramme lors de l'adsorption ou du dépôt d'espèces réactives sur une surface en contact avec un électrolyte. Le cristal, muni de ces deux électrodes d'excitation, est inséré dans un oscillateur électronique dont la fréquence va se caler près de la fréquence de résonance du cristal de quartz.

IV.1.2.2. Montage expérimental:

SAUERBREY (1959) a montré que pour des films très minces, la fréquence fondamentale est seulement influencée par la masse du film ajouté sur une des deux faces du quartz. Un accroissement Δm de masse, dû à la formation d'un dépôt, se traduit par une diminution ΔF de fréquence.

On a la relation suivante :

$$\Delta F = - \frac{2F^2}{\rho v} \Delta m$$

F : fréquence de vibration du quartz en absence du dépôt.

V : vitesse de l'onde traversant perpendiculairement la lame du quartz.

ρ : densité du quartz.

Cette relation n'est valable que lorsque les forces de cisaillement sont négligeables et pour des masses déposées faibles par rapport à la masse de la lame de quartz (SAUERBREY, 1959).

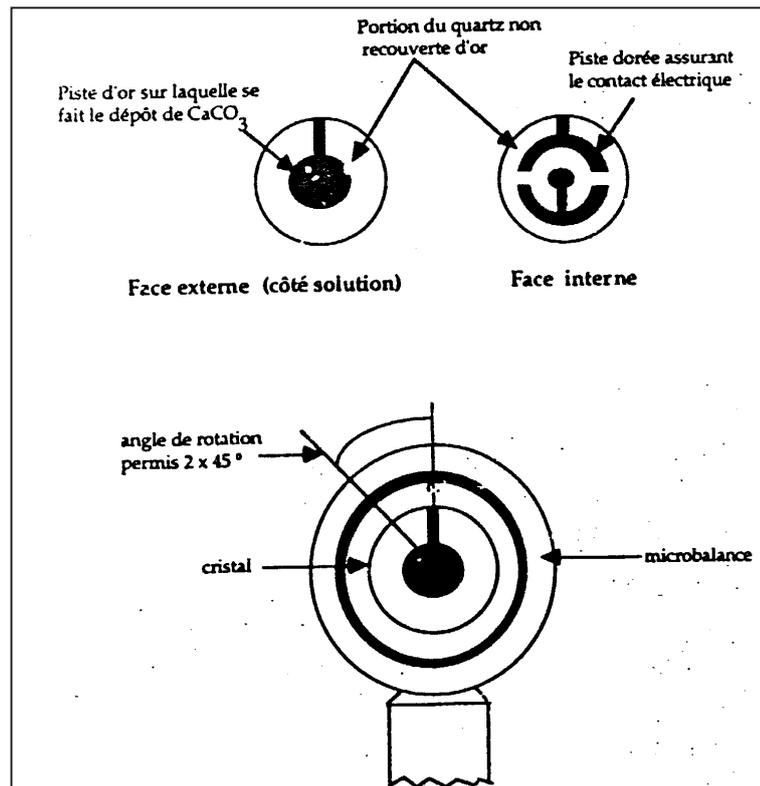


Figure 16: Schéma des deux faces du cristal de quartz et de son montage dans une microbalance (NGUYEN, 1996).

Cellule classique:

Selon TLILI (2002), la microbalance la plus utilisée est commerciale MAXTEK PM-700/MPS-700. L'électrode indicatrice (électrode de travail) est constituée par un disque de quartz de 2.5 cm de diamètre (soit 4.9 cm^2) recouvert sur sa face externe, c'est-à-dire celle en contact avec un oscillateur. L'oscillateur excite le quartz qui vibre à une fréquence de 5 MHz lorsqu'il n'est recouvert d'aucun dépôt. La microbalance à quartz s'intègre dans le circuit classique d'une cellule d'électrolyse à trois électrodes Figure (17) :

- une électrode de référence au calomel saturée,
- une électrode auxiliaire en platine,

-une électrode de travail constituée par le disque de quartz recouvert sur sa face externe d'une pellicule d'or.

La cellule comprend un volume de 500 ml d'eau, l'apport d'oxygène dissous à l'électrode est réalisé par convection par agitation à l'aide d'un barreau aimanté (vitesse de rotation : 500 tours.min⁻¹).

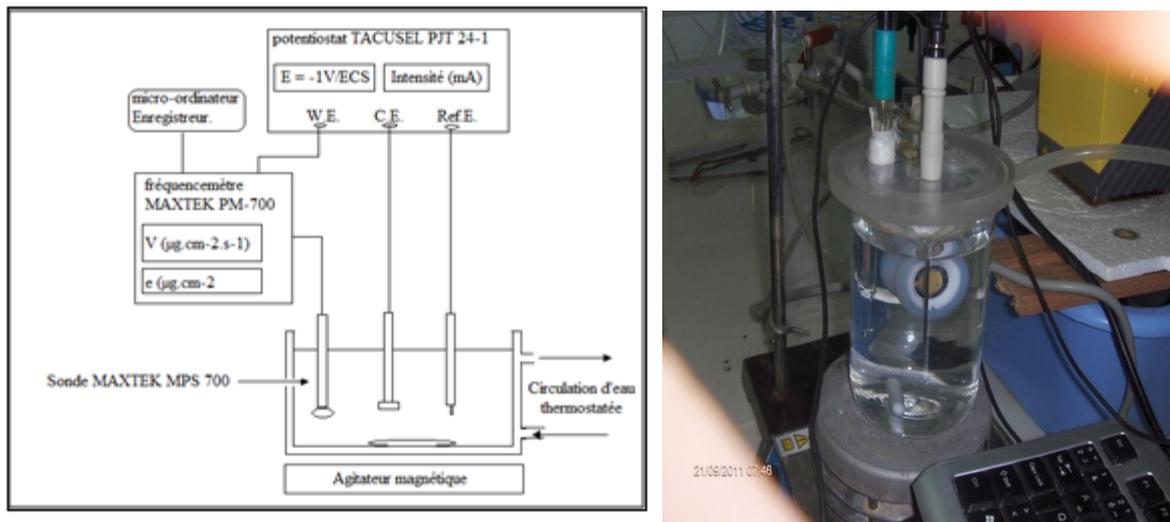


Figure 17 : Montage expérimental de la chronoélectrogravimétrie.

IV.1.2.3. Interprétation de la courbe chronoélectrogravimétrique:

Quand on impose un potentiel suffisamment réducteur à l'électrode de travail (-1V/ECS) le carbonate de calcium se dépose et on mesure la masse de CaCO₃ déposée sur la microbalance en quartz en fonction du temps. On peut accéder à des variations de masse extrêmement faibles en fonction du temps et on obtient une courbe chronoélectrogravimétrique type représentée par la Figure (18). Selon ROSSET et al. (1993), chaque courbe chronoélectrogravimétrique présente trois régions distinctes.

- ❖ Dans la région I : La masse de tartre croît très lentement, c'est l'étape de germination pendant laquelle les premiers cristaux de CaCO₃ apparaissent lentement.
- ❖ Dans la région II : La masse de tartre croît quasi linéairement avec le temps. Les germes créés durant l'étape de germination grossissent pendant que d'autres se forment sur la surface de l'électrode non encore recouverte de tartre.
- ❖ Dans la région III : La masse n'augmente que très lentement (ou pas du tout) ce qui donne l'allure d'un palier légèrement incliné (ou horizontale). Lorsque l'électrode est entièrement recouverte de CaCO₃ et que celui-ci est suffisamment compact pour s'opposer à la réduction de l'oxygène dissous, la production d'ions hydroxyde OH⁻

cesse et le dépôt ne croît plus. Si le tartre formé à la surface de l'électrode est poreux, la réduction de l'oxygène dissous, bien que très lente, peut se poursuivre et le dépôt de CaCO_3 continu à augmenter d'où un palier plus ou moins incliné.

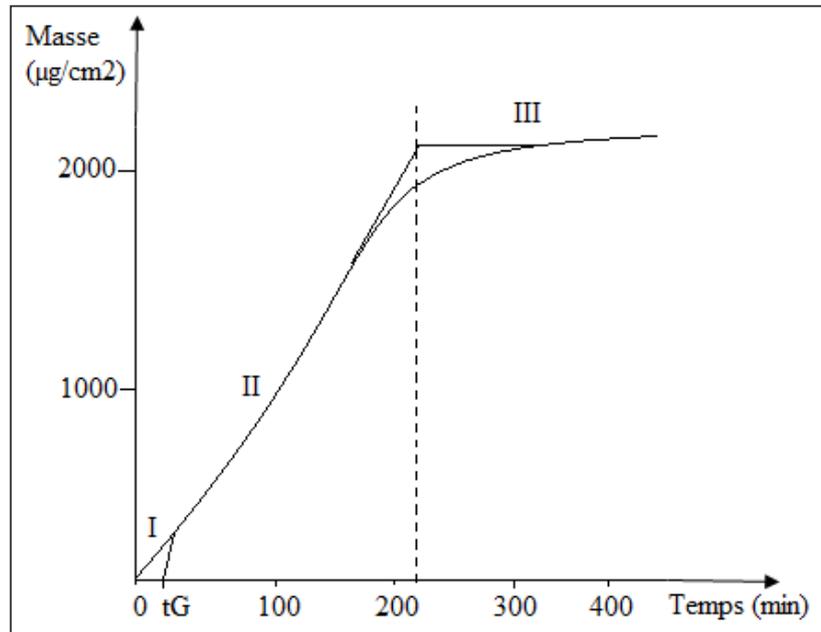


Figure 18 : Courbe chronoélectrogravimétrique type : Variation en fonction du temps de la masse de carbonate de calcium déposée sur l'électrode d'or (d'air 1.25 cm^2). Potentiel imposé à -1V/ECS .

Paramètres déduits de l'analyse d'une courbe CEG:

A partir d'une courbe chronoélectrogravimétrique, on peut déterminer :

- ✓ Le temps de germination « t_G » : C'est le point d'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses.
- ✓ La vitesse de germination « V_E » : c'est la pente de la partie linéaire.
- ✓ Le temps d'entartrage « t_E » : c'est l'abscisse du point d'intersection de la partie linéaire avec le palier.

IV.1.3. L'impédancemétrie:

Selon ROSSET et al. (1996), l'interface métal – électrolyte est un système complexe, en évolution permanente, siège de nombreux phénomènes. Un processus électrochimique global peut se décomposer en plusieurs réactions ou étapes telles que :

- transfert de charges aux interfaces,
- transport de matière en solution,
- adsorption

- formation ou dissolution des dépôts
- dégagement gazeux,...

D'après KETRANE (2010), les méthodes électrochimiques stationnaires permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la réaction globale du processus. La simultanéité des phénomènes de l'interface métal/électrolyte rend plus complexe l'étude d'un processus électrochimique (cas de la déposition du tartre) par les méthodes stationnaires qui s'avèrent insuffisantes. Il faut alors recourir aux méthodes électrochimiques dites transitoires ou non stationnaires. Ces méthodes mettent en jeu un large domaine de fréquences, révélant la présence éventuelle de processus ayant des constantes de temps différentes. L'objectif de ces mesures est de modéliser le processus global se produisant à l'interface par un enchaînement de phénomènes élémentaires :

- généralement, le transport de masse est le plus lent et apparaît dans le domaine des basses fréquences (autour de quelques Hertz)
- les transferts de charges sont plus rapides et apparaissent dans le domaine des plus hautes fréquences (supérieures à quelques dizaines de Hertz).

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée par plusieurs auteurs (KHALIL et al. (1993), DESLOUIS et al. (1997), GABRIELLI et al. (1997), BARCHICHE et al. (2003), DESLOUIS et al. (1998) et DESLOUIS et al. (2000)) afin de contrôler la déposition et l'adhérence du tartre de carbonate de calcium par voie électrochimique. C'est une technique électrochimique transitoire ou non stationnaire permettant d'avoir un état instantané de l'interface métal-électrolyte. Elle a été appliquée depuis peu de temps, à l'étude du phénomène d'entartrage car elle permet d'évaluer le caractère adhérent et la compacité d'un dépôt de tartre sur une électrode métallique (KHALIL et al. (1993), DESLOUIS et al. (1997)).

Cette technique consiste à mesurer la réponse en courant d'un système électrochimique face à une perturbation du potentiel par un signal sinusoïdal de faible amplitude autour d'une valeur stationnaire de polarisation (mode potentiostatique). La réponse en courant est également sinusoïdal superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle Φ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (mode galvanostatique).

C'est une technique qui met en jeu un large domaine de fréquences, et qui permet de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leurs constantes de temps. Les phénomènes rapides seront sollicités par les hautes fréquences (cas de transfert de charges) et les phénomènes lents apparaîtront avec les basses fréquences (cas du transport de matière).

IV.1. 3.1. Principe:

Le principe de base de l'impédancemétrie repose selon WALHA (1999) sur l'application d'une perturbation du potentiel de polarisation d'amplitude suffisamment faible pour pouvoir considérer que le système électrochimique est linéaire du point de vue expérimental et aussi de la modélisation. Une variation sinusoïdale de faible amplitude est appliquée autour d'une valeur stationnaire X :

$$X(t) = X + \Delta X(t)$$

Avec

$$\Delta X(t) = |\Delta X| \sin(\omega t)$$

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

Dans le cas de cette perturbation pour le potentiel ($X = E$), la réponse en courant I sera sinusoïdale avec un déphasage Φ tel que :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t + \Phi)$$

L'impédance électrochimique est définie par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(t)}{\Delta I(t)} = \frac{\Delta E}{\Delta I} \times \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)}$$

Qui s'écrit encore : $Z(\omega) = |Z(\omega)| \times \exp(j\Phi)$

Où $|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance électrochimique et Φ l'argument, c'est-à-dire la différence de phase entre $\Delta E(t)$ et la réponse en courant $\Delta I(t)$.

$Z(\omega)$ est un nombre complexe, il s'écrit aussi sous la forme :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \times \cos(\Phi) + j|Z(\omega)| \times \sin(\Phi) = Z_r(\omega) + jZ_i(\omega).$$

La représentation de l'impédance en fonction de la fréquence peut être représentée dans deux types de diagrammes :

- dans le plan de Bode en traçant $\log(|Z|) = f_1(\log f)$ où $\Phi = f_2(\log f)$.

- dans le plan de Nyquist (plan complexe) où on représente les points de coordonnées $Z_r(f)$ et $Z_i(f)$ en fonction de la fréquence. C'est la représentation de Nyquist.

L'interface électrode-dépôt de carbonate de calcium-électrolyte peut être modélisée selon le circuit électrique schématisé par la Figure (19) :

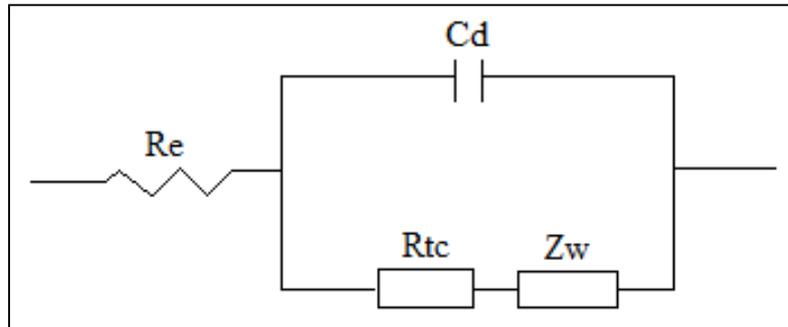


Figure 19 : Circuit électrique de l'interface.

- Avec :
- R_e : la résistance de l'électrolyte ;
 - C_d : la capacité de double couche ;
 - R_{tc} : la résistance de transfert de charges ;
 - Z_w : la résistance de diffusion ou impédance de Warburg.

L'impédance du circuit équivalent précédent s'écrit :

$$Z = R_e + \frac{R_{tc} + Z_w}{1 + j\omega C_d \times (R_{tc} + Z_w)}$$

Le diagramme d'impédance théorique, dans le plan de Nyquist, de l'équation précédente est représenté par la Figure (20) :

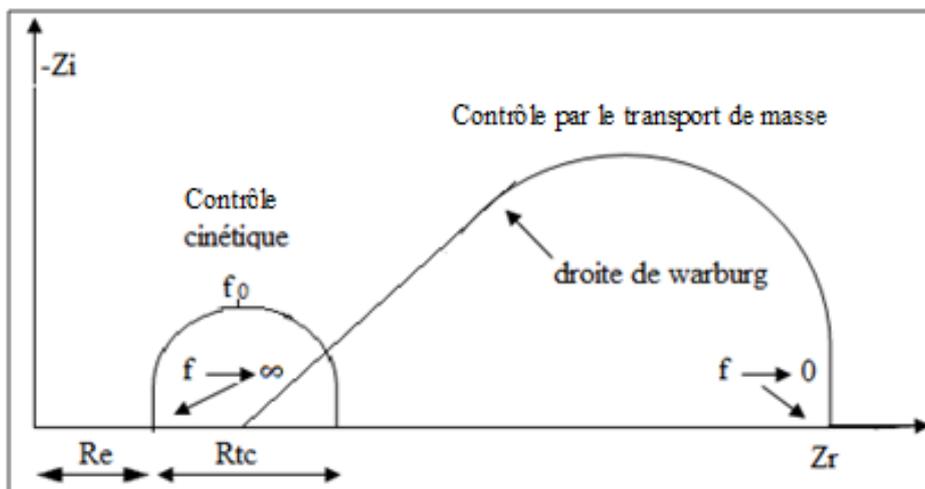


Figure 20 : Diagramme théorique d'impédance.

Selon LIN (1991), le diagramme d'impédance permet de distinguer successivement:

a)- le contrôle par le transfert de charges, par un demi-cercle aux fréquences élevées, (on dit que le système est sous contrôle cinétique)

b)- Le contrôle par diffusion, caractérisé par une pente d'un angle de 45° , appelée droite de Warburg, puis un retour vers l'axe des réels dû à l'épaisseur finie de la couche de diffusion.

Quelques paramètres électrochimiques importants peuvent être tirés du diagramme d'impédance :

-la limite basse fréquence du diagramme donne accès à la résistance de polarisation.

-la limite haute fréquence du diagramme donne accès à la valeur de R_e .

-l'intersection du prolongement du premier cercle avec l'axe des réels permet de déterminer la résistance de transfert de charges R_{tc} , autrement dit, la résistance de transfert électrochimique à travers l'interface électrode-solution.

-la capacité de double couche C_d peut être obtenue sachant que R_{tc} et f_0 sont liés par la relation:

$$2\pi f_0 R_{tc} C_d = 1$$

dans laquelle f_0 est la fréquence au sommet du premier cercle.

KHALIL (1994) a montré le sens physique des paramètres R_{tc} et $(C_d - R_{tc})$ qui caractérisent la cinétique de réduction de l'oxygène dissous dans l'eau à travers les pores de carbonate de calcium.

Plus le dépôt de carbonate de calcium est isolant, plus la diffusion de l'oxygène est difficile et plus R_{tc} est élevée. Par contre, C_d traduit le taux de recouvrement de la surface de l'électrode de travail par le carbonate de calcium.

R_{tc} et C_d sont des paramètres qu'on peut avoir d'un diagramme d'impédance pour caractériser l'adhérence et la compacité du dépôt à l'électrode.

Selon KHALIL et al. (1993), le diamètre du demi-cercle qui représente la résistance haute fréquence R_{hf} croît lorsque la dureté de l'eau augmente. Cette résistance R_{hf} peut être assimilée à une résistance de transfert de charges quand le taux de recouvrement de la surface de l'électrode par le carbonate de calcium est faible.

IV.1.3.2. Dispositif expérimental:

Les mesures d'impédance sont effectuées à un potentiel correspondant à la réduction de l'oxygène dissous sur un substrat de platine (-1V/ECS) avec une amplitude de perturbation de

20 mV sur un intervalle de fréquences compris entre 100 KHz à 100 mHz, à raison de 10 points par décade. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés sur un système Gamry, PC14/750 Potentiostat-Galvanostat/ZRA. Le montage utilisé comprend une cellule électrochimique à trois électrodes, avec une électrode de référence au calomel saturé au KCl (ECS), une électrode en platine et une électrode de travail en platine sous forme d'aiguille et d'une surface bien déterminée (0.2 cm²).

Afin de caractériser le recouvrement de la surface des échantillons, des mesures d'impédance électrochimiques sont réalisées au cours de la formation des dépôts représentés des courbes et effectuées à des fréquences comprises entre 0.1Hz et 10KHz.

Une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer l'amplitude ΔE de la perturbation à appliquer. Le choix de ΔE doit obéir à certaines conditions à savoir :

- ΔE choisie est la valeur maximale donnant une réponse similaire, pour une fréquence donnée, par rapport aux réponses enregistrées pour des ΔE plus faibles.
- elle doit présenter un compromis entre toutes les fréquences étudiées.

IV.1.3.3. Interprétation de la courbe d'impédancemétrie:

Selon ROSSET (1993), KHALIL et al. (1993), ROSSET et al. (1996), DESLOUIS et al. (1997), GABRIELLI et al. (1997), la méthode d'étude des réactions électrochimiques consiste à appliquer à la cellule un signal alternatif de faible amplitude et à étudier la façon dont le système y répond à l'état stationnaire. L'intensité qui en résulte, également alternative, est déphasée par rapport à la tension appliquée et on sait, au moyen d'un montage adéquat, mesurer l'impédance du système électrochimique. Celle-ci est commodément représentée dans un plan au moyen de la notation complexe adoptée pour les vecteurs tournants. L'axe des abscisses est l'axe des réels, l'axe des ordonnées est l'axe imaginaire. On qualifie les deux composantes de l'impédance de « réelle » Z_{Re} et d'« imaginaire » Z_{im} (mais toutes deux ont une existence physique). L'impédance complexe est mesurée en fonction de la fréquence. A basse fréquence, la courbe représentative de $Z_{im} = f(Z_{Re})$ est une droite de pente unité qui est associée au contrôle du processus d'électrode par la diffusion. Aux très hautes fréquences, la courbe représentative de Z_{im} en fonction de Z_{Re} est un cercle centré sur le point ($Z_{Re} = R_{\Omega} + R_{hf}/2$; $Z_{im} = 0$), (R_{Ω} étant la résistance de la solution et R_{hf} la résistance haute fréquence associée au processus de transfert de charges).

Lorsque la fréquence varie, la courbe obtenue dite diagramme d'impédance (sur laquelle on porte la valeur de la fréquence qui diminue de gauche à droite) combine les caractéristiques

des deux cas limites précédents (fréquence nulle et fréquence infinie). En extrapolant la partie semi-circulaire du diagramme, on peut accéder à la résistance haute fréquence R_{hf} (HUI et LEDION (2002)).

La mesure d'impédance permet d'apprécier globalement, dans le cas d'une interface métal-dépôt de carbonate de calcium-électrolyte, l'importance, l'adhérence et la compacité du dépôt de carbonate de calcium formé à une électrode de platine par électrolyse à potentiel contrôlé de l'oxygène dissous. La Figure (21) représente les diagrammes d'impédance des dépôts de carbonate de calcium obtenus avec de l'eau de Paris à laquelle on a ajouté des quantités croissantes d'ATMP. Un contrôle par transfert de masse n'est observé que dans le cas de l'eau brute. Dès l'addition de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ d'ATMP, la branche diffusionnelle disparaît et il ne subsiste que la boucle semi-circulaire dont le diamètre représente la résistance haute fréquence R_{hf} et qui diminue régulièrement avec la concentration en ATMP Figure (22).

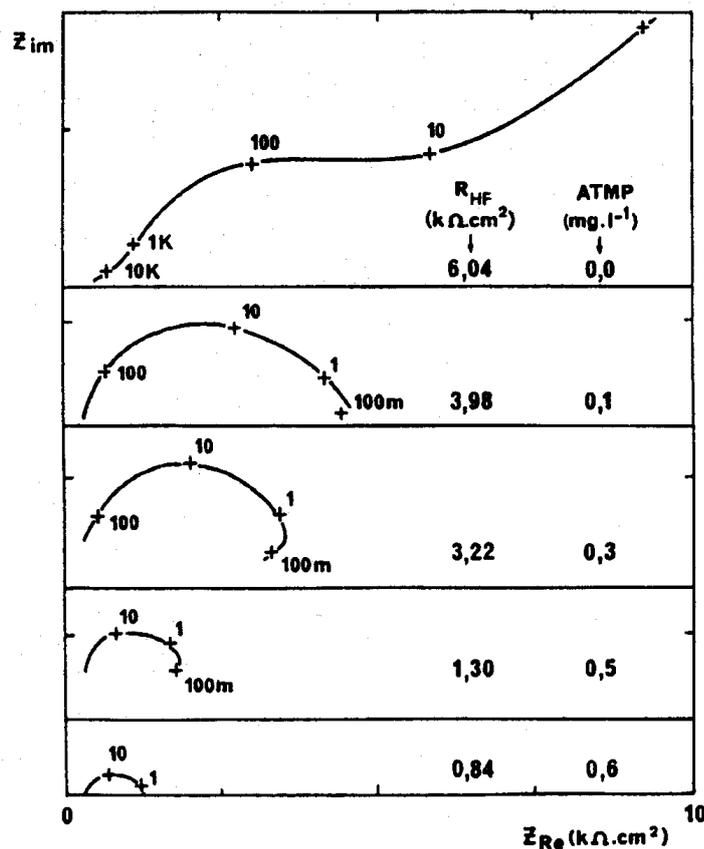


Figure 21: Diagramme d'impédance de dépôts de CaCO_3 obtenus à partir d'eau de Paris brute et additionnée d'ATMP en concentrations croissantes jusqu'à $0,6 \text{ mg/L}$ (ROSSET, 1993).

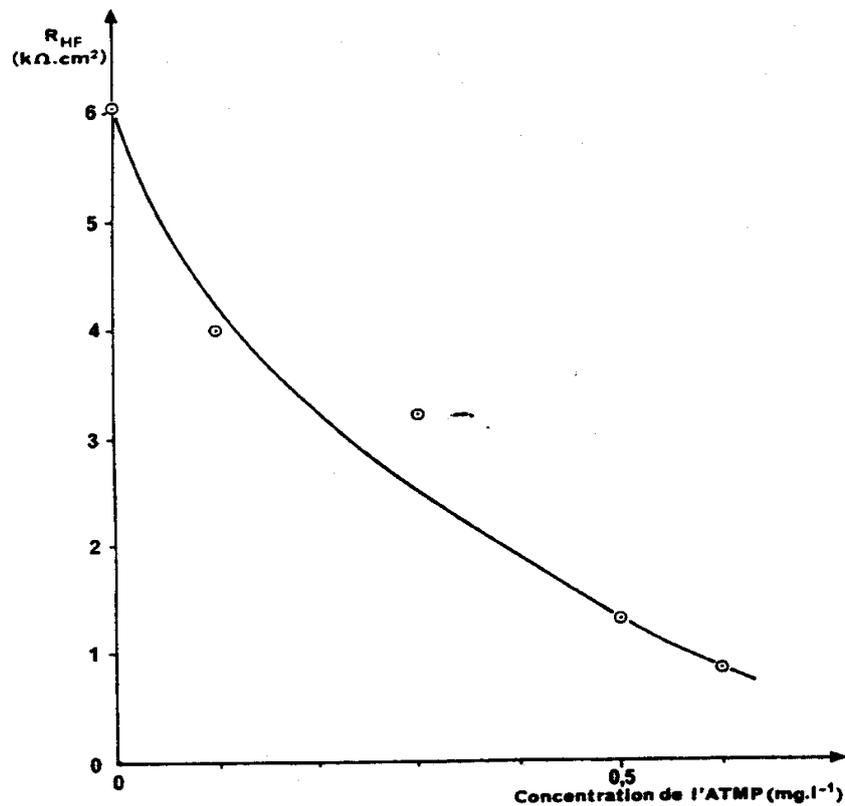


Figure 22: Variation de la résistance haute fréquence R_{hf} mesurée sur les diagrammes d'impédance de la Figure (21) (ROSSET, 1993).

IV.2. Techniques non électrochimiques:

Les méthodes d'étude du pouvoir entartrant non électrochimiques ont été utilisées dans de nombreux travaux dans le but d'étudier l'influence de certains paramètres sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium et la nature de la phase précipitée KAROUI (2010). Ces paramètres peuvent être:

- physiques: la température et la pression.
- chimiques: sels étrangers au système calco-carbonique, inhibiteurs d'entartrage, force ionique.

Selon KAROUI (2010), les techniques non électrochimiques consistent à provoquer de la précipitation du carbonate de calcium par le dégazage du CO_2 dissous dans la solution. L'avantage des techniques de précipitation par dégazage est qu'elles nous permettent à la fois de suivre séparément les étapes de germination et de croissance du carbonate de calcium et d'étudier l'influence de différents types d'ions sur la précipitation d'un point de vue thermodynamique et cinétique. De plus, la précipitation au moyen de ces techniques est très

proche du phénomène d'entartrage naturel où la cristallisation est obtenue suite au dégazage à l'air atmosphérique.

IV.2.1. Test de potentialité à l'entartrage:

Cette méthode a été élaborée au laboratoire de chimie des Eaux de Besançon (PERNOT et al. (1996), FERREUX et al. (1994), FERREUX (1992), HUI et LEDION (2002)).

Ce test est basé sur l'évaluation du nombre de cristaux de carbonate de calcium, N, présents dans les échantillons d'eau sursaturée (EUVRARD et al. 1997). Comme le montre la Figure (23), après concentration dans un évaporateur rotatif sous vide avec une pression de 20 mbar, de l'eau est recueillie dans un récipient en verre fermé et placé dans un four à une température de 20 ° C pendant une période de 24 h. Le précipité obtenu est ensuite filtré et séché (SEMINERAS, 2009). Les cristaux sont montés entre lame et lamelle. Deux différents types d'analyses sont effectués consécutivement:

-une analyse chimique pour déterminer la masse de CaCO₃ précipitée;
-une analyse d'images de ces cristaux qui permet de déterminer leurs caractéristiques morphométriques:

- taille moyenne (diamètre moyen).
- facteurs de forme et d'allongement.

Parallèlement la teneur en calcium est mesurée dans l'eau avant concentration et dans l'eau filtrée. Ceci nous permet de connaître le taux de précipitation du carbonate de calcium M%.

$$M\% = \frac{[Ca_i^{2+}] - [Ca_f^{2+}]}{[Ca_i^{2+}]} \times 100$$

Avec:

[Ca²⁺_i]: concentration initiale en calcium avant passage à l'évaporateur rotatif.

[Ca²⁺_f]: concentration finale en calcium après filtration.

Comme la masse précipitée de CaCO₃ et la taille moyenne des particules sont connues, il est possible de calculer le nombre de cristaux précipités N par mg de carbonate de calcium:

$$N = \frac{M\%}{4/3\pi r^3 dQ_a}$$

N : nombre de cristaux présents par mole de Ca²⁺

M : masse précipitée (g)

Q_a : moles de Ca^{2+} contenues dans l'échantillon avant concentration

r : rayon moyen des particules (cm)

d : masse volumique de la variété cristalline présente dans l'échantillon (dans notre cas celle de la calcite est égale à 2.71 g/cm^3).

Lors de la mise au point de ce test, il a été montré que plus le nombre N est grand plus le pouvoir entartrant de l'eau est faible.

Lorsque les échantillons d'eau traitée et non traitée sont comparés, le test indique si le dispositif a entraîné une modification des cristaux de CaCO_3 ou non. Quantitativement, l'effet du dispositif est déterminé comme suit: sachant que N_t est le nombre de cristaux présents dans un échantillon d'eau traitée et N_n est le nombre de cristaux présents dans un échantillon d'eau non traitée. Le dispositif a un effet positif si elle augmente la formation de cristaux dans le liquide, c'est à dire si N_t est plus grand que N_n (HUI et LEDION, 2002).

L'effet antitartre ($E\%$) peut être déterminé par ce test en comparant le nombre N_t et N_n de cristaux formés dans des eaux traitées et non traitées.

$$E\% = \frac{N_t - N_n}{N_n} \times 100$$

Si $E > 0$: l'effet du traitement est positif.

Si $E = 0$: l'effet du traitement est nul.

Si $E < 0$: l'effet du traitement est négatif.

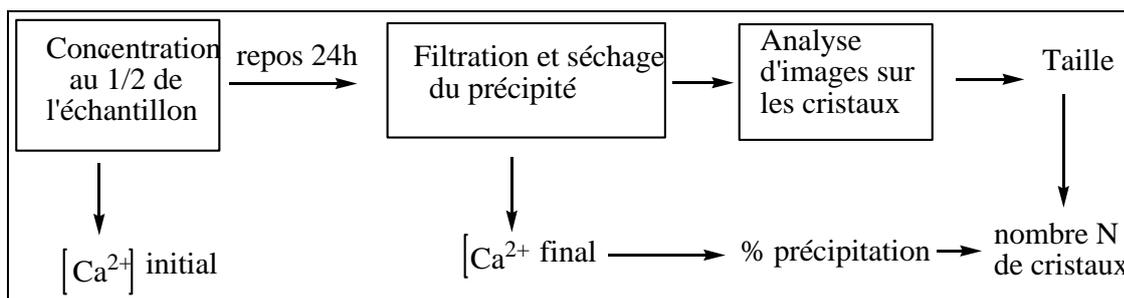


Figure 23: Test de potentialité à l'entartrage.

IV.2.2. Essais d'entartrage sur polyéthylène:

Selon LEDION et al. (2002), Contrairement à la méthode LCGE qui est basée sur le dégazage du CO_2 par l'air, la méthode d'entartrage sur polyéthylène est quand à elle basée sur l'expulsion du CO_2 par agitation).

LEDION et al. (1993), ont proposé une méthode gravimétrique appelée « essai d'entartrage sur polyéthylène ». Cette méthode repose sur le principe de piégeage électrostatique de germes de carbonate de calcium sur la paroi d'un tube isolant en polyéthylène. Celle-ci est immergée dans un bécher en acier inoxydable contenant l'eau à tester qui est dégazée par agitation magnétique. Les échantillons sont retirés, séchés et stabilisés dans une enceinte close. Le gain de masse de l'échantillon dû au dépôt de CaCO_3 est déterminé par différence avec la masse initiale de l'échantillon.

D'après MATHIEU et THOMAS (1994), pour qu'il y'ait fixation par attraction électrostatique, il est nécessaire que la surface du polymère et que le germe en suspension dans l'eau soient de charges opposées. Tout polymère en contact avec de l'eau en mouvement aura tendance à se charger négativement. De plus LEGRAND et POIRIER (1979), ont montré expérimentalement que la charge d'une particule colloïdale de CaCO_3 dans une eau calcifiante était positive. Cette méthode d'après ABOUALI et al. (1996) permet de comparer le pouvoir entartrant d'eaux différentes. Ainsi, on l'utilise toujours en même temps pour les eaux qu'on veut tester.

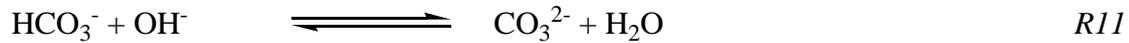
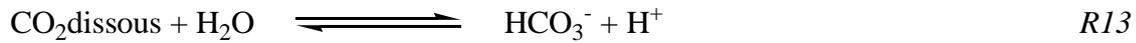
IV.2.3. Précipitation contrôlée rapide (PCR):

La méthode de PCR a été proposée par LEDION et al. (1997) et progressivement améliorée par HUI et LEDION (2002) afin de caractériser précisément le pouvoir entartrant de l'eau. Cette technique consiste d'amener le degré de sursaturation compris entre 20 et 30 pour favoriser le dégazage du CO_2 de l'eau d'essai par une agitation modérée en utilisant un agitateur magnétique. De cette façon, grâce à une sursaturation de 20 à 30 Ks, on peut lancer le phénomène de germination-croissance du carbonate de calcium CaCO_3 d'une manière semblable d'un phénomène de précipitation normal que l'on rencontre lors d'un entartrage sur surfaces métalliques ou sur surfaces en matière plastique.

Les essais PCR permettent de suivre la cinétique du processus de germination-croissance du carbonate de calcium dans une eau déterminée. Il permet de comparer le pouvoir entartrant ainsi que les étapes de précipitation d'eaux de différentes origines par la mesure du pH et de la résistivité en fonction du temps.

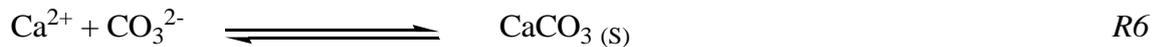
Selon GHIZELLAOUI et al. (2004), le principe du PCR a été basé sur les trois étapes suivantes :

- la première étape :



Cette étape est principalement le dégazage du CO_2 dissous, l'équilibre de la réaction R1 est décalé vers la gauche, la concentration du OH^- augmente ainsi que les valeurs du pH. Dans un phénomène normal de la précipitation, la germination et la croissance du carbonate de calcium sont lancées quand le coefficient de sursaturation commence à augmenter.

- la deuxième étape :



Dans cette étape, l'anhydride carbonique dissous dans l'eau est devenu de moins en moins. La nucléation adhérente commence à adsorber et former de grandes particules, c'est la croissance des germes du carbonate de calcium qui commence à se produire dans la solution. La concentration de H^+ augmente et les valeurs du pH diminuent.

- la troisième étape :

Dans la troisième étape, la vitesse de la dissolution de l'anhydride carbonique est maintenue à l'équilibre dynamique et la précipitation du carbonate de calcium s'arrête et les valeurs du pH sont stables. Le pouvoir entartrant de l'eau se caractérise en mesurant le pH et la résistivité en fonction du temps. La mesure de résistivité est un complément nécessaire pour la mesure de pH Figure (24).

IV.2.3.1. Evaluation de l'efficacité d'un traitement:

L'efficacité d'un traitement antitartre selon LEDION et al. (1997), se traduit par un retard à la précipitation. Après une période de croissance due au dégazage du CO_2 , le pH diminue lorsque la précipitation s'amorce. La baisse ultérieure du pH ne permet pas de suivre de

manière précise la phase de croissance. C'est pourquoi la mesure de la résistivité prend le relais Figure (24).

Comme l'efficacité d'un traitement doit intégrer tout le phénomène de germination-croissance, on détermine alors pour un temps identique, le rapport entre l'aire comprise entre les deux courbes de résistivité (non traitée-traitée) et l'aire correspondant à la variation de la résistivité de l'eau non traitée.

L'efficacité est alors définie comme suit:

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

ρ_0 : résistivité initiale

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

ρ_T : résistivité de l'eau traitée

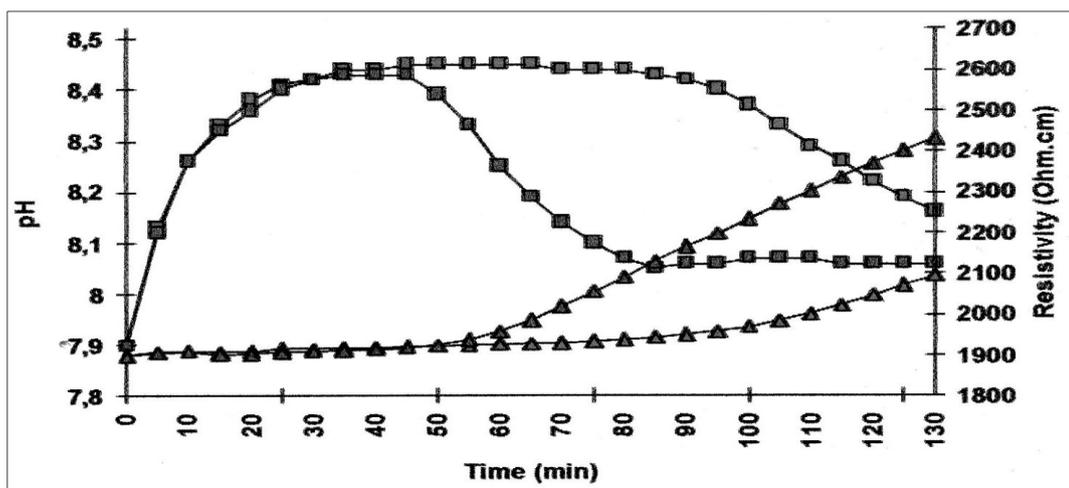


Figure 24: Exemple de courbe PCR (pH et résistivité en fonction du temps)

(LEDION et al. 1997).

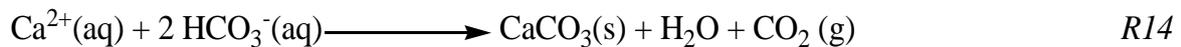
IV.2.4. Technique de dégazage:

Cette technique a été proposée par ROQUES (1964). Elle a été développée par ROQUES, (1990), puis elle a fait l'objet de divers compléments portant sur l'adjonction de techniques d'analyse récentes (DEDIEU et al. (1994) et HORT et al. (1995)). La méthode de dégazage est abrégée par le nom du laboratoire qui a développé le montage de cette méthode LCGE (laboratoire de Chimie de Génie de l'Environnement).

L'avantage de la technique de précipitation par dégazage est qu'elle nous permet à la fois de suivre séparément les étapes de germination et de croissance du carbonate de calcium et d'étudier l'influence de différents types d'ions ou d'espèces inhibitrices sur la précipitation. De plus, la précipitation au moyen de cette technique est très proche du phénomène d'entartrage naturel où la cristallisation est obtenue suite au dégazage à l'air atmosphérique (TLILI, 2002 et KETRANE, 2010).

IV.2.4.1. Principe:

La technique de dégazage est destinée à l'étude des mécanismes de la précipitation du CaCO_3 . D'après KAROUI (2010), la procédure est décomposée en deux étapes : dans un premier temps, une quantité connue de CaCO_3 est dissoute par barbotage du CO_2 pur. La solution ainsi obtenue est agressive si on se réfère à l'équilibre calco-carbonique par rapport à la calcite. Dans un deuxième temps, le bullage de CO_2 est remplacé par un mélange gazeux à faible pression en CO_2 . Le dégazage du CO_2 permet de déplacer l'équilibre calco-carbonique dans le sens de formation du CaCO_3 selon la réaction R14:



Par ailleurs, l'ensemble des manipulations s'effectue sous atmosphère gazeuse de composition connue de façon à contrôler parfaitement les variations de concentration en CO_2 dissous qui constitue le principal moteur d'une évolution du système conduisant à l'entartrage.

IV.2.4.2. Montage expérimental:

La cellule de travail Figure (25) contenant 500 mL de solution est plongée dans un bain thermostaté. Cette cellule est munie à sa partie basse d'une arrivée de gaz au niveau d'un fond perforé qui assure sa dispersion uniforme dans toute la masse du liquide. Le débit de gaz est fixé à $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. En haut, elle est munie d'un couvercle percé pour permettre le passage de différents capteurs: une électrode de pH et une sonde de température ainsi que les prélèvements lors du dosage volumétrique du TAC ou TCa.

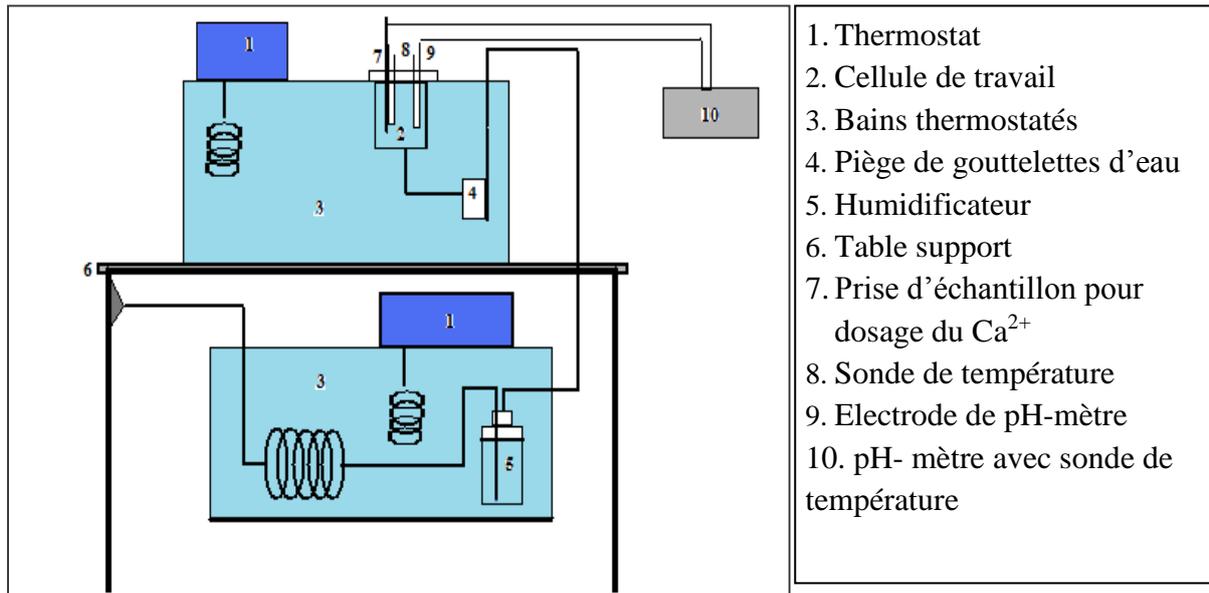


Figure 25 : Schéma du montage de la méthode du dégazage contrôlé.

Le réglage des bains est assuré de manière à avoir une température de 30°C au niveau de la cellule tout le long de l'essai.

IV.2.4.3. Déroulement d'un essai:

Le déroulement de l'expérience selon TLILI (2002), peut être représenté sur la Figure (26) dans le plan d'équilibre $\{P_{\text{CO}_2}, \text{Tca}\}$. Sur ce graphe, la concentration en calcium est exprimée en titre calcique (degré français) et notée TCa. La courbe d'équilibre par rapport à la calcite partage le plan en deux zones :

- domaine de sursaturation en dessous,
- domaine de sous-saturation au dessus.

Au cours d'un essai, le phénomène d'entartage passe par trois étapes et le point figuratif passe par trois zones. La zone de sous saturation M_0 , l'équilibre M_r et la sur saturation M_c .

- Initialement, on se place dans la zone de sous saturation en choisissant un système d'un point représentatif M_0 (un titre calcique initial Tca_0 et un gaz de travail de $P_{\text{CO}_2} = P_1$) (TLILI, 2002). Ceci est élaboré par barbotage du CO_2 pur dans la solution avant le début de l'expérience ce qui assure l'agitation pendant sa mise en température et prévient toute germination prématurée.
- Dans le point M_r la précipitation déclenche; avant que le dégazage ne soit complet.
- Après le dégazage du CO_2 et remise en équilibre de la solution, le gaz atteint $P_{\text{CO}_2} = P_2$ et on se place au point figuratif M_c du système situé dans la zone de sursaturation.

D'après TLILI (2002), un titre calcique initial TCa_0 et un gaz de travail de $P_{CO_2} = P_1$ sont choisis de telle façon que le point représentatif du système soit initialement en M_0 dans la zone de sous-saturation. Le plus simple est de faire barboter du CO_2 pur avant le début de l'expérience ce qui assure l'agitation pendant sa mise en température et prévient toute germination prématurée. En outre, en mesurant le pH d'équilibre, le bon calage des mesures de pH peut être vérifié. Le deuxième gaz de $P_{CO_2} = P_2$ est choisi de telle façon qu'après dégazage et remise en équilibre de la solution vis-à-vis du deuxième gaz le point figuratif du système, M_c , soit situé dans la zone de sursaturation. Expérimentalement, la précipitation déclenche en M_r avant que le dégazage ne soit complet. Après l'étape de germination, la vitesse de formation de CO_2 suite à la réaction de précipitation R14 excède celle de dégazage ce qui explique l'augmentation de la P_{CO_2} en solution sur la courbe expérimentale de la Figure (26).

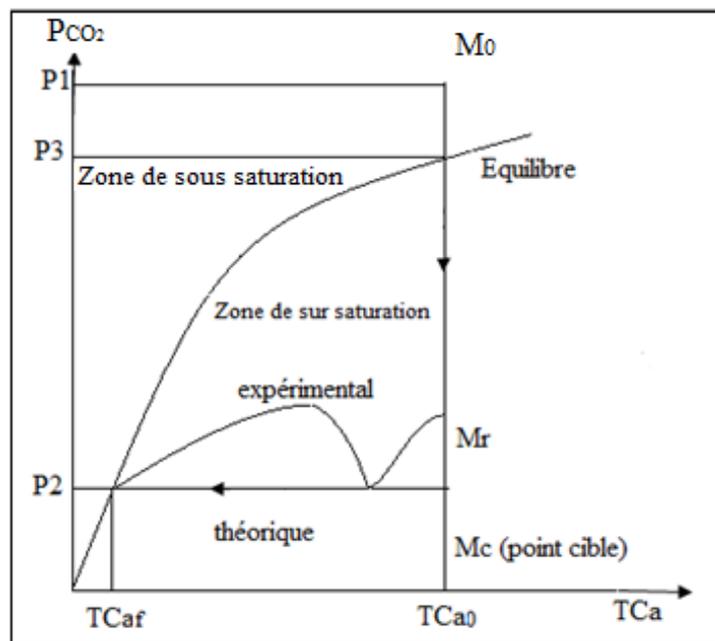


Figure 26 : Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai.

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

$$\beta = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] / \pi = \frac{\text{Produit ionique}}{\text{Produit de solubilité}}$$

β varie à partir de valeurs faibles (< 1), en choisissant un point cible dans la zone de sous-saturation, jusqu'à des valeurs beaucoup plus importantes quand le point cible passe en dessous de la courbe d'équilibre. Au moment choisi comme origine des temps, on commute

les circuits pour passer du gaz P_1 au gaz P_2 et les différentes variables : pH et concentration en calcium sont enregistrés en fonction du temps.

V. Les procédés antitartre:

L'entartrage est responsable de surcoûts (énergie, produits lessiviels, détartrants) et de dégradations importantes au niveau des cumulus, chaudières et robinetteries. C'est un phénomène gênant lorsque les cristaux formés adhèrent aux parois des installations métalliques ou non. Cette précipitation est due à l'importante dureté qui existe dans une eau. Cette dernière s'exprime en dureté désignée par le TH (titre hydrotimétrique) et exprimée en degré Français ($^{\circ}F$) sur l'analyse d'eau. Si le TH est inférieur à $15^{\circ}F$ l'eau est douce et à tendance naturelle corrosive. De 15 à $25^{\circ}F$ l'eau est réputée peu dure et ne nécessite aucun traitement. Un traitement anti tartre doit être envisagé à partir de $25^{\circ}F$ (Figure, 27).

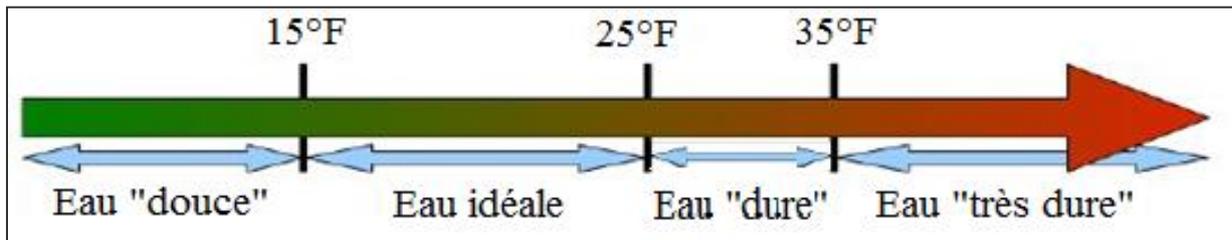


Figure 27: Echelle de la dureté d'une eau

On peut trouver des méthodes de prévention en agissant sur les causes en éliminant les ions à partir desquels se forme le tartre : ce sont les traitements externes qui s'appliquent en deux méthodes :

- soit on élimine le calcium et le magnésium de l'eau, c'est la méthode chimique dite de l'adoucisseur,
- soit on agit sur les ions calcium et magnésium pour empêcher leur transformation en carbonate ou tartre et supprimer l'incrustation, c'est la méthode physique (découverte par FARADAY) dite de l'antitartre qui agit par voie magnétique.

Soit en agissant sur les conséquences, si l'on considère que la formation des cristaux de tartre est inévitable : ce sont les traitements internes (ROSSET, 1992).

V.1. Les procédés chimiques antitartre:

Selon DUVIER (2006), deux types de procédés chimiques antitartre peuvent être envisagés:

- procédés soustractifs : élimination d'un ou des ions responsables de la formation du dépôt de carbonate de calcium

-procédés additifs : c'est le traitement chimique par addition des inhibiteurs de tartre qui font reculer le produit de solubilité du carbonate de calcium ou altérer le processus de croissance des premiers cristaux (germes) du dépôt.

V.1.1. Procédés soustractifs (réductrices):

Ce sont les méthodes les plus classiques dans l'adoucissement total ou partiel des eaux dures telles que :

- L'adoucissement sur résines échangeuses de cations où l'on remplace les ions Ca^{2+} par les ions Na^+ .
- Un autre procédé dit la décarbonatation à la chaux, à la soude et au carbonate de sodium : cette méthode est utilisée pour l'élimination des bicarbonates des eaux naturelles.

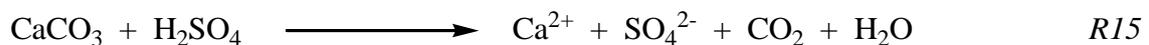
Il convient de distinguer deux types d'inhibiteurs d'entartrage :

- les composés susceptibles de modifier la cinétique des réactions de germination.
- Les composés susceptibles de modifier la cinétique de croissance.

V.1.2. Procédés additifs:

Ce sont les traitements utilisés dans les circuits de refroidissement semi-ouverts avec tours dans la quasi-totalité des cas, même si l'eau subit un prétraitement.

- La vaccination acide est la plus ancienne méthode pour prévenir la formation du tartre. Elle a été l'objet de plusieurs travaux tels que: ROSSET et al. (1993) et WALHA (1999). La vaccination acide consiste à ajouter l'acide sulfurique à l'eau dure afin de transformer les ions CO_3^{2-} et HCO_3^- en CO_2 dissous et qui se traduit par la réaction (R15) :



Le procédé est largement utilisé au niveau des circuits industriels.

- Solubilisation par les agents chélatants : GHIZELLAOUI (2006) précise que cette méthode est connue par la séquestration des cations générateurs de tartre par les molécules organiques complexantes comme l'EDTA et le NTA. Cette méthode a été élaborée par DOMINGUEZ (1994), elle est basée sur la formation des complexes très stables avec l'EDTA et le NTA et les cations responsables de la formation du tartre existant dans l'eau. Cette méthode est très efficace pour les eaux ayant un pH alcalin. Malheureusement, ces produits se retrouvent au niveau des purges des circuits de

réfrigération et leur rejet dans le milieu naturel pose des problèmes écologiques rédhibitoires.

- Addition des produits dispersants antitartre: De nombreux travaux sont établis afin d'étudier les paramètres de précipitation et les modifications du réseau cristallin en présence d'agent inhibiteur d'entartrage (TOMSON (1983), EFTHIMIOS et al. (1987), ZIDOUNE et al. (1992), KHALIL et al. (1993), GABRIELLI et al. (1998), WALHA et al. (1998), ROSSET et al. (1999), PLANT et HOUSE (2002), LIN et SINGER (2005), LIN et SINGER (2006), BEN AHMED et al. (2008), CHEN WANG et al. (2009), ... etc). D'après DUVIER (2006), c'est un procédé qui ne limite pas les concentrations des ions incrustants, mais l'addition de produits antitartre permet aux ions incrustants de se concentrer au delà des limites de précipitations naturelles en retardant la formation du dépôt de CaCO_3 par une action physico-chimique sur le processus de croissance cristalline.

-Soit les germes de carbonate de calcium se déforment et ils ont moins de tendances à s'agglomérer ;

-soit le temps nécessaire à la précipitation augmente avec la concentration des additifs.

Dans la littérature, les produits dispersants antitartre sont cités en trois catégories :

- les phosphates inorganiques.
- les phosphates organiques tels que les acides phosphoniques et leurs sels
- les polymères organiques.

V.2. Les Procédés physiques antitartre:

Il s'agit de procédés ne modifiant pas la minéralisation de l'eau et par la suite, applicables aux eaux de distribution, empêchant les précipités de carbonate de calcium d'adhérer aux surfaces solides. Le tartre correspondant est très faible et entraîné par le flux de liquide. Selon ROSSET (1992), quatre principes physiques sont utilisés dans les appareils antitartre:

V.2.1. La microélectrolyse de l'eau:

L'eau à traiter passe à travers une cuve en acier inoxydable fonctionnant en cathode et traversée par une anode en titane. On envoie, à travers cette cellule d'électrolyse une tension électrique. Au voisinage de la cathode, l'oxygène et l'eau se réduisent pour donner des ions hydroxydes OH^- et le milieu devient alcalin ce qui entraîne la précipitation de nombreux germes de carbonate de calcium qui conditionnent l'adhérence ultérieure des dépôts sur la surface (ROSSET, 1992). La durée de vie des germes provoqués dans une cellule

électrochimique est longue et leur morphologie se conserverait sur des périodes de temps importantes, ce qui explique le temps de rémanence observé.

V.2.2. Le traitement électromagnétique:

Ce type de traitement se manifeste par la génération d'ondes électromagnétiques de haute fréquence (quelques KHz) envoyées dans des antennes bobinées sur les canalisations. ROSSET (1992) et ROSSET et al. (1997) ont considéré que le champ magnétique est à l'origine de la génération de germes de carbonate de calcium de grande taille, loin de la surface, et qui ont moins de tendance à s'agglomérer et l'eau devient moins incrustante.

V.2.3. Le traitement magnétique:

ROSSET (1992) a cité que le procédé consiste à faire passer dans un cheminement hélicoïdal l'eau à traiter à travers une succession d'aimants permanents disposés d'une manière adéquate. Le champ magnétique a un effet sur la dimension des particules de carbonate de calcium qui augmentent et par conséquent, les gros cristaux ont moins de tendance à s'agglomérer. Donc, la vitesse de croissance des faces externes des cristaux diminue, d'où des modifications morphologiques et cristallographiques.

V.2.4. Le traitement par des ondes ultrasonores:

C'est un traitement qui s'effectue par l'envoi d'ondes ultrasonores dans une cuve traversée par l'eau à traiter.

L'avantage de ces procédés est que leur fonctionnement est peu coûteux une fois l'investissement réalisé et ils peuvent équiper toutes les installations d'eau (industrielles et domestiques) car ils ne modifient pas les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, résistivité etc...) et sa potabilité (LIN, 1991).

V.3. Les inhibiteurs d'entartrage:

Certaines substances chimiques appelées tartrifuges ou mieux inhibiteurs d'entartrage, agissent à des teneurs très faibles (quelques ppm) par adsorption et modification de la morphologie des germes de carbonate de calcium, ce qui conduit à des cristaux non adhérents (MAYET, 1994).

V.3.1. Inhibition de la germination:

D'après TLILI (2002), l'inhibition de la germination est essentiellement par le traitement chimique par les tartrifuges. Ces derniers retardent le phénomène de germination et favorisent

la germination homogène aux dépens de la germination hétérogène. Des boues peu adhérentes sont alors obtenues et entraînées dans l'écoulement. Ces inhibiteurs chimiques ou tartrifuges sont regroupés en familles possédant une architecture ou un groupement commun : les phosphates condensés, les organo-phosphates, les acides phosphoniques ou leurs sels de sodium, les polyélectrolytes et certaines substances d'origine naturelle.

Les tartrifuges sont actifs à de très faibles concentrations. L'hypothèse d'un mode d'action par déplacement des équilibres calco-carboniques est donc à exclure. Ce mécanisme est connu sous le nom d'*effet de seuil*.

Selon LADEL (1996) in GHIZELLAOUI (2006), au dessus d'un taux de saturation de 40, la germination homogène correspond à une stabilisation énergétique du système et ne peut donc être inhibée. Mais la plupart des eaux naturelles sont métastables, leur sursaturation étant comprise entre 1 et 40.

Dans ce cas, la voie radicalaire de précipitation, peut être inhibée par certains composés organiques présents dans les eaux naturelles. Les inhibiteurs de germination n'interviennent pas sur la croissance une fois les germes sont produits.

V.3.2. Inhibition de la croissance:

Les meilleurs inhibiteurs qui ont une très grande affinité pour s'adsorber sur le carbonate de calcium solide et qui bloquent des sites actifs de germes en croissance, ont été obtenus pour les composés tels que les polyphosphates et certains composés organophosphorés ou polymères acryliques (LIN (1991), LEROY et al. (1993)). Cette adsorption entraîne donc une modification de la charge électrique qui initialement positive, devient négative. Ce qui conduit alors à une diminution du taux de saturation du milieu en devenant inférieur à 1. La germination du CaCO_3 est toujours possible mais dès leur apparition les germes sont inhibés et ne peuvent plus croître (GHIZELLAOUI, 2006).

V.3.3. Classification des différentes familles de tartrifuges:

Dans le but de déterminer l'effet des inhibiteurs chimiques sur la cinétique de la germination et la croissance cristalline et sur la morphologie du tartre, beaucoup de travaux ont été établis sur le traitement des eaux dures par des substances appelées tartrifuges.

Les tartrifuges sont très connus pour leur effet inhibiteur de la précipitation du carbonate de calcium. Il n'existe pas, jusqu'à maintenant, d'inhibiteur universel susceptible d'éliminer les

dépôts de calcaire. Plusieurs molécules ont été testés dans différentes eaux et il en ressort que l'efficacité de ces inhibiteurs dépend de plusieurs paramètres à savoir :

- La composition de l'eau
- La température
- La pression
- La nature de l'inhibiteur
- La concentration de l'inhibiteur.

Les tartrifuges sont classés en trois familles.

V.3.3.1. Les phosphates inorganiques:

Ce sont des composés qui ont une structure caractérisée par une ou plusieurs liaisons –P-O-P-. Ils sont les premiers inhibiteurs de l'entartrage qui ont été employés à l'échelle industrielle. Ils ont permis, de mettre en évidence l'effet de seuil : il a été constaté que de très faibles quantités de phosphates de sodium (1 à 10 ppm) suffisaient à inhiber la précipitation de solutions saturées en CaCO_3 . On distingue :

- Les phosphates linéaires : $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$
- Les phosphates cycliques : $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$
- Les ultraphosphates : $[\text{P}_{(n+2)}\text{O}_{(3n+5)}]^{n-}$

Selon WALHA et al. (1998), les inconvénients des polyphosphates inorganiques dans le traitement des eaux est leur hydrolyse rapide en ions orthophosphates. Or, les polyphosphates sont des complexants de cations métalliques tels que: Fe^{3+} qui colorent les eaux, plus efficaces que les phosphates. La Figure (28) représente la diminution de la concentration des polyphosphates en fonction du temps à différentes températures, la concentration initiale en polyphosphates est de 5 mg.L^{-1} (MAYET, 1994).

Pour un dosage initial de 5 mg.L^{-1} de polyphosphates (en P_2O_5)

- à 60°C , il ne reste plus que 2 mg.L^{-1} de polyphosphates actif, après 20 heures ;
- à 70°C , il ne reste plus que 2 mg.L^{-1} de polyphosphates actif, après 15 heures ;
- à 80°C , il ne reste plus que 2 mg.L^{-1} de polyphosphates actif, après 6 heures 30 minutes.

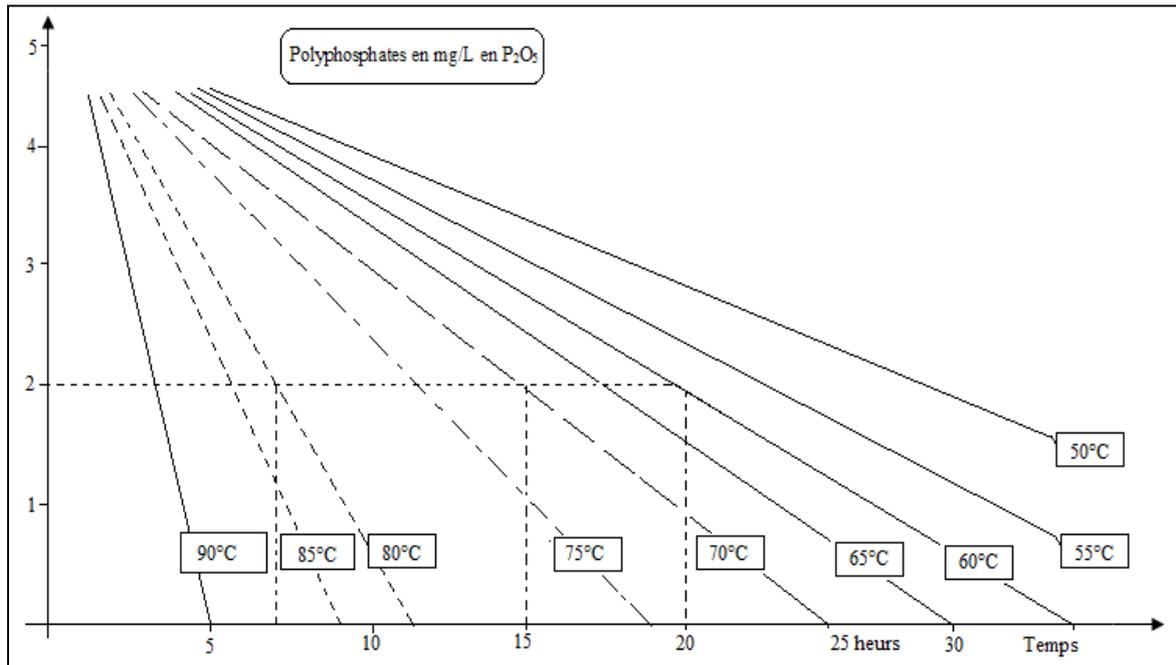


Figure 28: Hydrolyse des Polyphosphates d'après MAYET (1994).

MILLERO et al. (2001) ont étudié l'adsorption et la désorption des phosphates sur la calcite et l'aragonite en fonction de la température et de la salinité des eaux de mer. Il a été montré que les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} jouent le rôle de pont des ions PO_4^{3-} . Cet effet est d'autant plus important pour Ca^{2+} comparé à Mg^{2+} due à la forte interaction entre les ions calcium et phosphates.

LIN et SINGER (2005) ont étudié l'influence des pyrophosphates ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$), des tripolyphosphates ($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$) et de l'hexamétaphosphate ($\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}$) sur l'inhibition de la croissance des cristaux de calcite. Dans un système singulier de polyphosphates, le tripolyphosphate présente le meilleur effet inhibiteur, suivi par le pyrophosphate et l'hexamétaphosphate. Cette inhibition peut être expliquée par l'adsorption des polyphosphates sur la surface de la calcite conformément au simple modèle d'adsorption de Langmuir. $\text{CaP}_2\text{O}_7^{2-}$ et $\text{CaP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ sont respectivement les premières espèces de pyrophosphate et de tripolyphosphate responsables de l'adsorption des phosphates sur la surface de la calcite. Pour l'hexamétaphosphate, l'espèce responsable de l'adsorption n'a pas été encore déterminée.

KHALIL (1994), GABRIELLI et al. (1996) ont étudié l'influence des dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 sur l'entartrage par chronoampérométrie. Il a été observé que l'électrode se recouvre rapidement non pas par CaCO_3 mais par CaHPO_4 qui précipite en milieu alcalin. La consommation de Ca^{2+} diminue la saturation de la solution et de ce fait la formation du tartre.

ROQUES (1990) a résumé plusieurs études effectuées sur le mode d'action de l'ion PO_4^{3-} . Il a montré que cet ion tétraédrique s'adsorbe sur la surface des cristaux de calcite, se substituant localement à un CO_3^{2-} .

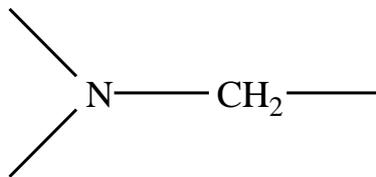
SUZUKI et al. (1986) ont étudié la distribution des ortho-phosphates sur la surface de la calcite à 25°C. Cette distribution se trouve obéir à l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

D'après ces auteurs, les ions non protonés PO_4^{3-} s'adsorbent sur la surface de la calcite aux faibles concentrations en phosphates. Une augmentation de cette concentration induit un changement de l'espèce adsorbée qui devient HPO_4^{2-} où les phosphates sont adsorbés en tant qu'espèces neutres en se combinant aux ions calcium.

Selon TLILI (2002), l'ion orthophosphate PO_4^{3-} est désigné comme l'un des ions inhibiteurs d'entartrage les plus puissants. Certains auteurs (REDDY (1977) et BERNARD (1980)) considèrent que le mode d'action de l'ion orthophosphate est par son adsorption superficielle sur les cristaux de calcite. D'autres (MASON et DONALDSON (1982); EFTHIMIOS et al. (1987); GILL (1998)), précisent que le PO_4^{3-} est susceptible de se substituer localement à l'ion carbonate CO_3^{2-} et par conséquent de bloquer la croissance du cristal par la formation de l'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sur la surface de la calcite.

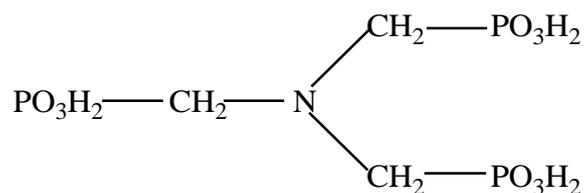
V.3.3.2. Les phosphates organiques:

D'après WALHA (1999), les acides polyamino phosphoniques sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupements acide phosphonique (H_3PO_3) associés à un radical organique, le plus souvent par une liaison de type :

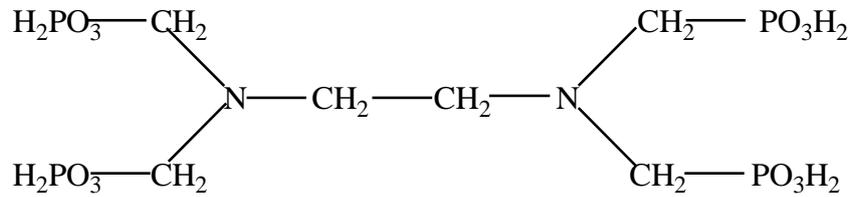


Les exemples suivants sont des acides qui ont trouvé des applications industrielles :

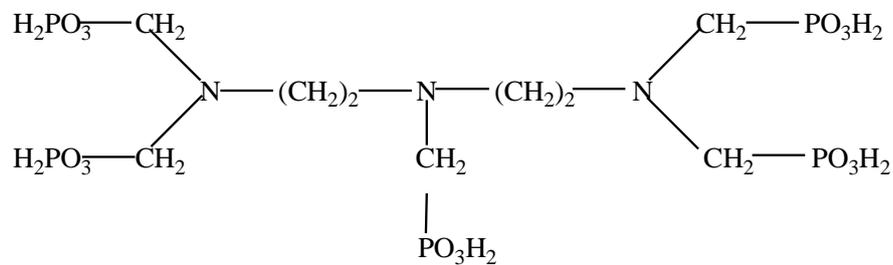
*L'acide aminotris-(méthylènegosphonique) : $\text{PO}_3\text{H}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$



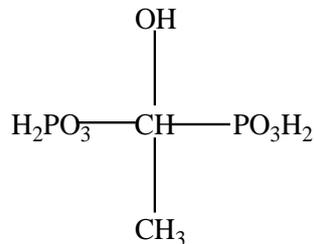
*L'acide éthylènediamine-tétra-(méthylènéphosphonique) :



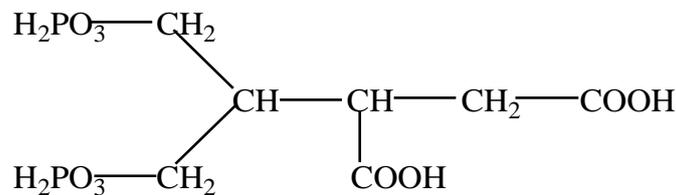
*L'acide diéthylènetriamine-penta-(méthylènéphosphonique):



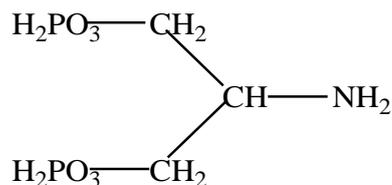
Il existe également des acides polyphosphoniques non azotés tel que l'acide-1-hydroxyéthyl-1,1-diphosphonique :



D'autres fonctions comportent des fonctions acides carboxyliques:



Certains composés comprennent une fonction amine :



D'après WALHA (1999), ces phosphates organiques sont des complexants de nombreux cations métalliques dont le calcium. Dans la lutte antitartre, ces produits agissent par effet de seuil : ils s'adsorbent sur les premiers germes de carbonate de calcium, modifient leur croissance et les rendent non adhérents. Ils sont utilisés à des teneurs extrêmement faibles (de l'ordre du ppm) très largement sous-stœchiométriques. Leur domaine d'application est plus vaste que le simple pouvoir antitartre. En plus d'une utilisation classique dans le traitement des eaux de chaudières, on les utilise dans les réfrigérants industriels, la composition des détergents, l'extraction pétrolière (inhibition de la précipitation du sulfate de calcium, dispersant du sulfate de baryum), la lutte contre la corrosion (en association avec le zinc) (NGUYEN, 1996).

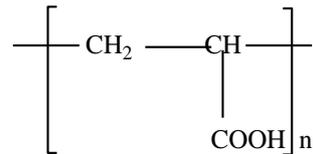
NGUYEN (1996) a évalué l'efficacité de cinq inhibiteurs phosphonates (HEDP, ATMP, EDTMP, DTMP et HDTMP) par la méthode chronoélectrogravimétrique (CEG). Ces molécules semblent être toutes de bons inhibiteurs d'entartrage. Le plus performant étant l'HEDP, actif à partir d'une concentration de $0,62\mu\text{mol/L}$ alors que les autres sont actifs à des concentrations comprises entre $1,32$ et $1,56\mu\text{mol/L}$. L'efficacité de cet inhibiteur a été aussi prouvée par plusieurs autres études menées par GRATZ et al. (1992), NYGREN et al. (1998). TLILI (1997) a cité l'acide-1-hydroxyéthyl-1,1-diphosphonique (HEDP) comme phosphate organique ou phosphonate. Ce composé est caractérisé par son comportement inhibiteur d'entartrage très efficace car il agit par effet de seuil. Comme tous les phosphonates, le HEDP a un avantage sur les polyphosphates et les phosphates inorganiques d'être plus résistant à l'hydrolyse et d'avoir une activité plus constante dans une zone plus étendue de pH et de température (20-150°C).

Le mode d'action proposé par TLILI (2002) ainsi que plusieurs auteurs pour le HEDP est le suivant: il s'adsorbe de façon sélective sur les sites de croissance des cristaux. Cette adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se déforment et se développent plus lentement et par conséquent, un retard à la croissance des cristaux se manifeste et la formation du dépôt de carbonate de calcium diminue.

Les propriétés typiques des phosphonates DEQUEST sont réunies dans l'Annexe (1).

V.3.3.3. Les polycarboxylates (PCA):

Ce sont des polymères organiques linéaires caractérisés par la présence de très nombreux groupements carboxyliques. Ils sont obtenus principalement par la polymérisation de l'acide acrylique : $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ conduisant aux homopolymères dont le motif de base est :



Qui s'obtient par ouverture de la double liaison et polymérisation en chaîne de l'acide acrylique.

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

Le mode d'action proposé pour ces inhibiteurs d'entartrage est semblable à celui proposé pour le HEDP cité précédemment.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Introduction:

Dans le but d'étudier l'effet du traitement chimique sur le pouvoir entartrant des eaux du Hamma et Négrine et d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de la précipitation du carbonate de calcium en absence et en présence d'inhibiteurs des essais ont été réalisés afin d'évaluer les concentrations minimales efficaces pour le traitement.

En plus, de l'adoucissement chimique, nous avons retenu trois autres techniques.

Tout d'abord, la méthode de précipitation contrôlée rapide, en provoquant la précipitation par l'agitation (LEDION et al. (1985) et LEDION et al. (1997)).

Ensuite deux techniques électrochimiques en provoquant une électro - précipitation analysée par la chronoampérométrie imaginée par LEDION et al. (1997) mais sous la forme développée par LIN (1991). Enfin, l'impédancemétrie développée par KHALIL et al. (1992).

2. Site d'étude:

Le forage du Hamma se trouve au nord - est de la wilaya de Constantine, (l'une des grandes villes Algériennes) et alimente 900 mille habitants en eau potable. L'accroissement démographique, l'élévation du niveau de vie, les activités agronomiques et les implantations industrielles font augmenter le besoin en eau à Constantine.

Hamma est l'une des importantes sources qui alimente la wilaya de Constantine en eau potable mais elle est connue par la présence d'une importante dureté (GHIZELLAOUI, 2006).

Il est à noter que Constantine est alimentée à partir de ressources situées à la périphérie de l'agglomération à une distance variant entre 30 et 50 Km excepté le captage de Hamma Bouziane qui se trouve à 10 Km Figure (29).

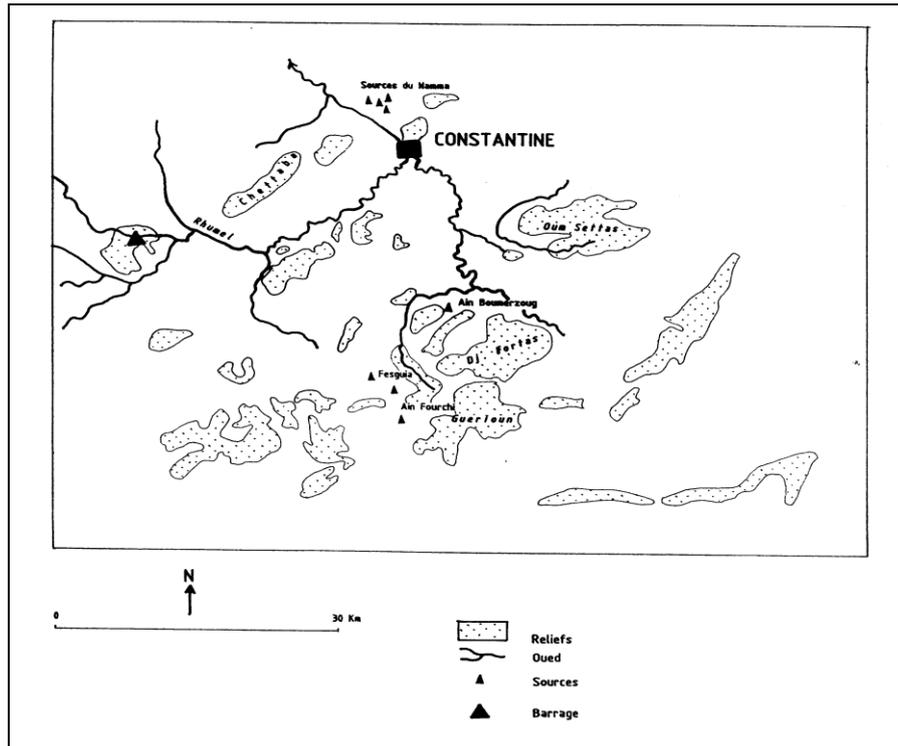


Figure 29 : Ressources en eau de la ville de Constantine.

Le forage de Négrine se trouve au sud-est de la wilaya de Tébessa aux frontières de la wilaya d’El Oued Figure (30) et alimente toute la région de Négrine en eau potable et utilisé aussi pour l’irrigation en agriculture.

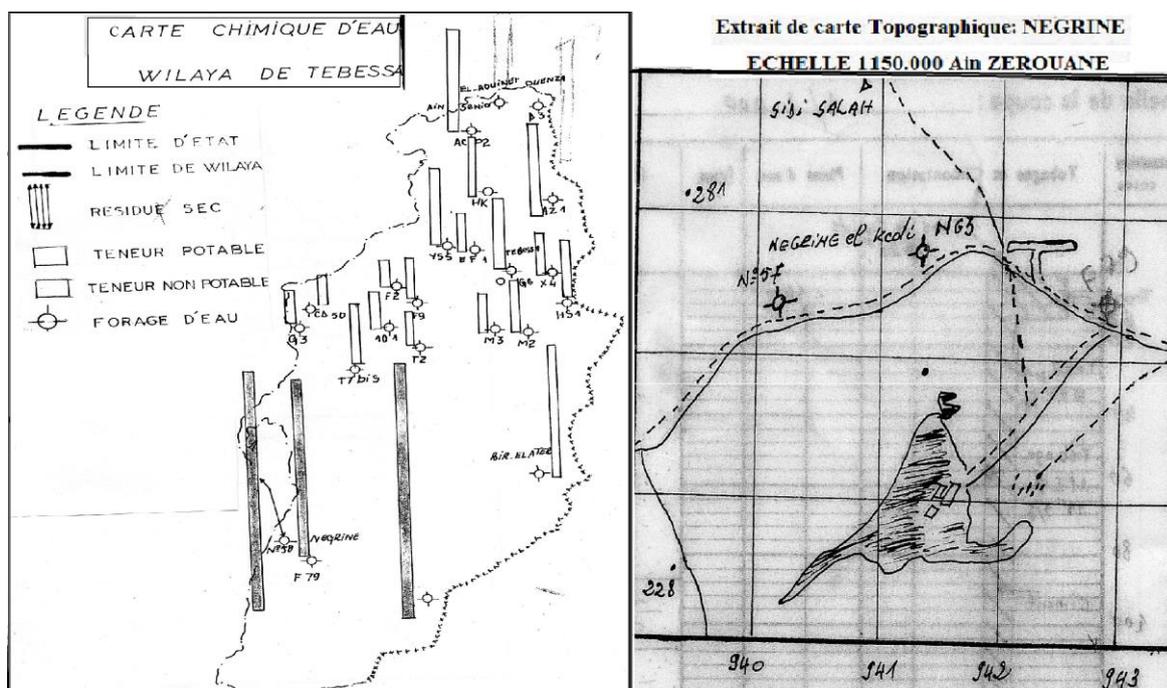


Figure 30: Ressources en eau de la wilaya de Tébessa et la région de Négrine.

Les ressources en eau du Hamma et de Négrine traversent des terrains calcaires et gypseux, d'où l'origine entartrante de ces eaux.

L'utilisation de ces eaux dures pour l'alimentation en eau potable et industrielle nécessite un traitement d'adoucissement pour éviter les conséquences techniques et économiques néfastes du tartre.

3. Evaluation de la qualité des eaux à étudier:

3.1. Prélèvement:

Le prélèvement d'eau a été effectué à partir de la station de pompage du Hamma et le forage de Négrine. Les échantillons sont prélevés à partir d'un robinet.

Selon SEMINERAS (2009), on laisse couler l'eau afin d'éliminer l'eau qui aurait pu stagner dans les canalisations pour que l'échantillon soit représentatif de l'eau étudiée. En outre, le robinet doit avoir coulé à débit constant pour éviter toute variation de vitesse susceptible de détacher des dépôts fixés aux parois des canalisations.

3.2. Echantillonnage et conservation des échantillons:

Les échantillons d'eau doivent être prélevés dans des récipients en polyéthylène propres, rincés plusieurs fois avec l'eau à analyser et fermés hermétiquement sans laisser de bulles d'air dans le flacon.

Selon GHIZELLAOUI (2006), entre le prélèvement et l'analyse, de nombreuses transformations chimiques, physiques ou microbiologiques, peuvent avoir lieu. Pour stabiliser un échantillon ou du moins ralentir les réactions éventuelles. Il est nécessaire de conserver les échantillons à 4°C jusqu'au moment de l'analyse notamment pour limiter toute évolution.

Les analyses sont faites dès que possible, au maximum 72 heures après la prise d'échantillons.

Les prélèvements sont réalisés à des quantités de plusieurs litres pour effectuer les analyses physico-chimiques et les essais d'adoucissement chimique.

3.3. Paramètres mesurés:

Les analyses effectuées concernent les paramètres qui contribuent à l'entartrage de l'eau (HCO_3^- , dureté, Ca, Mg). Voir les méthodes d'analyse Annexes (2- 4).

La répartition des analyses est la suivante:

- Température, pH, conductivité: mesures in situ.
- L'oxygène dissous et l'oxygène consommé par la matière organique: analyse au laboratoire. Voir les méthodes d'analyse Annexes (5, 6).

- _ Ca, Mg, dureté, HCO_3^- : analyse au laboratoire.
- Les chlorures (Cl^-), les sulfates (SO_4^{2-}), les nitrates (NO_3^-) et les nitrites (NO_2^-): analyse au laboratoire. Voir les méthodes d'analyse Annexes (7 - 10).

4. Adoucissement chimique des eaux du Hamma et de Négrine:

4.1. Matériel utilisé:

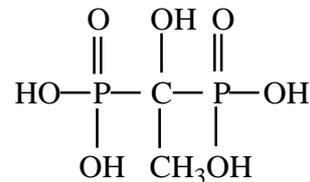
Le dispositif expérimental est décrit par la Figure (31). Il s'agit de béciers austénitiques d'acier inoxydable avec des couvercles. L'agitation est assurée par un barreau aimanté tournant à 600 tr/min sur des agitateurs magnétiques.

Le traitement chimique des eaux dures du Hamma et de Négrine nécessite aussi la mesure du pH et de la conductivité avant et après traitement.

4.2. Mode Opérateur:

Dans le but d'étudier l'adoucissement partiel et chimique, des essais chimiques ont été réalisés sur les eaux du Hamma et de Négrine en présence de trois inhibiteurs.

- KH_2PO_4 : dihydrogène phosphate de potassium, est un type de phosphate inorganique
- les polyphosphates: P_2O_5 c'est l'un des phosphates inorganiques.
- le HEDP : l'acide-1-hydroxyéthyl-1,1-diphosphonique, c'est un phosphonate de la série DEQUEST ;



Pour cela, des béciers d'une capacité de un litre ont été utilisés munis de couvercles (Figure, 31).

Tout d'abord, on les nettoie avec HCl dilué au demi puis on les rince à l'eau distillée et à l'eau brute (Hamma ou Négrine). L'étape suivante consiste à introduire 1L d'eau brute du Hamma ou Négrine et 1L d'eau traitée du Hamma ou Négrine dans chaque bécier (se conformer au Tableau (5) pour les concentrations utilisées). On ramène la température des eaux à 30°C dans un bain marie. On met sur chaque bécier en inox muni d'un barreau aimanté un couvercle et on le place sur un agitateur magnétique après avoir fixé la température à 30°C pour Hamma et Négrine.

On mesure le pH initial et on maintient les béciers sous agitation à 600 tr/min pendant une heure ou trois heures, tout dépend de l'inhibiteur utilisé. Voir Tableau (5).

Une fois la durée est achevée, on arrête l'agitation, on mesure le pH final et on procède à la filtration sur papier filtre.

On procède à l'analyse chimique (dureté, Ca^{2+} , HCO_3^-) des eaux brutes et traitées.

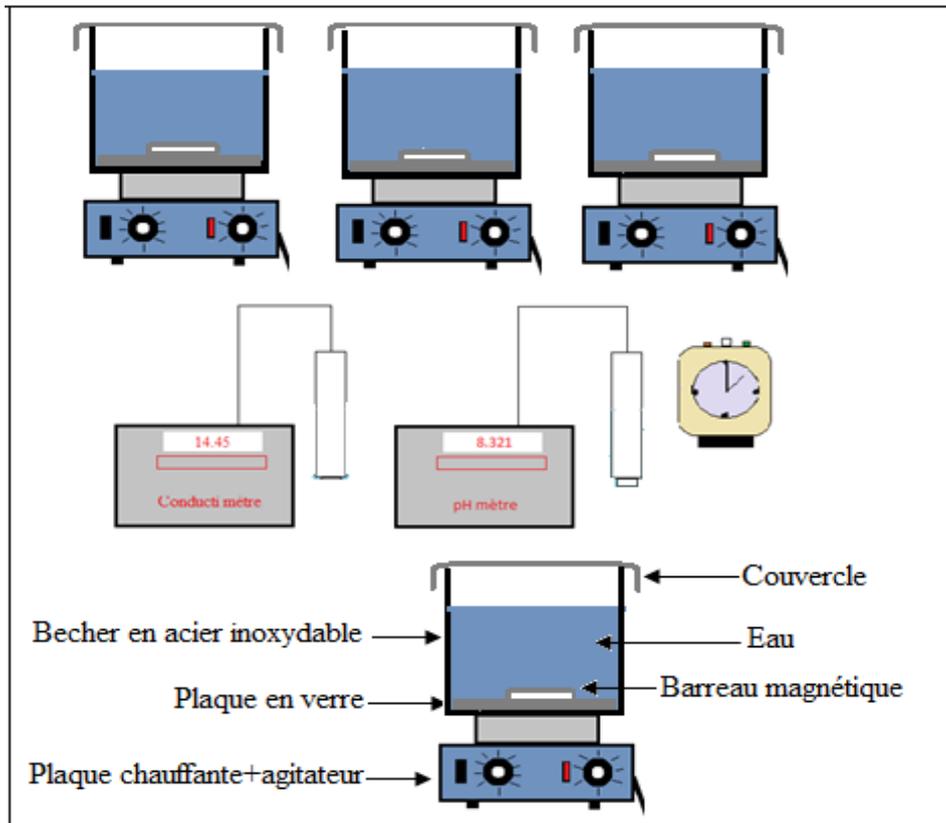


Figure 31: Dispositif expérimental utilisé pour la méthode chimique.

Tableau 5 : Domaine des concentrations de (KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP) et la durée d'agitation optimisée pour l'adoucissement chimique des eaux du Hamma et Négrine.

L'eau à traiter	Inhibiteur	Domaine des concentrations	Durée d'agitation (heure)
Hamma	KH_2PO_4 (mg/L)	0.5, 0.8, 1, 2, 2.5, 3, 4	3
	Polyphosphates (mg/L)	0.5, 1, 2.5, 5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20	1h 30
	HEDP (mg/L)	0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 150, 200	1

Négrine	KH ₂ PO ₄ (mg/L)	0.5, 0.75, 1, 2, 2.5, 3, 5	3
	Polyphosphates (mg/L)	0.1, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 4, 5, 6.	1h 30
	HEDP (mg/L)	1, 2.5, 5, 10, 15, 20, 50, 80, 100.	1

5. La méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR):

La méthode PCR est une méthode d'entartrage qui permet de comparer le pouvoir entartrant de l'eau brute par rapport à l'eau traitée. Les essais PCR sont extrêmement sensibles car ils permettent de suivre la cinétique du processus de germination-croissance du carbonate de calcium dans les eaux dures du Hamma et de Négrine et montrent l'effet retardateur de la précipitation du carbonate de calcium en présence des inhibiteurs KH₂PO₄ ou les Polyphosphates ou le HEDP. Voir Tableau (6) les domaines de concentrations appliquées aux eaux du Hamma et Négrine.

Tableau 6: Les concentrations en inhibiteurs utilisées dans la méthode PCR.

Inhibiteur	Eau du Hamma	Eau de Négrine
KH ₂ PO ₄ (mg/L)	0.001, 0.005, 0.01, 0.1	0.01, 0.05, 0.5, 1
Polyphosphates (mg/L)	0.001, 0.005, 0.01, 0.1	0.05, 0.01, 0.1, 1
HEDP (mg/L)	0.001, 0.002, 0.005, 0.01	0.001, 0.005, 0.01, 0.05

Le montage de la méthode de précipitation contrôlée rapide est illustré sur la Figure (32), est composé de:

- deux agitateurs magnétiques AGimatic - N
- deux barreaux aimantés.
- d'un pH-mètre (LPH230T-Tacussel), équipé d'une électrode en verre et d'une sonde de température. Il offre une précision de mesure au 1/1000 de pH.
- d'un conductimètre, Consol Digital Conductimètre équipé d'une cellule de conductivité avec sonde de température intégrée,

- d'un chronomètre.
- d'un bain thermostaté.

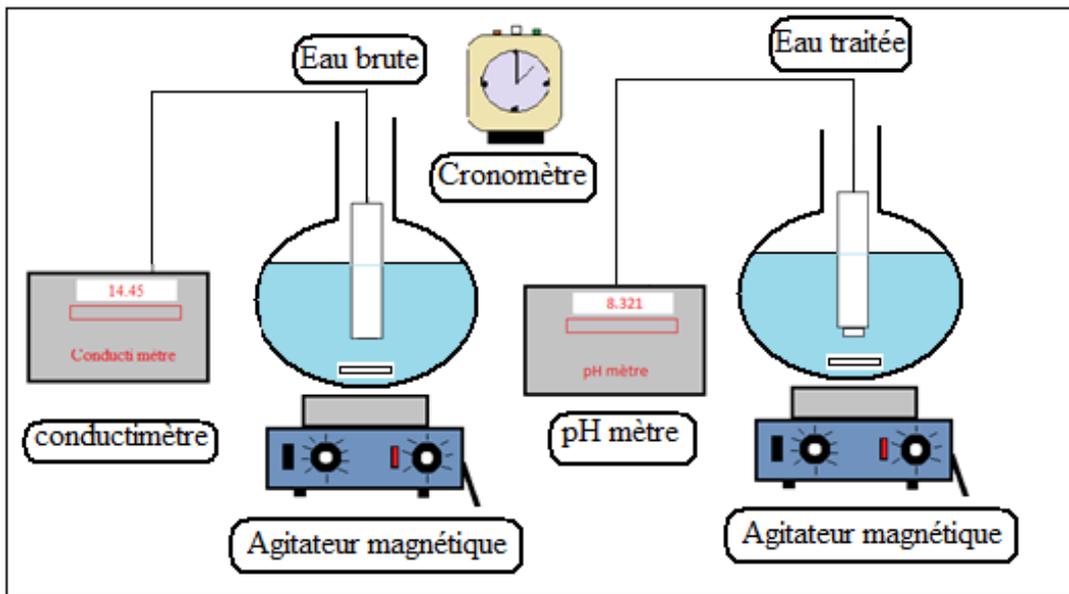


Figure 32: Dispositif expérimental utilisé pour la précipitation contrôlée rapide.

5.1. Mode opératoire:

Les deux ballons sont nettoyés avant usage dans un bain d'acide chlorhydrique dilué à 50 % puis rincés à l'eau du Hamma ou de Négrine.

Avant la prise d'échantillon, chacun des deux récipients est rincé à l'eau qu'il contiendra lors du test. Les deux agitateurs magnétiques sont réglés à une vitesse de rotation de (600 tr/min).

Le pH-mètre est étalonné avec deux solutions tampons de pH = 4 et pH= 7, le conductimètre étant préalablement calibré. Les deux ballons sont ajustés au même volume (400 ml). On relève alors les valeurs initiales de pH et de résistivité, puis on agite en même temps les deux échantillons à la même vitesse qui est de 600 tr/min. Les fréquences de prises de mesures sont également identiques pour les deux eaux, (toutes les 5 minutes). La durée maximale de l'essai est de 100 minutes. L'électrode est rincée à l'eau distillée après chaque mesure.

5.2. Evaluation du taux d'abattement:

On peut déterminer l'efficacité de l'adoucissement grâce au calcul du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) qui est donné par la relation :

$$\text{Taux d'abattement (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

C_i : concentration initiale.

C_f : concentration finale.

6. Essai d'entartrage accéléré:

6.1. Montage utilisé:

Pour réaliser les essais d'entartrage accéléré on utilise le montage de la Figure (33).

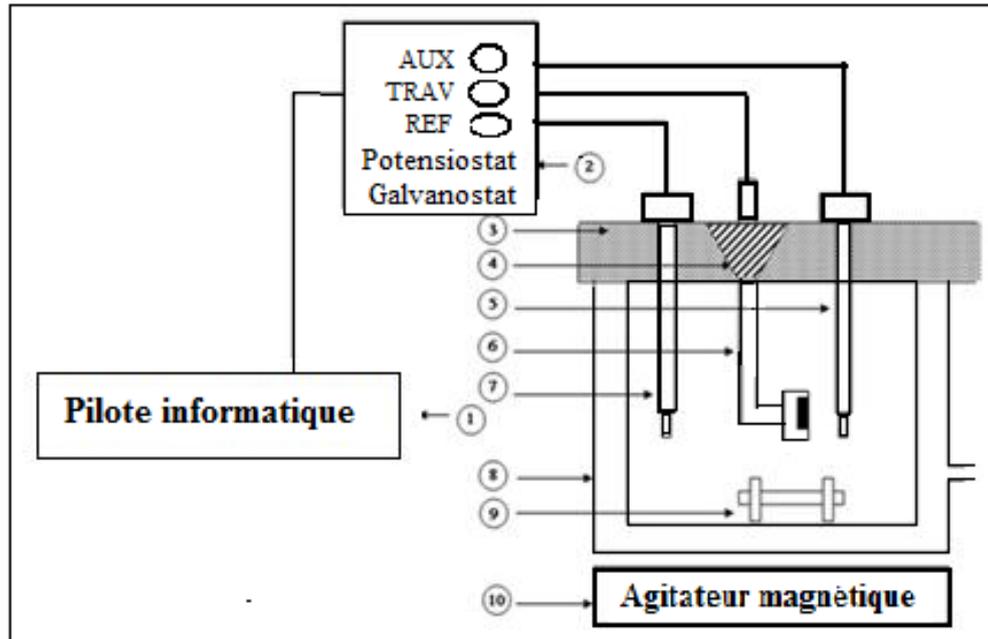


Figure 33: Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'entartrage accéléré.

1-Pilote informatisé munie d'un logiciel

2-Potentiostat-galvanostat

3-Couvercle porte-électrode

4-Bouchon porte-échantillon

5-Electrode de platine

6-Electrode de travail: pastille en acier XC10 (diamètre 11,3 mm) noyée dans une résine chimiquement inerte.

7-Electrode de référence au calomel, saturée en KCl

8-Cellule thermostatée en verre de contenance 500ml

9-Barreau aimanté

10-Agitateur magnétique

6.2. Conditions de travail (préparation de la cellule):

D'après LEDION (1994), sur le plan pratique, il est nécessaire de procéder à une expérimentation qui soit un bon compromis entre la rapidité, la répétabilité indispensable à tous les essais opérationnels d'entartrage accéléré.

Tous les paramètres d'entartrage accéléré sur une électrode fixe sont optimisés pour obtenir le but recherché.

Les paramètres fixés sont:

- le nature du métal de l'électrode de travail et son traitement
- le potentiel de travail imposé.

Par contre les conditions variables sont :

- la température
- l'agitation.
- la durée de l'essai.

Pour étudier l'entartrage accéléré d'une eau brute ou traitée, il faut fixer les paramètres avec lesquels l'étude chronoampérométrique sera réalisée tels que :

1/-Polissage de l'électrode de travail avec le papier abrasif (P 400)

2/-Brossage manuel avec une brosse en acier doux.

3/-Positionnement des trois électrodes dans le couvercle d'une façon que l'électrode de travail doit être la plus proche possible de l'électrode de platine et à une distance constante.

4/-Remplissage de la cellule à 400 ml avec de l'eau brute ou traitée Voir Tableau (7) et à la température souhaitée de l'essai dans un bain marie avec une agitation moyenne (agitateur magnétique AGimatic – N).

5/-Enregistrement de la courbe $I = f(t)$ et détermination du temps d'entartrage conventionnel t_E et du courant résiduel (I_R).

6/-A répéter le brossage entre les essais.

7/-Après 15 à 20 essais, le lavage de la cellule avec de l'acide chlorhydrique dilué à 50% est indispensable puis un rinçage plusieurs fois pour éliminer les traces d'acide est préconisé.

Tableau 7: Domaine des concentrations (KH_2PO_4 , Polyphosphates, HEDP) optimisées et utilisées pour l'adoucissement électrochimique des eaux du Hamma et Négrine.

	Eau du Hamma	Eau de Négrine
KH_2PO_4 (mg/L)	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2.	0.5, 0.7, 0.8, 1, 2.
Polyphosphates (mg/L)	0.04, 0.075, 0.1, 0.5, 1.	0.25, 0.4, 0.5, 1, 2.
HEDP (mg/L)	0.005, 0.025, 0.1, 1, 5.	10^{-5} , $1.5 \cdot 10^{-4}$, $2.5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-3}$, 0.01.

7. Essai d'impédancemétrie:

La mesure de l'impédance de l'interface électrode de platine - dépôt et électrolyte, est une méthode électrochimique puissante de caractérisation des films superficiels des dépôts de carbonate de calcium (ROSSET et al. 1997). Ce tartre a été formé par chronoampérométrie à un potentiel négativement imposé (-1V/ECS) sur une électrode de platine à des temps croissants.

7.1. Montage Utilisé:

Le tracé des diagrammes d'impédance permet d'accéder à la résistance de transfert de charges (R_{ct}) qui croît quand le dépôt est plus isolant et adhérent.

La (Figure, 34) représente le montage utilisé dans la mesure des impédances des eaux brutes et traitées (Hamma et Négrine) par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP à différentes concentrations. Voir Tableau précédent (7).

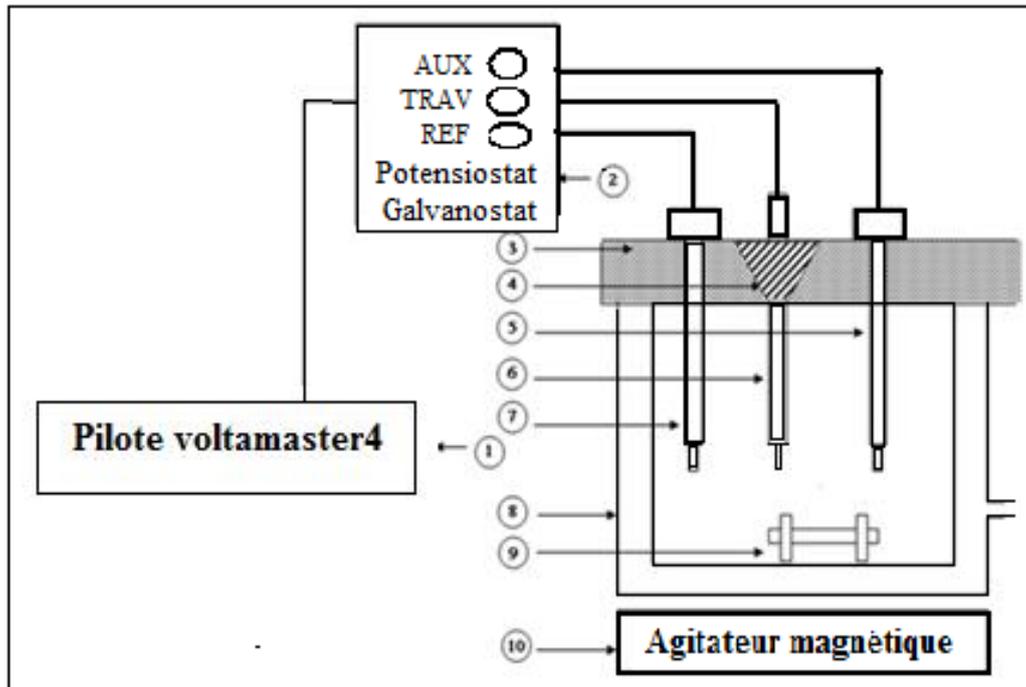


Figure 34. Montage expérimental utilisé en impédancemétrie.

- 1-Pilote informatisé munie d'un logiciel voltamaster 4
- 2-Potensiostat-galvanostat (voltalab 40)
- 3-Couvercle porte-électrode
- 4-Bouchon porte-échantillon
- 5-Electrode auxiliaire en platine
- 6-Electrode de travail en platine (diamètre 0,2 cm²).
- 7-Electrode de référence au calomel saturée en KCl
- 8-Cellule thermostatée en verre de contenance 250ml
- 9-Barreau aimanté
- 10-Agitateur magnétique.

7.2. Mode opératoire:

Dans le but de suivre la variation de la résistance haute fréquence et la capacité des diagrammes d'impédancemétrie, des dépôts de carbonate de calcium dans les eaux du Hamma et de Négrine sont formés sur une électrode en platine (électrode de travail). Les mesures des impédances ont été effectuées sur ces eaux brutes et traitées.

Le type d'eau (Hamma ou Négrine), l'inhibiteur utilisé (KH₂PO₄, les polyphosphates et l'HEDP) et la quantité d'ajout sont les facteurs qui influent sur la résistance de transfert de charges à haute fréquence.

La formation provoquée de carbonate de calcium sur l'électrode de travail en platine a été effectuée dans les conditions suivantes:

- un potentiel de $-1V/ECS$

-un temps beaucoup plus supérieur au temps d'entartrage (t_E) de chaque type d'eau pour assurer la formation provoquée du tartre sur la surface de l'électrode et à une température de $30^{\circ}C$ et une agitation fixe (3 sur Heidolph).

Pour les mesures des impédances des dépôts de tartre des eaux brutes et traitées des hautes fréquences qui varient de $100kHz$ à $100mHz$ ont été appliquées et on a enregistré la variation des résistances imaginaires (Z_i) par rapport aux résistances réelles (Z_r).

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Evaluation de la qualité de l'eau du Hamma et de Négrine:

1.1. Analyse physico-chimique des eaux du Hamma et de Négrine:

Les résultats des analyses physico-chimiques de l'eau du Hamma et de Négrine sont donnés dans le Tableau 8:

Tableau 8: Analyse physico - chimique de l'eau du Hamma et de Négrine

Paramètre	L'eau du Hamma	L'eau de Négrine	Normes OMS
T, °C	32	30	25
pH	7.17	7.79	6.5-8.5
CE, mS/cm	1.07	2.86	1.25
O ₂ dissous mg/L	7.55	8	-
HCO ₃ ⁻ , mg/L	518	561	200
Oxygène consommé par la matière organique (mg/L)	1.78	2	2
TH, mg/L CaCO ₃	590	560	350
Ca ²⁺ , mg/L	168	156	100
Mg ²⁺ , mg/L	41	94	50
Cl ⁻ , mg/L	128	397	250
SO ₄ ²⁻ mg/L	235	980	400
NO ₃ ⁻ mg/L	3.98	13.16	50
NO ₂ ⁻ mg/L	00	00	00

1.2. La température:

La température des eaux naturelles joue un rôle très important, car elle influe sur la solubilité des sels minéraux et des gaz, donc la température est le facteur le plus apprécié pour les eaux naturelles et pour leurs caractérisations physicochimiques.

Toutes les réactions chimiques et les équilibres qui se passent dans une eau dépendent de la température. La formation du carbonate de calcium est largement favorisée par l'élévation de la température qui, en libérant du gaz carbonique, accélère la précipitation du tartre.

Les eaux souterraines du Hamma et de Négrine présentent des températures de l'ordre de 32°C pour Hamma et 30°C pour Négrine. Ces valeurs sont supérieures à la valeur guide donnée par l'OMS (25°C) mais elles n'ont pas d'incidence directe sur la santé de l'homme.

1.3. Le pH:

Le pH est le logarithme de la concentration des ions H^+ . C'est la mesure de l'activité des ions hydrogène contenus dans l'eau. Le pH conditionne un grand nombre d'équilibres physico-chimiques, il intervient avec d'autres paramètres comme (la dureté, l'anhydride carbonique, l'alcalinité et la température).

Le pH des eaux naturelles est lié à la nature des terrains traversés, il peut varier entre (4 et 10) en fonction de la nature acide ou basique du terrain traversé.

Une eau à pH inférieur à 7 peut favoriser la corrosion des canalisations métalliques. Un pH élevé d'une eau peut conduire à des dépôts incrustants dans les circuits de distribution.

Donc, la valeur du pH donne une idée du comportement incrustant ou corrosif d'une eau ainsi que son alcalinité et sa teneur en CO_2 .

L'OMS indique que l'eau potable doit avoir un pH compris entre 6,5 et 8,5. Cela est vérifié pour les ressources en eau du Hamma ayant un pH de 7.17 et Négrine un pH de 7.79.

1.4. La conductivité:

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés électriquement. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau. La mesure de la conductivité électrique permet d'évaluer rapidement mais très approximativement la minéralisation globale de l'eau.

La conductivité d'une eau naturelle est comprise entre 50 et 1500 $\mu S/cm$.

L'estimation de la quantité totale de matière dissoute peut être obtenue à partir de la valeur de la conductivité voir Tableau (9).

Tableau 9: Relation entre la minéralisation et la conductivité électrique.

Conductivité électrique	Taux de minéralisation
$CE < 100 \mu S/cm$	Minéralisation très faible
$100 < CE < 200 \mu S/cm$	Minéralisation faible
$200 < CE < 333 \mu S/cm$	Minéralisation moyenne
$333 < CE < 666 \mu S/cm$	Minéralisation moyenne acceptable

666 < CE < 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Minéralisation importante
CE > 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Minéralisation élevée

La conductivité de l'eau du Hamma est de 1.07 mS/cm et celle de Négrine est de 2.86 mS/cm, ce qui entraîne une minéralisation élevée pour les deux ressources en eau.

1.5. L'oxygène dissous:

L'oxygène dissous dans les eaux provient essentiellement de l'atmosphère. La solubilité de l'oxygène dissous varie de manière journalière et saisonnière car elle dépend de nombreux facteurs tels que: la pression atmosphérique, la température de l'eau, la minéralisation et l'agitation de l'eau. La concentration en oxygène dissous peut être exprimée en (mg d' O_2 / litre) ou en (%) de saturation en oxygène. Donc, la saturation en oxygène dissous diminue lorsque la température et la pression augmentent.

La concentration de l'oxygène dissous dans une eau est donc un paramètre utile dans la caractérisation d'une eau, car elle est essentielle dans: les réactions d'oxydation chimique (naturelles ou anthropiques), la respiration des organismes aquatiques, la dégradation bactérienne des matières organiques, la nitrification, le maintien de la vie. Hamma renferme (7.55 mg/L) et Négrine (8 mg/L).

1.6. Les bicarbonates:

Les bicarbonates (HCO_3^-) ou l'ion hydrogénocarbonate est en équilibre avec le gaz carbonique CO_2 dissous et le carbonate de calcium (CaCO_3). Cet équilibre calco-carbonique dépend essentiellement du pH et de la température de l'eau. L'hydrogénocarbonate (HCO_3^-) est associé à la présence de la dureté dans l'eau et une forte teneur de ce dernier augmente la dureté d'une eau car il peut se combiner avec les ions calcium et magnésium pour former des précipités de carbonate de calcium (CaCO_3) ou de carbonate de magnésium (MgCO_3). La concentration des bicarbonates doit se tenir entre 100 et 300 mg/L et idéalement à 200 mg/L pour maintenir un pH stable et pour éviter d'avoir des eaux agressives ou entartrantes.

La mesure de la concentration des ions bicarbonates dans les eaux du Hamma et Négrine, montre que l'eau du Hamma renferme 518 mg/L et l'eau de Négrine 561 mg/L. Ces valeurs qui sont supérieures aux normes OMS (200 mg/L) indiquent un comportement incrustant des eaux du Hamma et de Négrine.

1.7. L'oxygène consommé par les matières organiques:

La mesure de ce paramètre permet d'apprécier la teneur en matière organique contenue dans une eau. Elle permet de plus, de vérifier l'efficacité des traitements mis en œuvre pour les eaux d'origine superficielle et aussi souterraine.

La quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique contenue dans une eau est cédée par un oxydant (le permanganate de potassium). Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'eau. La concentration pour Hamma (1.78 mg/L) et pour Négrine (2 mg/L).

1.8. La dureté:

La dureté totale d'une eau représente globalement la concentration en sels dissous de calcium et de magnésium. Une eau trop dure diminue le pouvoir détersif des savons; s'oppose à la cuisson convenable des légumes et est à l'origine des phénomènes de dépôts de carbonate de calcium dans les circuits de chauffage. La dureté d'une eau est acquise lors de son parcours dans les couches géologiques. Une eau traversant des terrains calcaires et surtout des terrains gypseux se charge fortement en calcium lors de son parcours et peut avoir une dureté élevée.

L'eau souterraine est généralement plus dure que l'eau superficielle. C'est le cas des eaux des deux sources Hamma et Négrine qui présentent successivement une dureté de 590 et 560 mg/L en CaCO₃ et se situent d'après Tableau (10) dans le domaine de dureté très élevée. En effet, les eaux souterraines sont plus riches en acide carbonique, elles possèdent un haut pouvoir solubilisant vis à vis des sols et des roches.

Tableau 10: Classement de la dureté.

Degré de dureté	Concentration en mg/L de CaCO ₃
Douce	0 - 60
Modérément douce	60 - 120
Dure	120 - 180
Très dure	180 Plus

1.9. Calcium:

Le calcium existe dans une eau sous forme de sel de bicarbonates en quantité majoritaire et sous forme de sel de sulfates ou chlorures d'une valeur minoritaire. Il provient de l'attaque

des roches calcaires par l'anhydride carbonique dissous (CO_2). Il constitue l'élément cationique dominant des eaux potables. C'est un élément important de la dureté des eaux.

La quantité du calcium dans l'eau du Hamma est de 168 mg/L et dans l'eau de Négrine est de 156 mg/L. Ces valeurs sont liées à la nature géologique des terrains traversés.

1.10. Magnésium:

Le magnésium dans l'eau provient de l'attaque par l'acide carbonique des roches magnésiennes et de la mise en solution de magnésium sous forme de carbonates (MgCO_3) et de bicarbonates $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Son abondance géologique, sa grande solubilité, sa large utilisation industrielle font que leurs teneurs dans l'eau peuvent être importantes. Le magnésium est un élément important de la dureté de l'eau et très répandu dans la nature, dans de nombreux minéraux et dans les calcaires (2.1% de l'écorce terrestre).

La teneur en magnésium dans l'eau du Hamma est de (41 mg/L), et dans l'eau de Négrine (94 mg/L). Ces concentrations en magnésium sont en relation directe avec la nature géologique des terrains traversés des deux ressources en eau Hamma et Négrine.

1.11. Les chlorures:

L'origine principale des chlorures qui sont très facilement solubles dans les eaux est dû à la dissolution de roches sédimentaires qui se sont déposées en milieu aquatique et qui n'ont pas été complètement lessivées. Les chlorures sont présents dans presque toutes les eaux. Cependant, leur présence n'indique pas obligatoirement une pollution d'origine humaine ou animale, lorsqu'une augmentation de leur concentration est constatée. Les concentrations des chlorures sont très variables, pouvant passer d'une dizaine de mg/L à plus d'un millier de mg/L. Les chlorures dans l'eau ne participent pas pour ainsi dire, aux processus biologiques. La concentration maximale en chlorures est de 250 mg/L car à des concentrations supérieures, l'eau peut avoir un goût de sel. Les chlorures sont aussi des agents corrosifs à des concentrations élevées.

Les eaux souterraines étudiées du Hamma et de Négrine contiennent des quantités différentes en chlorures (128 mg/L) pour Hamma et (397 mg/L) pour Négrine.

1.12. Les sulfates:

Dans l'eau souterraine, la plupart des sulfates proviennent de la dissolution des minéraux comme le gypse. L'invasion d'eau salée et l'exhaure de roches acides sont également des sources de sulfates dans l'eau naturelle. Parmi les minéraux qui contiennent du sulfate on peut

citer le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium et le sulfate de calcium (gypse). Les sulfates peuvent provenir aussi de l'activité agricole ou des déchets industriels.

Il est connu que la concentration en ions sulfates des eaux est variable suivant la nature du sol traversé. Selon nos résultats d'analyse, Hamma renferme 235 mg/L et Négrine 980 mg/L. Les directives de qualité pour l'eau de boisson de l'OMS pour l'eau destinée à la consommation suggèrent que le niveau des sulfates soit inférieur à 400 mg/L. Au delà de cette valeur des troubles diarrhéiques peuvent intervenir notamment chez les enfants. Donc, l'eau du Hamma répond aux normes (OMS) mais l'eau de Négrine dépasse de loin la norme.

1.13. Les nitrates:

La plupart des eaux naturelles contiennent normalement des nitrates à de faibles concentrations (quelques milligrammes par litre). Cependant de nombreuses eaux souterraines et superficielles ont une concentration élevée en nitrate du fait de l'enrichissement des sols par les engrais ou par les rejets d'eaux usées domestiques ou industrielles.

Les normes OMS limitent la teneur en nitrates dans l'eau destinée à la consommation à 50 mg/L. L'analyse des eaux du Hamma et de Négrine indique que la quantité des nitrates est de 3.98 mg/L pour Hamma et 13.16 mg/L pour Négrine, ça répond à la norme OMS.

1.14. Les nitrites:

Les nitrites peuvent se trouver dans l'eau sous forme de nitrites alcalins (nitrite de sodium NaNO_2 , nitrite de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, nitrite de potassium KNO_2) qui sont solubles dans l'eau.

Chez l'homme, la présence de nitrites dans le sang empêche l'hémoglobine de fixer convenablement l'oxygène. C'est l'une des causes de la « maladie bleue du nourrisson », appelée « méthémoglobinémie ». C'est pourquoi la teneur en nitrites dans l'eau potable doit être nulle. Nos eaux Hamma et Négrine sont exemptes de nitrites.

1.15. Conclusion:

Selon les résultats d'analyse physico-chimiques, les deux eaux Hamma et Négrine sont minéralisées et présentent une dureté importante.

2. Essais d'adoucissement chimique des eaux du Hamma et de Négrine:

Dans le but de réaliser l'adoucissement partiel des eaux souterraines du Hamma et de Négrine par les inhibiteurs (KH₂PO₄, Polyphosphates et HEDP), des essais chimiques ont été réalisés à différentes concentrations et les résultats d'analyse chimique (HCO₃⁻, dureté, Ca²⁺, Mg²⁺) et la mesure du pH sont portés dans les Tableaux (11-16).

Les résultats des essais chimiques du traitement des eaux dures du Hamma et Négrine par les inhibiteurs KH₂PO₄, Polyphosphates et HEDP prouvent que chaque inhibiteur a un comportement différent et il agit à des concentrations différentes, cela est dû au mode d'action de l'inhibiteur et à la composition de chaque eau.

Certains auteurs (LIN et SINGER (2005); LIN et SINGER (2006)) précisent que la complexation des anions phosphatés avec les ions calcium (Ca²⁺) facilite leur adsorption sur la surface de la calcite et par conséquent inhibe fortement la précipitation de cette dernière.

Les résultats des Tableaux (11-16) montrent que l'effet de KH₂PO₄ est plus prononcé que l'effet des Polyphosphates et HEDP car il agit à des concentrations beaucoup plus inférieures à celle des Polyphosphates et du HEDP.

BERNARD (1980), MASON et DONALDSON (1982), EFTHIMIOS et al. (1987), GILL (1998) confirment que l'ion PO₄³⁻ s'adsorbe superficiellement sur les germes de calcite, car l'ion (PO₄³⁻) est susceptible de se remplacer localement par l'ion (CO₃²⁻) et donc la croissance du dépôt se bloque par la formation d'apatite aqueuse (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂).

Tableau 11: Adoucissement des eaux du Hamma par KH₂PO₄ à 30°C et pour 3 heures d'agitation.

		KH ₂ PO ₄ (mg/L)						
	Hamma	0.5	0.8	1	2	2.5	3	4
pH	7.17	7.73	7.83	8.20	8.31	8.41	8.50	8.75
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	518	488	476	464	451	421	415	397
Dureté (mg/L)	590	558	487	423	406	354	308	244
Ca ²⁺ (mg/L)	168	160	136	114	108	90	76	54
Mg ²⁺ (mg/L)	40.8	37.9	35.3	33.1	32.8	31	28.3	26.2

Tableau 12: Adoucissement des eaux du Hamma par les Polyphosphates à 30°C et pour 1h 30 d'agitation.

		Polyphosphates (mg/L)							
	Hamma	1	2.5	5	10	12.5	15	17.5	20
pH	7.17	8.00	8.12	8.18	8.23	8.29	8.33	8.47	8.5
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	518	506	488	470	439	421	390	366	354
Dureté (mg/L)	590	570	535	428	405	382	354	314	282
Ca ²⁺ (mg/L)	168	164	152	110	102	94	84	70	60
Mg ²⁺ (mg/L)	40.8	38.4	37.2	36.7	36	35.4	34.9	33.3	31.6

Tableau 13: Adoucissement des eaux du Hamma par le HEDP à 30°C et pour 1 heure d'agitation.

		HEDP (mg/L)							
	Hamma	0.5	1.0	5.0	10.0	50.0	100	150	200
pH	7.17	7.82	8.22	8.35	8.36	8.37	8.40	8.41	8.42
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	518	536.8	451.4	372.1	317.2	292.8	280.6	268.4	250.1
Dureté (mg/L)	590	565	542	504	480	420	368	323	286
Ca ²⁺ (mg/L)	168	160	153	140	132	119	108	96	84
Mg ²⁺ (mg/L)	40.8	39.6	38.3	37	36	29.4	23.5	20.2	18.2

Tableau 14: Adoucissement de l'eau de Négrine par KH_2PO_4 à 30°C et pour 3 heures d'agitation.

		KH_2PO_4 (mg/L)						
	Négrine	0.5	0.75	1	2	2.5	3	5
pH	7.79	7.88	8.25	8.29	8.31	8.32	8.34	8.36
HCO_3^- (mg/L)	561	519	470	433	323	290	275	195
Dureté (mg/L)	780	752	706	682	635	590	510	462
Ca^{2+} (mg/L)	156	152	142	138	126	118	90	76
Mg^{2+} (mg/L)	93.6	89.8	84.2	80.9	78	70.8	68.4	64.1

Tableau 15: Adoucissement de l'eau de Négrine par les Polyphosphates à 30°C et pour 1h 30 d'agitation.

		Polyphosphates (mg/L)								
	Négrine	0.1	0.25	0.5	1	1.5	2	4	5	6
pH	7.79	8.08	8.08	8.14	8.28	8.38	8.41	8.42	8.40	8.42
HCO_3^- (mg/L)	561	476	378	354	336	311	293	256	231	220
Dureté (mg/L)	780	726	707	629	617	589	595	557	515	488
Ca^{2+} (mg/L)	156	154	152	142	140	130	129	121	106	96
Mg^{2+} (mg/L)	93.6	81.8	78.9	65.8	64.1	63.4	62	61.2	60	59.5

Tableau 16: Adoucissement des eaux de Négrine par le HEDP à 30°C et pour 1 heure d'agitation.

	Négrine	HEDP (mg/L)								
		1	2.5	5	10	15	20	50	80	100
pH	7.79	8.10	8.15	8.24	8.31	8.32	8.33	8.34	8.36	8.42
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	561	537	519	494	464	439	415	390	366	321
Dureté (mg/L)	780	742	720	709	674	632	615	570	518	460
Ca ²⁺ (mg/L)	156	150	142	139	133	121	116	104	90	72
Mg ²⁺ (mg/)	93.6	88.1	87.6	86.8	82	79.1	78	74.6	70.3	67.2

2.1. Evaluation du taux d'abattement des eaux du Hamma et de Négrine:

Les essais effectués en présence de KH₂PO₄, Polyphosphates et HEDP pour les eaux du Hamma et Négrine donnent des courbes croissantes du taux d'abattement des (HCO₃⁻, Ca²⁺ et Mg²⁺) en fonction de la quantité ajoutée de chaque inhibiteur. Voir Figures (35 - 40) et Tableaux de résultats Annexe (11, 12).

Les Figures (35, 37) du taux d'abattement des ions (HCO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺) des eaux dures du Hamma traitées par KH₂PO₄ et Polyphosphates à 30°C montrent que les ions Ca²⁺ s'éliminent mieux que les ions Mg²⁺ et HCO₃⁻ dans l'eau du Hamma. Par contre dans l'eau de Négrine les ions HCO₃⁻ s'éliminent mieux que Ca²⁺ et Mg²⁺ Figure (36, 38). Les Figures (39, 40) du taux d'abattement des eaux du Hamma et Négrine traitées par HEDP montrent que dans l'eau du Hamma il y a une compétition d'élimination entre ions (HCO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺). Par contre, dans l'eau de Négrine, HEDP élimine les ions Ca²⁺ mieux que les ions (HCO₃⁻ et Mg²⁺).

Le taux d'abattement du calcium atteint 35.71 % quand on ajoute 2 mg/L de KH₂PO₄ à l'eau du Hamma et la concentration résiduelle du Ca²⁺ est de l'ordre de 108 mg/L. Voir Tableau précédent (11) et Annexe (11) – Tableau (11a). On aboutit à un taux de 42.30 % pour un ajout de 3 mg/L de KH₂PO₄ à l'eau de Négrine avec une concentration résiduelle de l'ordre de 90 mg/L. Voir Annexe (12) – Tableau (12a).

L'adoucissement des eaux dures du Hamma et Négrine par les Polyphosphates à 30°C consomme 10 mg/L pour l'eau du Hamma, pour que le taux d'abattement atteint 39.28 % et

une concentration résiduelle en calcium de 102 mg/L (Annexe (11) – Tableau (11b)). La concentration de 5 mg/L de Polyphosphates dans l'eau de Négrine est nécessaire pour avoir un taux d'abattement de 32.05 % et une concentration résiduelle en calcium de 106 mg/L (Annexe (12) – Tableau (12b)).

Le traitement de l'eau du Hamma par HEDP a consommé 100 mg/L pour réduire la concentration du (Ca^{2+}) à une valeur de 108 mg/L ce qui correspond à un taux d'abattement du calcium de 35.71 % et on atteint une concentration résiduelle de calcium de 104 mg/L quand on ajoute 50 mg/L de HEDP à l'eau de Négrine ce qui correspond à un taux d'abattement de 33.33 % (Annexes (11, 12) – Tableau (11c, 12c)).

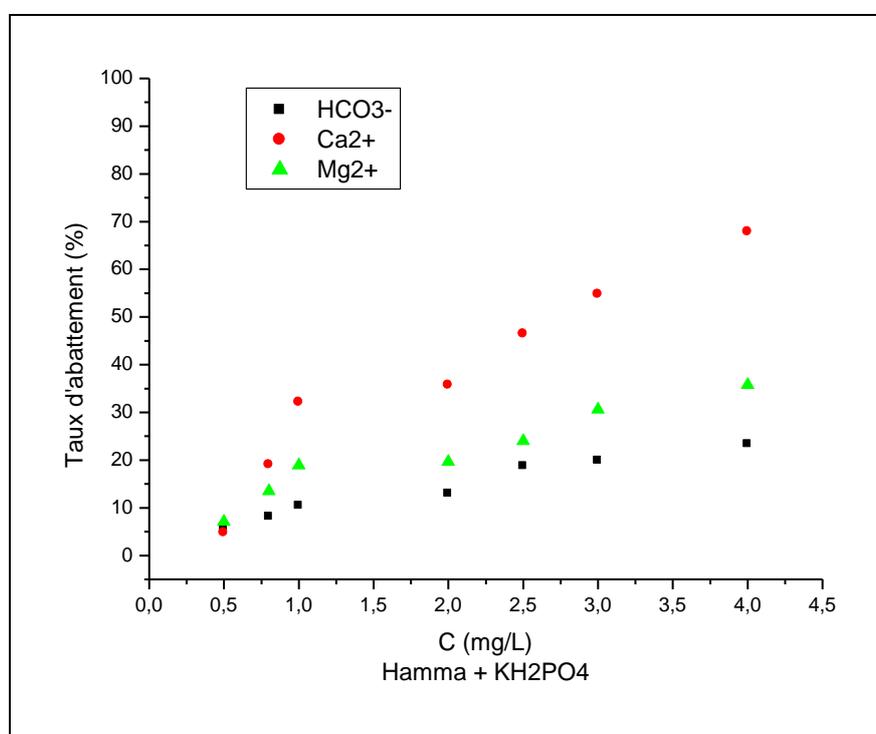


Figure 35 : Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Hamma en fonction de la concentration de KH_2PO_4 à 30°C et pour 3 heures d'agitation.

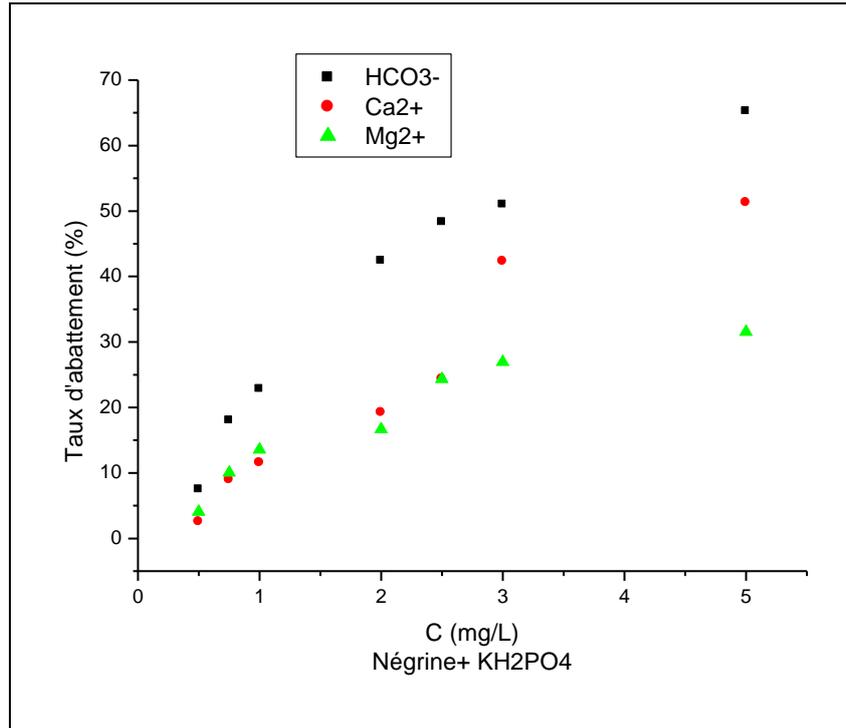


Figure 36: Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Négrine en fonction de la concentration de KH_2PO_4 à 30°C et pour 3 heures d'agitation.

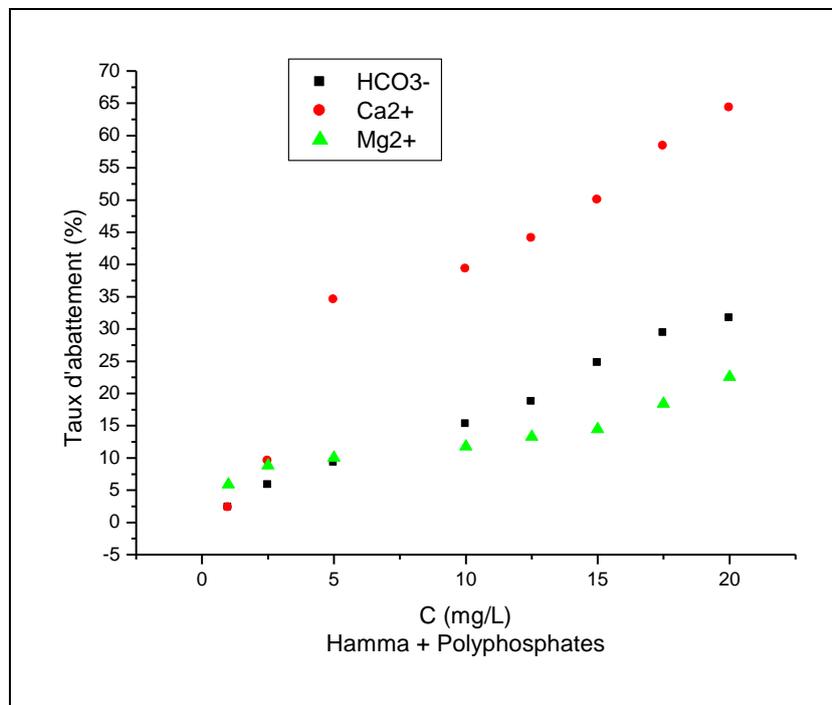


Figure 37: Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Hamma en fonction de la concentration des Polyphosphates à 30°C et pour 1h 30 d'agitation.

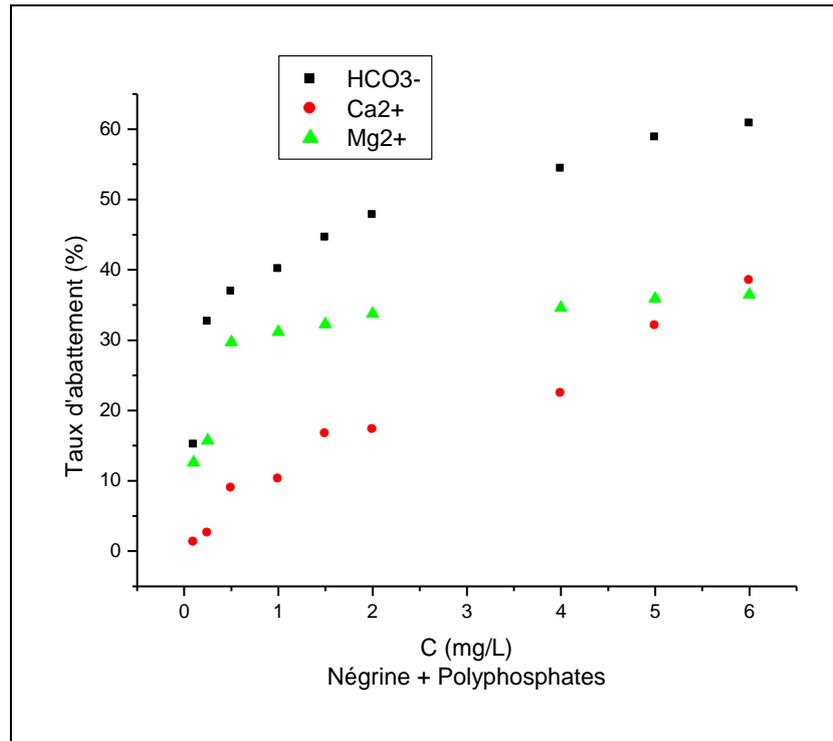


Figure 38: Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Négrine en fonction de la concentration des Polyphosphates à 30°C et pour 1h 30 d'agitation.

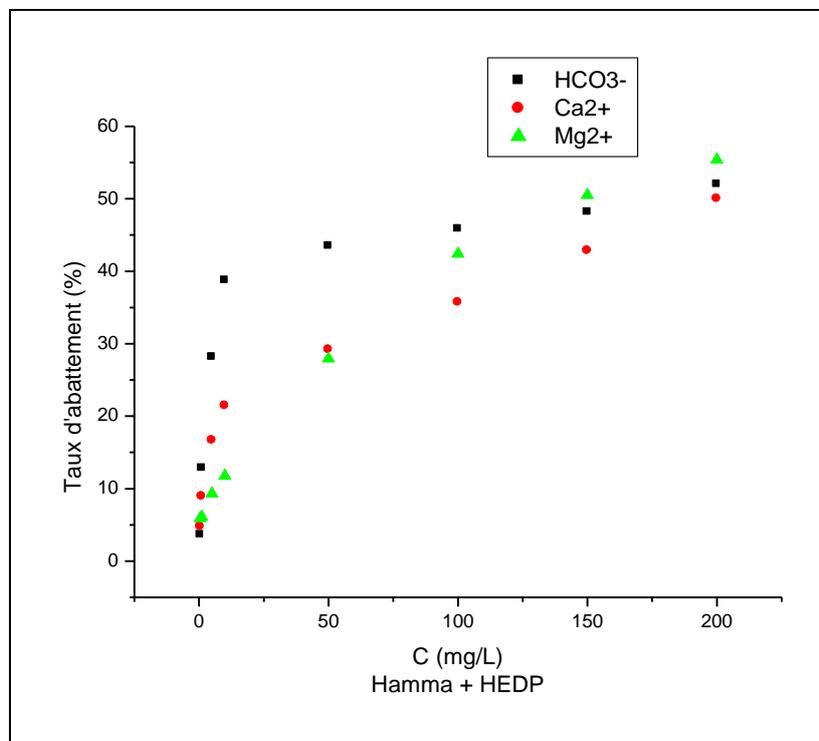


Figure 39: Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Hamma en fonction de la concentration d'HEDP à 30°C et pour 1 heure d'agitation.

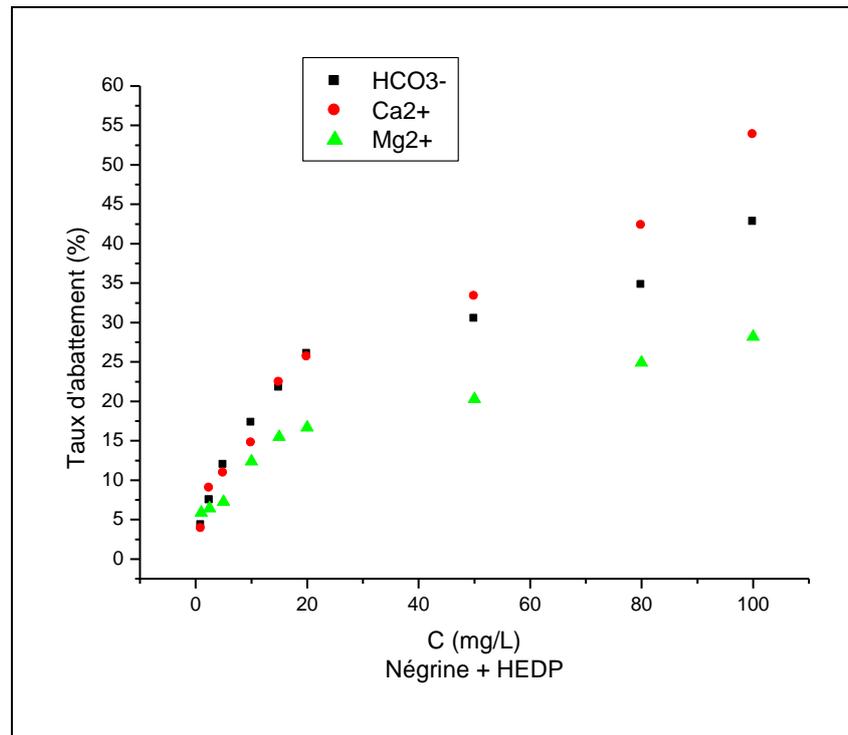


Figure 40: Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Négrine en fonction de la concentration d'HEDP à 30°C et pour 1 heure d'agitation.

2.2. Conclusion:

Les résultats obtenus montrent que :

- Les essais chimiques appliqués sur l'eau du Hamma et de Négrine à la température des sources 30°C montrent que l'inhibition partielle de la dureté nécessite l'ajout de KH_2PO_4 à une concentration de 2 mg/L pour Hamma et de 3 mg/L pour Négrine. Par contre, le traitement des eaux du Hamma et Négrine par les Polyphosphates inhibe partiellement l'entartrage à une concentration d'ajout de 10 mg/L pour l'eau du Hamma et de 5 mg/L pour l'eau de Négrine.
- L'adoucissement partiel des eaux dures du Hamma et de Négrine avec le HEDP à la température de 30°C est réalisé pour un ajout de 100mg/L à l'eau du Hamma et pour un ajout de 50 mg/L pour l'eau de Négrine.

3. Essais de précipitation contrôlée rapide (PCR):

Dans le but de déterminer le pouvoir entartrant des eaux brutes par rapport aux eaux traitées du Hamma et de Négrine avec les inhibiteurs chimiques KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP, nous avons utilisé la méthode de précipitation contrôlée rapide.

Les Figures (41 - 52) montrent l'allure des courbes PCR de l'eau brute du Hamma et de Négrine par rapport à l'eau traitée avec les différents inhibiteurs. Ces Figures donnent les courbes $\text{pH} = f(t)$ et $\text{résistivité} = f(t)$ et les résultats sont donnés par les Annexes (13 - 24).

La conductivité représente la quantité d'ions présents dans l'eau. Par conséquent, lorsqu'il y a précipitation, donc consommation d'ions (Ca^{2+} , CO_3^{2-} , H^+ ...), on observe une diminution de la conductivité, d'où une augmentation de la résistivité.

L'utilisation du KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP à de très faibles concentrations apportent des modifications aux courbes PCR correspondantes aux eaux traitées par rapport aux eaux brutes voir Figures (41 - 46).

Selon les Figures (41 - 52), pour la courbe $\text{pH} = f(t)$ pour l'eau brute du Hamma ou de Négrine, on observe trois phases distinctes.

Dans la première phase, on a une augmentation du pH: le dégazage du CO_2 qui prédomine sur la précipitation du CaCO_3 , puisqu'on n'a pas atteint un degré de sursaturation suffisamment élevé ($\delta < 40$), engendre une consommation d'ions H^+ .

Dans la seconde phase, le pH tend à diminuer du fait de la précipitation du carbonate de calcium qui prend le relais sur le dégazage selon la réaction:



Dans la troisième partie, le dégazage de CO_2 et la précipitation du CaCO_3 tendent à s'équilibrer, donc on observe une stabilisation du pH.

En plus, il est à remarquer que le pH de l'eau brute diminue généralement avant celui de l'eau traitée (retard à la précipitation) et diminue plus rapidement (différence de cinétique de précipitation) lors de l'utilisation du KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP comme des inhibiteurs d'entartrage.

D'après HUI et LEDION (2002), le maximum dans les courbes de $\text{pH} = f(t)$ correspond au seuil de précipitation du carbonate de calcium dans l'eau brute. Le début de la précipitation est également indiqué par un changement de pente de la courbe de résistivité en fonction du temps, tandis que la pente au - delà de l'inflexion caractérise la cinétique de précipitation du

CaCO₃. Cette dernière devient plus faible pour les eaux traitées avec KH₂PO₄, Polyphosphates ou HEDP.

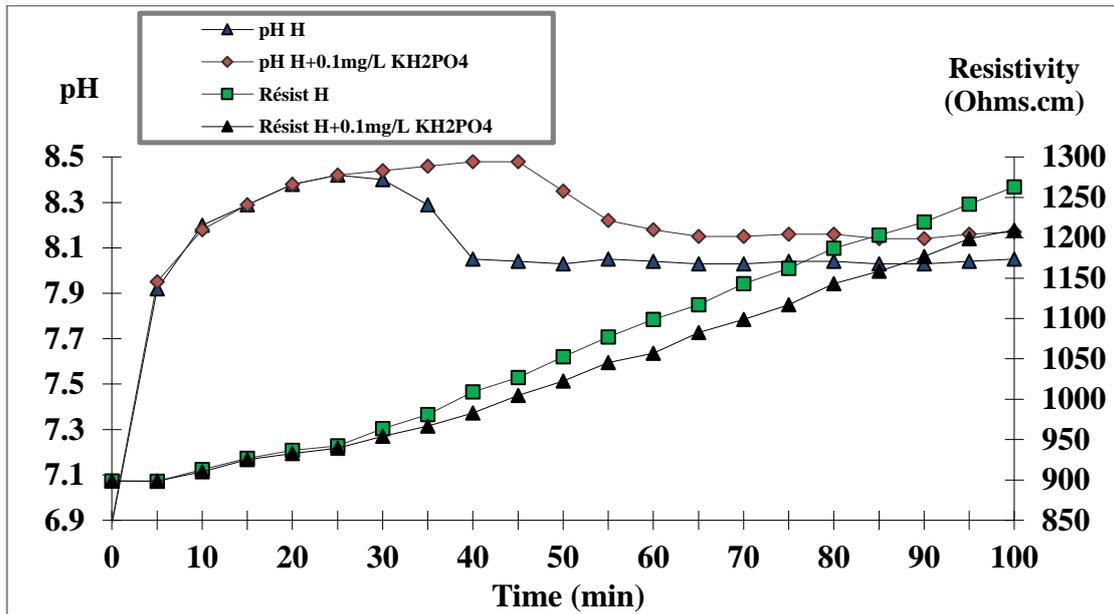


Figure 41: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 0.1 mg/L de KH₂PO₄.

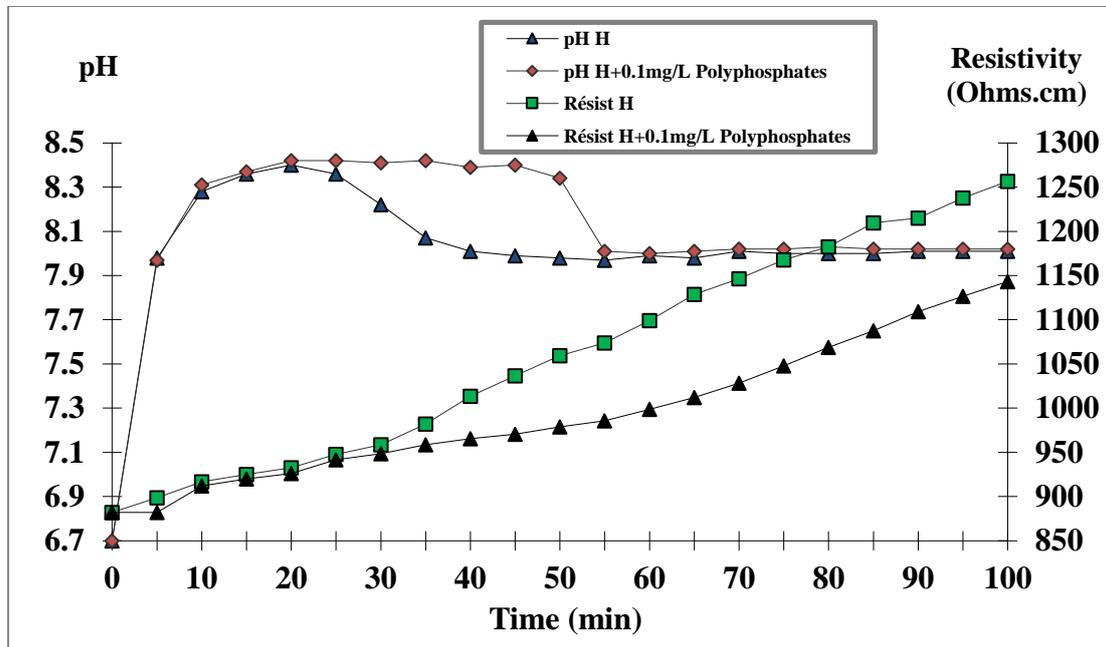


Figure 42: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 0.1 mg/L de Polyphosphates.

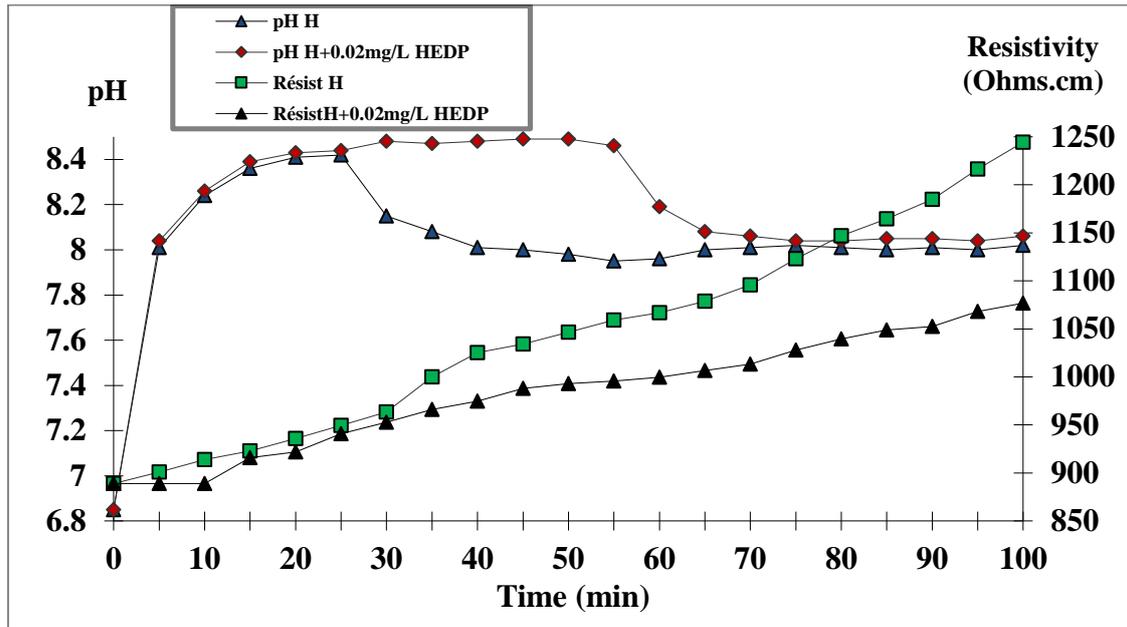


Figure 43: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 0.02 mg/L d'HEDP.

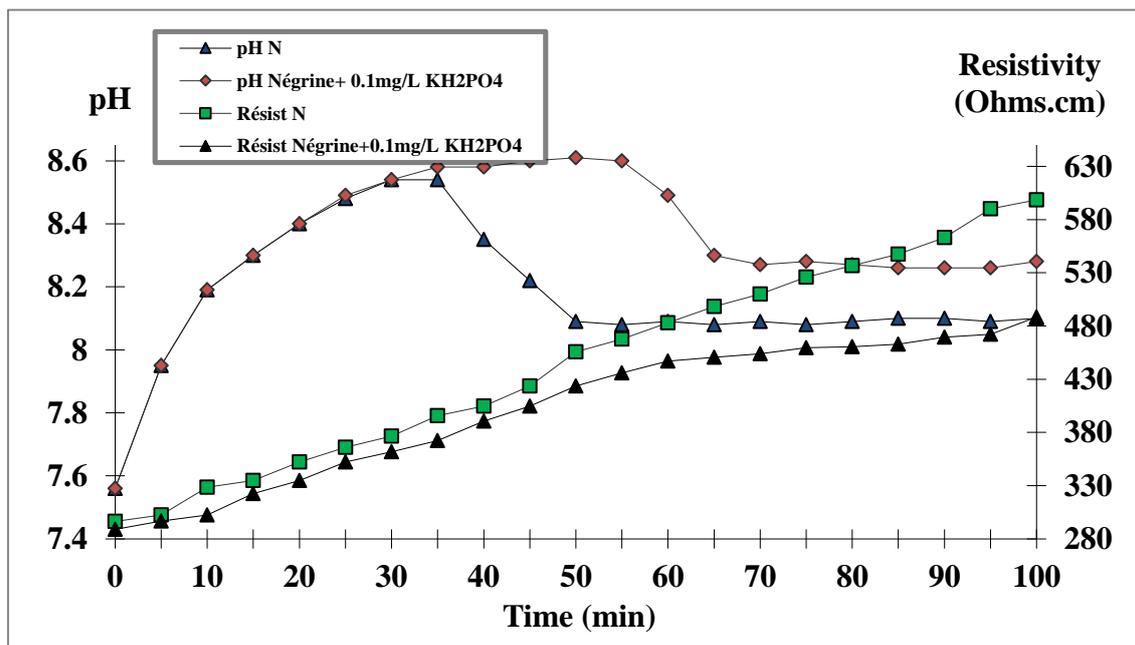


Figure 44: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau de Négrine traitée avec 0.1 mg/L de KH₂PO₄.

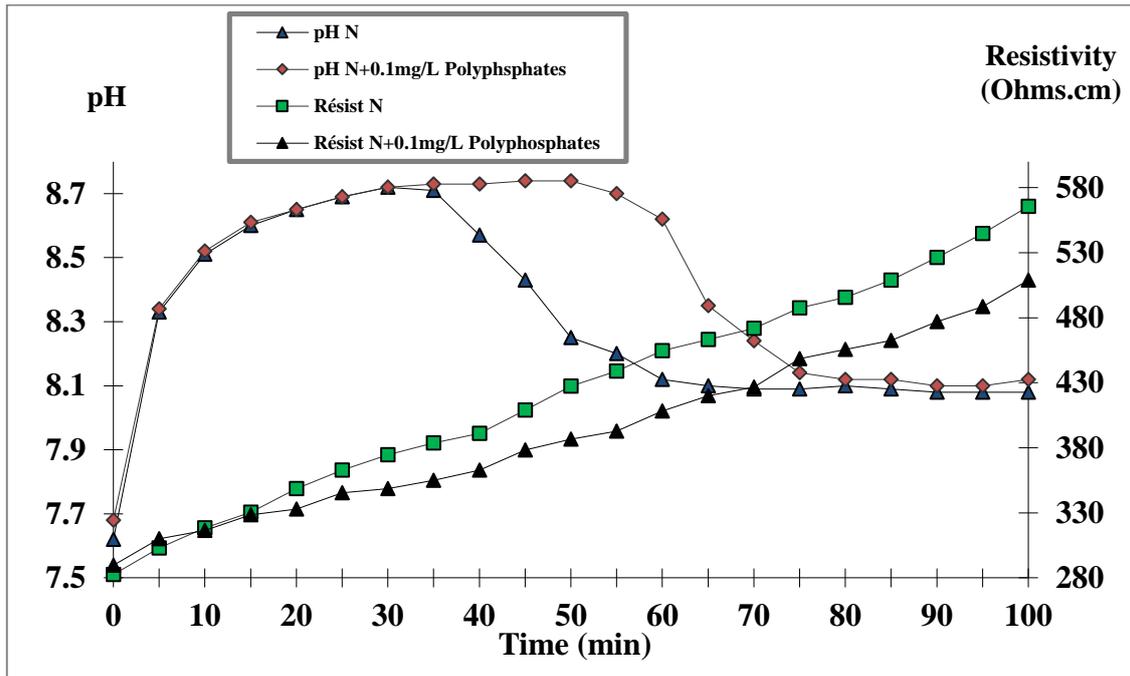


Figure 45: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau de Négrine traitée avec 0.1 mg/L de Polyphosphates.

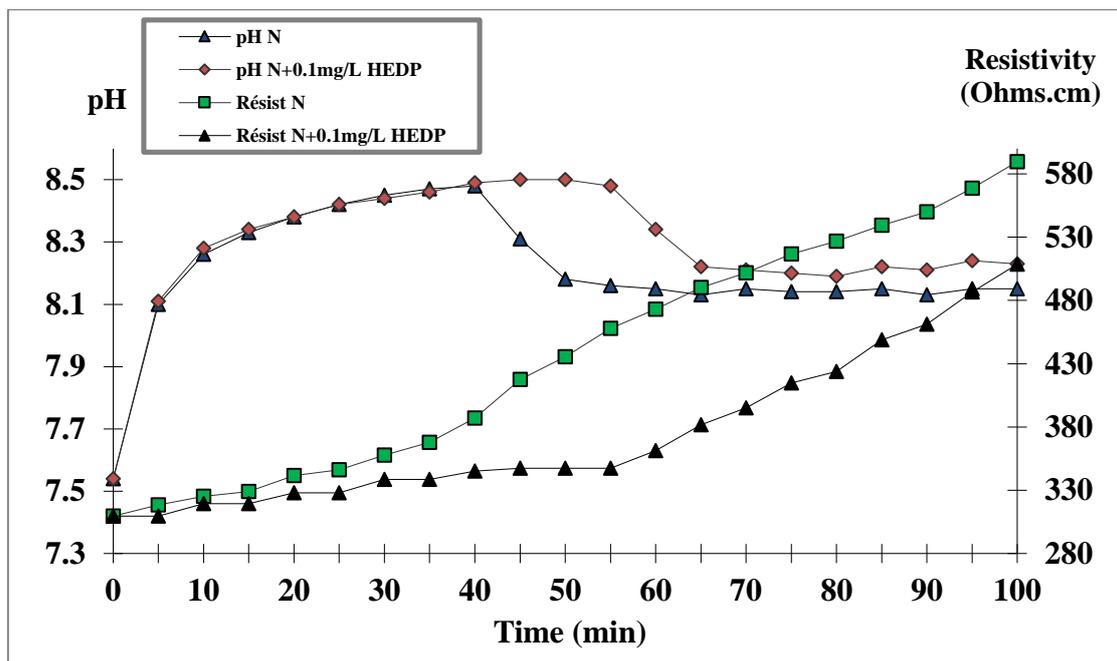


Figure 46: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau de Négrine traitée avec 0.1 mg/L d'HEDP.

L'allure des courbes pour une efficacité de 100 % correspondant à l'inhibition totale du carbonate de calcium est donnée par les Figures (47 - 52).

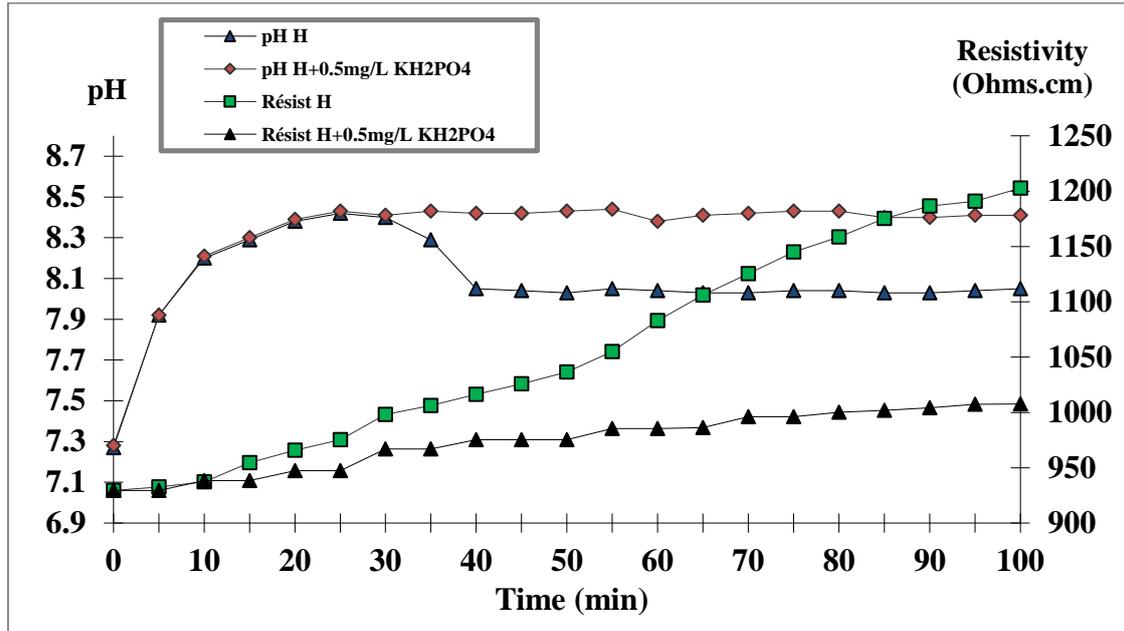


Figure 47: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 0.5 mg/L de KH₂PO₄.

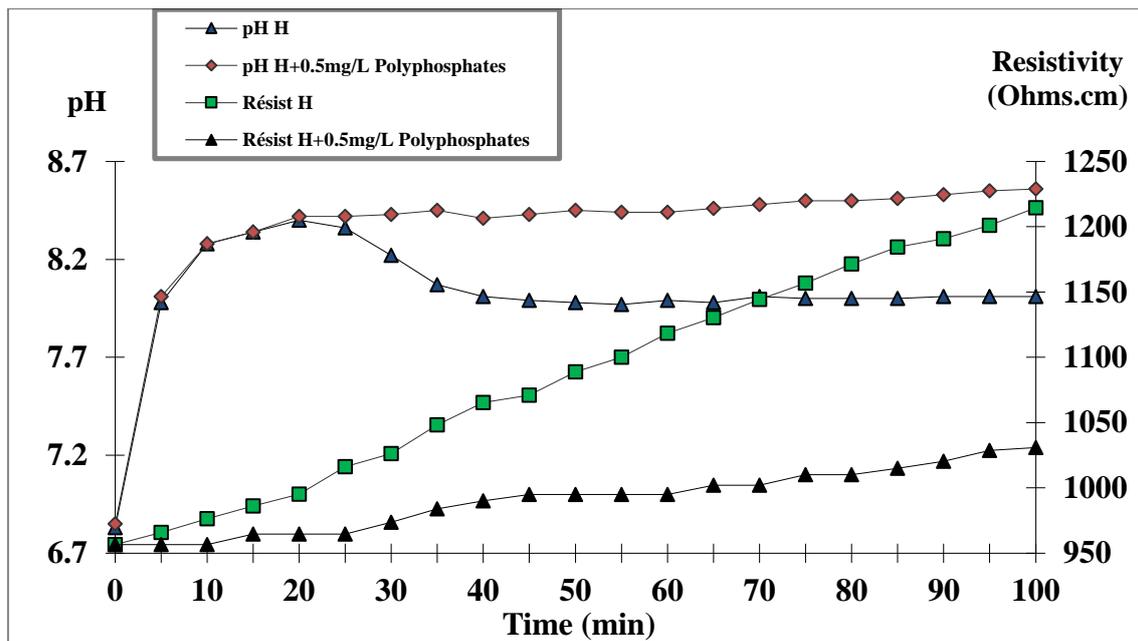


Figure 48: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 0.5 mg/L de Polyphosphates.

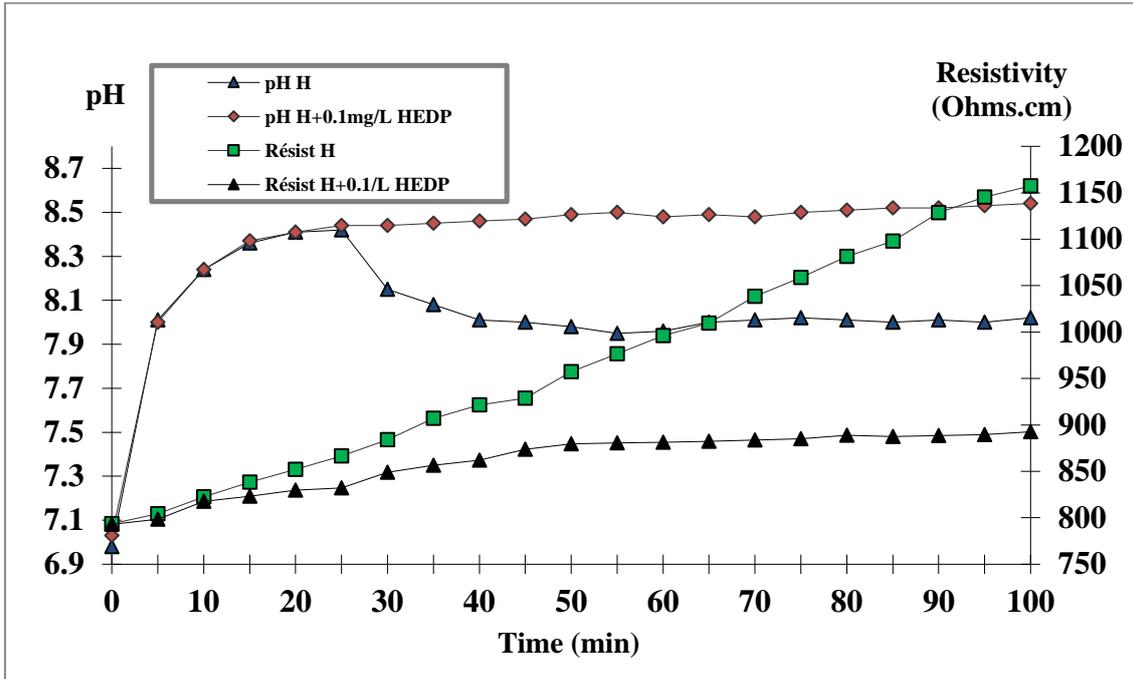


Figure 49: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau du Hamma traitée avec 0.1 mg/L d'HEDP.

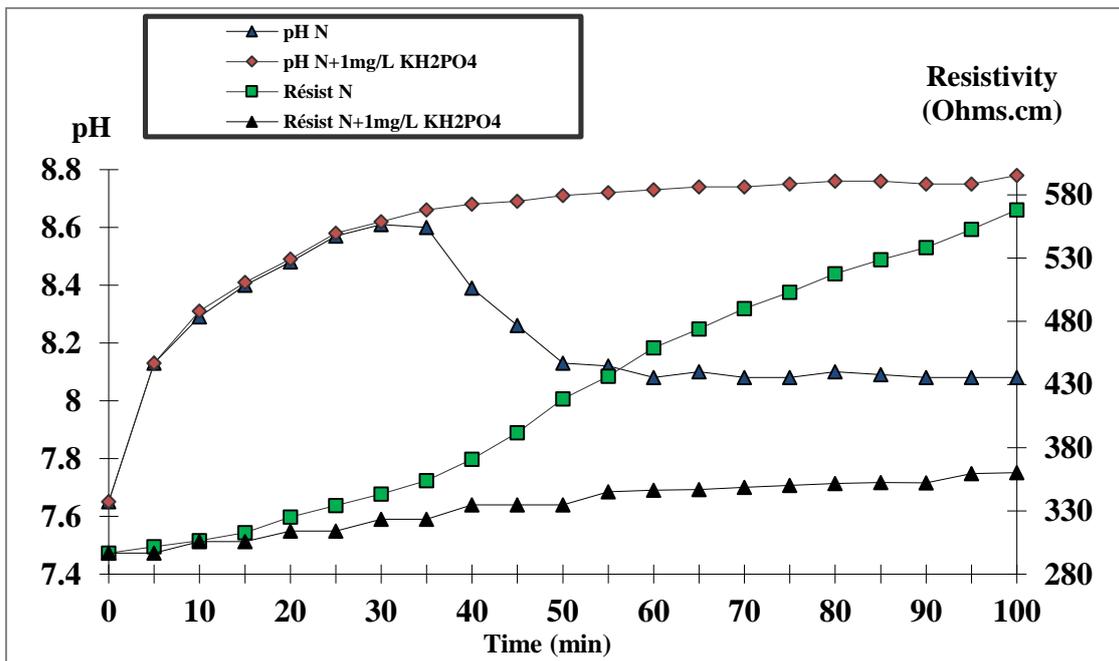


Figure 50: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau de Négrine traitée avec 1 mg/L de KH₂PO₄.

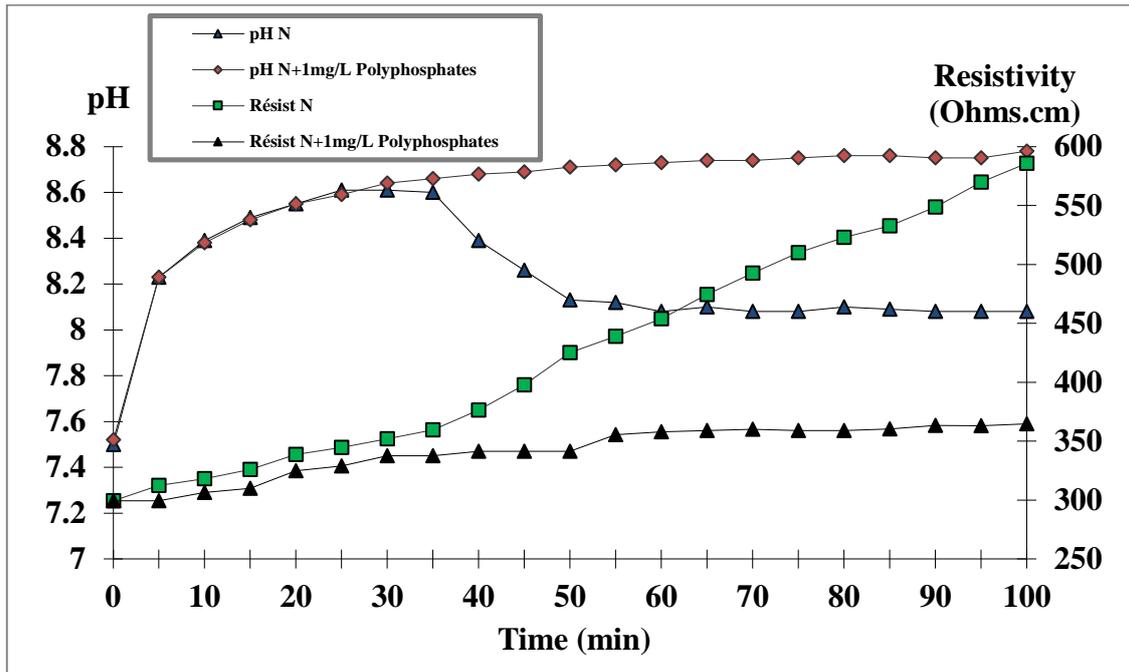


Figure 51: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau de Négrine traitée avec 1 mg/L de Polyphosphates.

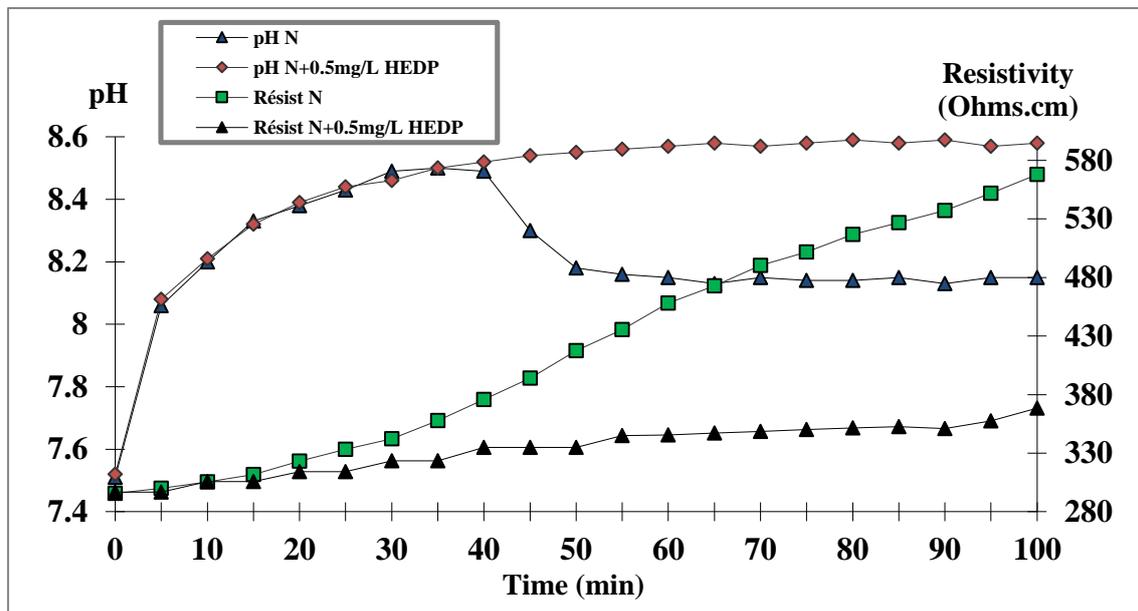


Figure 52: Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) de l'eau de Négrine traitée avec 0.5 mg/L d'HEDP.

Les essais PCR effectués à 30°C et en présence de KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP donnent des courbes d'efficacité croissantes en fonction de la quantité ajoutée. Voir Figures (53 - 58).

On voit qu'avec un ajout de 0.1 mg/L de KH_2PO_4 l'efficacité atteint 68 % et pour le même ajout de Polyphosphates à l'eau du Hamma, l'efficacité est de 62 %. Figures (53, 54). Par contre, le traitement de l'eau du Hamma par HEDP prouve qu'un ajout de 0.02 mg/L suffit pour atteindre une efficacité de 68.8 % Figure (55). Il est important de signaler aussi que l'effet retardateur du HEDP avec un blocage totale de la germination-croissance est plus prononcé car on atteint une efficacité de 100 % pour un ajout seulement de 0.1 mg/L comparativement à un ajout de 0.5 mg/L de KH_2PO_4 et 0.5 mg/L de Polyphosphates à l'eau du Hamma.

Le calcul d'efficacité du traitement de l'eau de Négrine avec KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP a prouvé qu'un ajout de 0.1 mg/L de KH_2PO_4 ou Polyphosphates à l'eau de Négrine est suffisant pour avoir une efficacité de 56 % pour KH_2PO_4 et de 47 % pour Polyphosphates Figures (56, 57), l'efficacité est de 69 % pour un ajout de 0.1 mg/L de HEDP à l'eau de Négrine Figure (58) et on atteint une efficacité de 100 % pour un ajout de (1 mg/L) de KH_2PO_4 , (1 mg/L) Polyphosphates ou (0.5 mg/L) HEDP.

En plus, il est à constater que l'eau de Négrine nécessite des concentrations supérieures en inhibiteurs (KH_2PO_4 , Polyphosphates, HEDP) par rapport à l'eau du Hamma pour atteindre une inhibition partielle ou totale. Voir les Figures (53 - 58).

La présence de KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP jouent un rôle extrêmement important dans la cinétique de détartrage car la présence de très faibles quantités de KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP dans les eaux du Hamma et de Négrine a une influence sur la vitesse de cristallisation du carbonate de calcium.

La réduction du taux de précipitation de CaCO_3 par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP peut être expliquée par l'adsorption de ces derniers chargés négativement sur la calcite et les sites actifs de croissance des cristaux de CaCO_3 . Les sites de croissance sont bloqués, donnant ainsi lieu à des taux réduits d'entartrage.

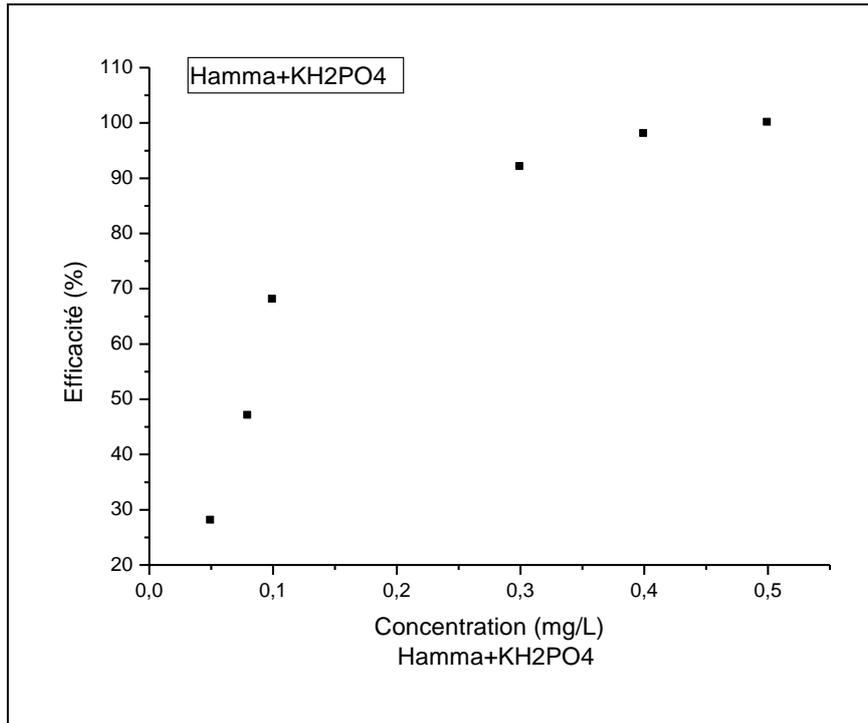


Figure 53: Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration du KH_2PO_4 dans l'eau du Hamma.

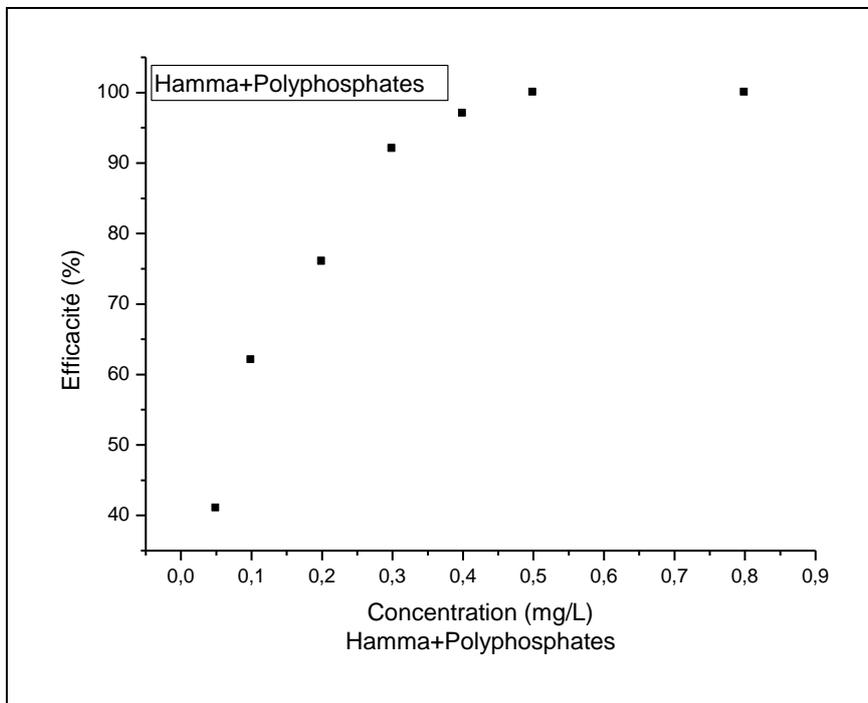


Figure 54: Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration des Polyphosphates dans l'eau du Hamma.

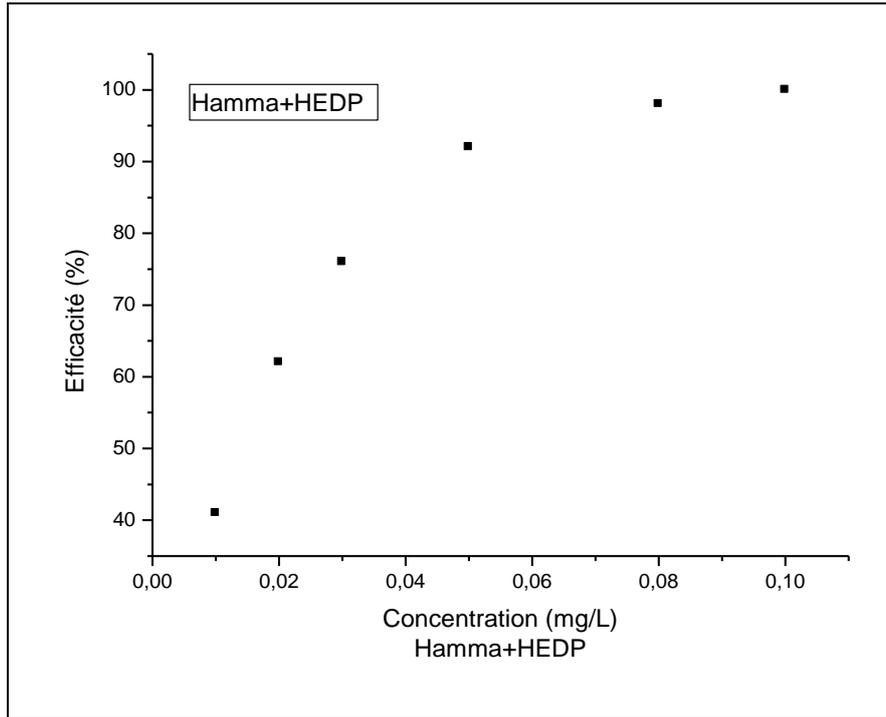


Figure 55: Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration d'HEDP dans l'eau du Hamma.

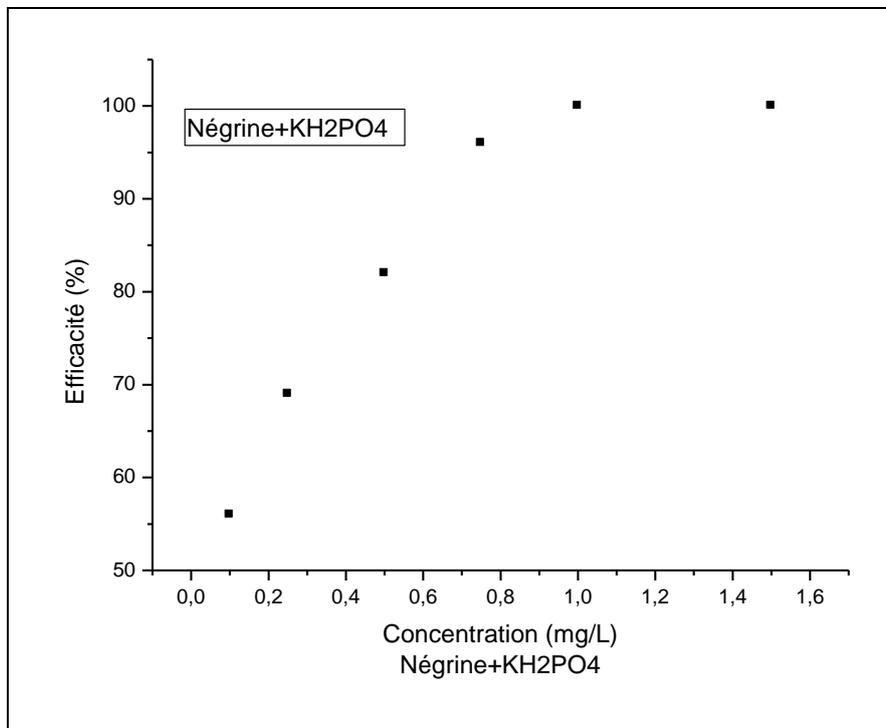


Figure 56: Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration du KH_2PO_4 dans l'eau de Négrine.

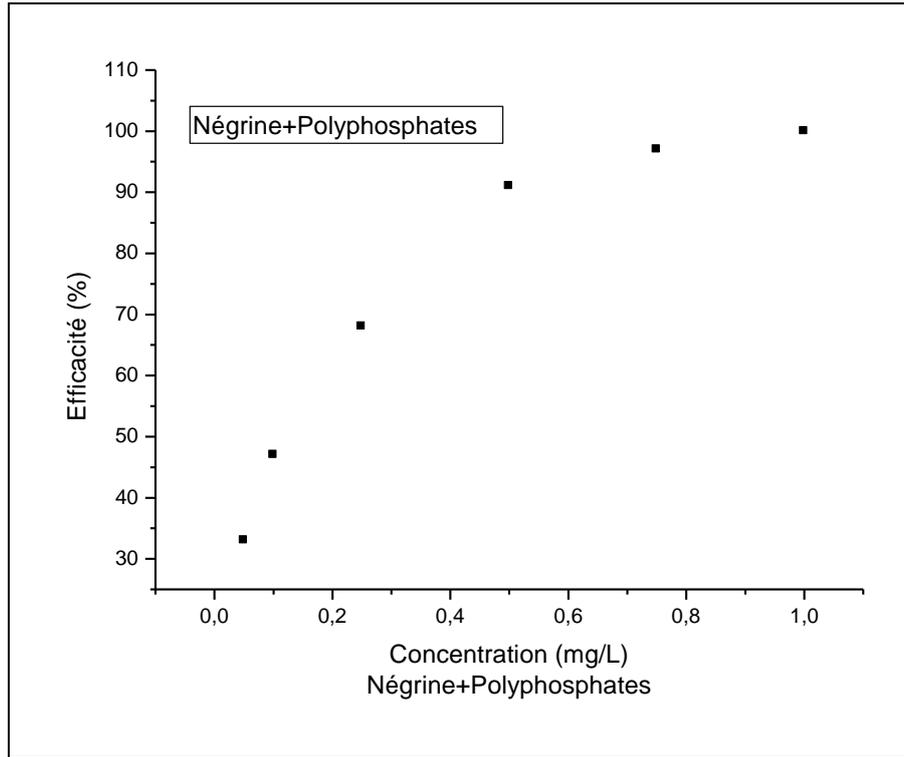


Figure 57: Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration des Polyphosphates dans l'eau de Négrine.

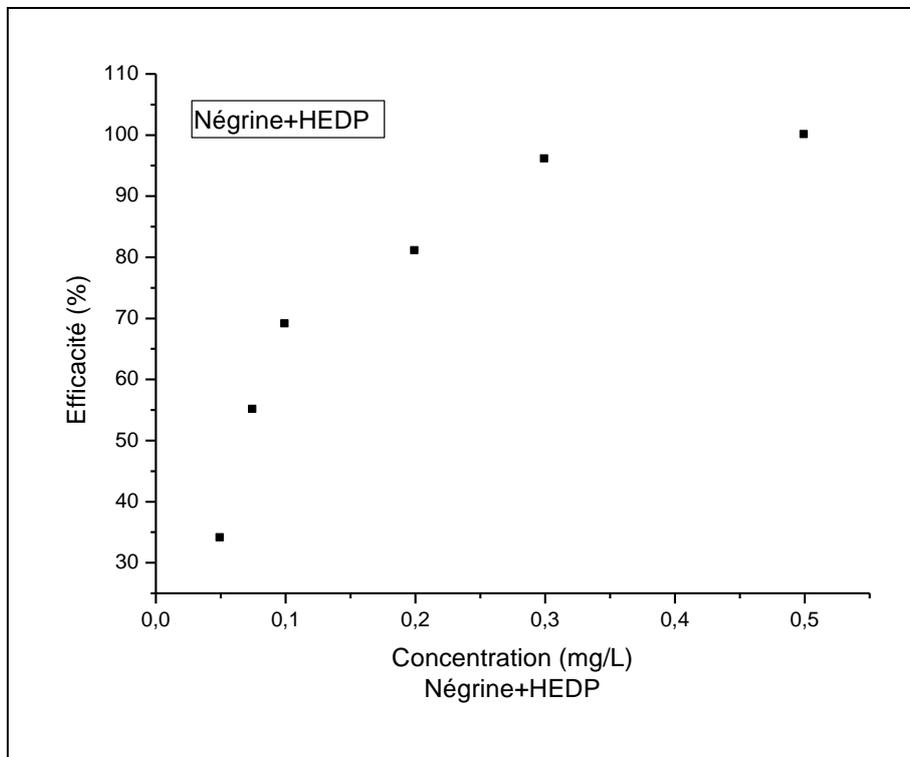


Figure 58: Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration d'HEDP dans l'eau de Négrine.

3.1. Conclusion:

Les résultats obtenus montrent que l'utilisation de la méthode PCR nous permet de caractériser le pouvoir entartrant des eaux du Hamma et Négrine. Le traitement chimique de ces eaux dures par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP révèle que l'effet inhibiteur du HEDP sur ces eaux se produit à des concentrations nettement inférieures à celles de KH_2PO_4 et Polyphosphates, ce qui traduit l'effet inhibiteur important du HEDP sur le blocage du phénomène de germination-croissance du carbonate de calcium.

Les inhibiteurs KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP ont un effet inhibiteur plus efficace sur l'eau du Hamma que sur l'eau de Négrine car ils réagissent à des concentrations plus faibles avec l'eau du Hamma. Cela est liée à la composition de chaque eau. L'eau du Hamma contient une dureté temporaire facile à inhiber et l'eau de Négrine contient une dureté permanente qui nécessite d'importantes concentrations d'inhibiteurs pour l'adoucissement de cette eau.

4. Essais d'entartrage accéléré:

4.1. Essais d'entartrage accéléré sur l'eau brute du Hamma et de Négrine:

Pour déterminer le pouvoir entartrant de l'eau brute du Hamma et Négrine, nous avons utilisé la méthode électrochimique d'entartrage accéléré à un potentiel négativement imposé (-1V) par rapport à une électrode de référence au calomel saturée en KCl.

La Figure (59) montre l'allure de la courbe chronoampérométrique de l'eau brute du Hamma.

A partir de cette courbe, on peut déterminer :

- le temps d'entartrage (t_E) de l'eau brute du Hamma qui est de 9.7min
- le courant résiduel (I_R) qui est de 0.044 mA

La courbe chronoampérométrique de l'eau brute de Négrine est donnée par la Figure (60), le temps d'entartrage de cette eau est de 13.5 min et le courant résiduel est de 42 μA .

Les valeurs des temps d'entartrage pour Hamma ($t_E = 9.7$ min), et pour Négrine ($t_E = 13.5$ min) correspondent à des eaux entartrantes avec de faibles courants résiduels (44 μA pour Hamma et 42 μA pour Négrine). Ce qui entraîne la formation des précipités bien adhérents de carbonate de calcium (GHIZELLAOUI, 2006).

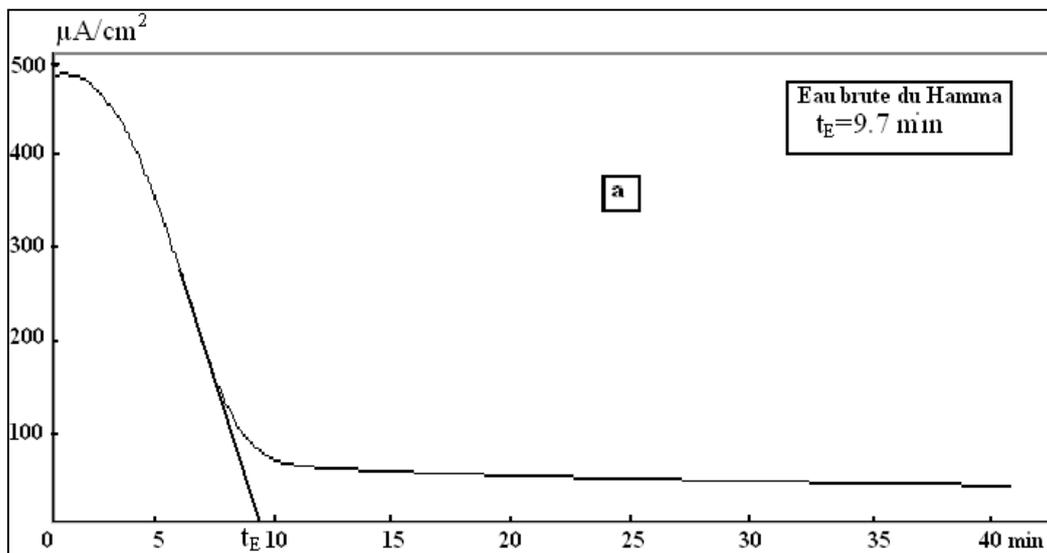


Figure 59: Courbe chronoampérométrique de l'eau brute du Hamma à 30°C.

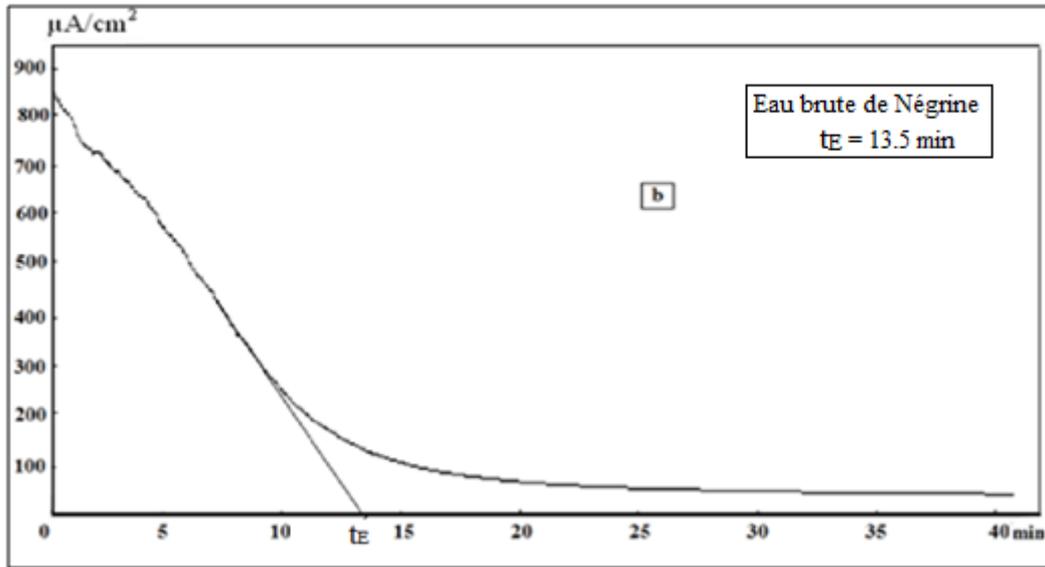


Figure 60: Courbe chronoampérométrique de l'eau brute de Négrine à 30°C.

Sachant que la dureté de l'eau du Hamma est de 59°F et celle de Négrine est de 56°F, on peut classer le pouvoir entartrant de l'eau du Hamma et l'eau de Négrine par le temps d'entartrage et l'indice d'entartrage de l'eau brute de chaque source.

D'après LEDION et al. (1985), l'indice d'entartrage i est défini par:

$$i = 1000 / (t_E (\text{min}))$$

Cet indice permet de classer les eaux de la manière suivante:

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

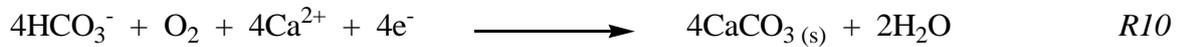
Comme Hamma présente un temps d'entartrage (t_E) de (9.7 min) et pour Négrine (13.5 min), le calcul de l'indice d'entartrage a donné une valeur de 103.09 min^{-1} pour Hamma et 74.04 min^{-1} pour Négrine.

Donc, on peut classer l'eau du Hamma comme une eau extrêmement entartrante et l'eau de Négrine comme une eau très entartrante.

4.2. Effet de la température sur le pouvoir entartrant des eaux brutes du Hamma et de Négrine:

L'étude d'entartrage accéléré effectuée sur les eaux brutes du Hamma et de Négrine à des températures croissantes (20°C–50°C) a montré que l'augmentation de la température fait

diminuer le temps d'entartrage et augmente le courant résiduel des courbes chronoampérométriques. Voir Tableaux (17, 18). KETRANE et al. (2009) ont confirmé que l'augmentation de la température diminue la solubilité de l'oxygène dissous dans l'eau ce qui diminue la formation du carbonate de calcium (R10).



L'augmentation du courant résiduel en fonction de la température d'après KETRANE et al. (2009), est expliquée par l'effet de l'agitation thermique et par deux autres effets combinés: la diminution de la viscosité de la solution et l'augmentation du coefficient de diffusion.

En effet, KUNJAPUR et al. (1987) ont montré que la réaction de réduction de l'oxygène dissous (R8) est accélérée par une augmentation de la température.



Ce qui implique l'accélération de la formation du carbonate de calcium (R12) et l'eau devient plus entartrante.



Dans cette étude, l'effet de la température est plus prononcé sur l'eau du Hamma que l'eau de Négrine, car en augmentant la température de 20°C à 30°C, le temps d'entartrage et le courant résiduel varient de 68% et 170% pour Hamma par contre ces deux paramètres ne varient que de 39% et 68% pour Négrine.

4.2.1. Effet de la température sur l'eau du Hamma:

L'entartrage accéléré de l'eau du Hamma à différentes températures (T = 20°C, 30°C, 40°C et 50°C), a donné les courbes chronoampérométriques qui sont données par la Figure (61).

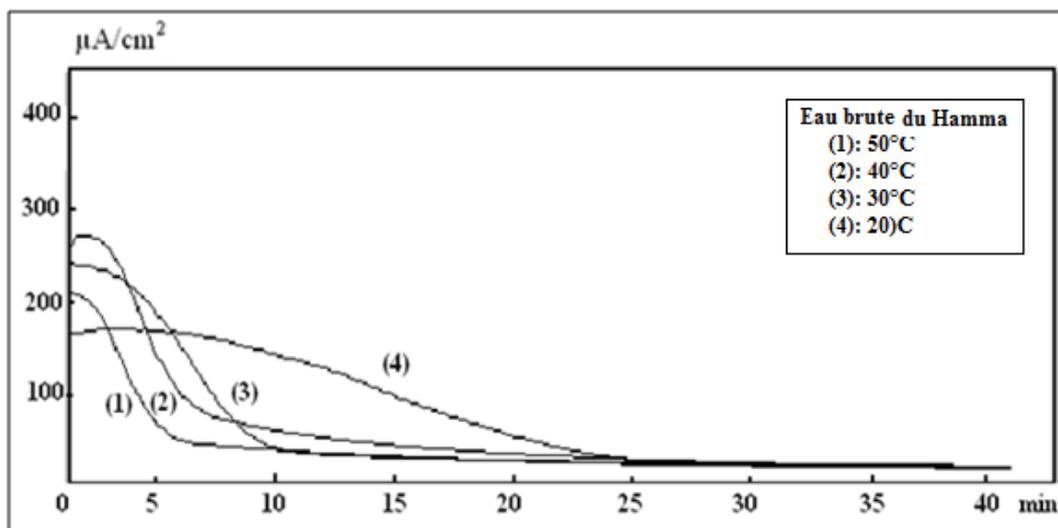


Figure 61: Courbes chronoampérométriques de l'eau brute du Hamma à différentes températures.

On donne dans le (Tableau, 17), le temps d'entartrage, le courant résiduel et l'indice d'entartrage des courbes chronoampérométriques de l'eau brute du Hamma à différentes températures.

En plus, nous avons observé que l'augmentation de la température est accompagnée par l'abaissement des valeurs du temps d'entartrage suite à l'accroissement de la vitesse de réduction de l'oxygène qui entraîne une légère augmentation du courant résiduel, mais les dépôts restent relativement compacts.

A la température de la source (30°C), l'eau du Hamma est classée comme une eau extrêmement entartrante. Par contre, à une température inférieure à 30°C, l'eau du Hamma devient très entartrante.

Tableau 17: Temps d'entartrage, courant résiduel et l'indice d'entartrage des courbes chronoampérométriques de l'eau du Hamma à différentes températures.

Température d'essai (°C)	t_E (min)	$I_R \cdot 10^{-6}$ (A)	$i = 1000/t_E$ (min)
20	26.2	40.30	38.16
30	9.70	44.00	103.09
40	7.40	46.00	135.13
50	6.30	49.50	158.73

4.2.2. Effet de la température sur l'eau de Négrine:

La Figure (62) présente l'allure des courbes chronoampérométriques réalisées sur l'eau brute de Négrine à des températures de: 20°C, 30°C, 40°C et 50°C.

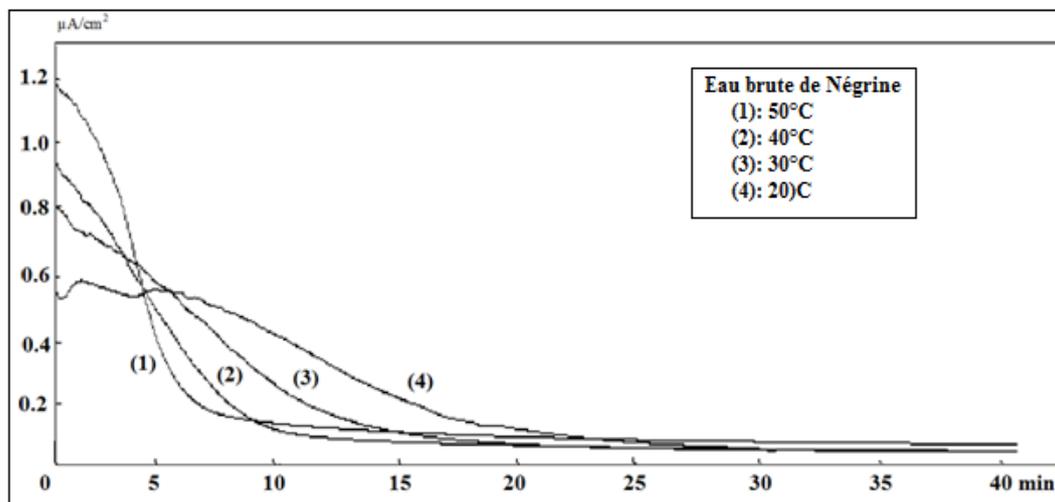


Figure 62: Courbes chronoampérométriques de l'eau brute de Négrine à différentes températures (20°C, 30°C, 40°C et 50°C).

Le temps d'entartrage, le courant résiduel et l'indice d'entartrage des essais d'entartrage accéléré effectués sur l'eau de Négrine et à différentes températures, sont donnés dans le (Tableau, 18).

Comme pour les eaux du Hamma, il est à constater aussi une diminution du temps d'entartrage pour les eaux de Négrine suite à une augmentation de température.

En outre, pour une température de la source (30°C), l'eau de Négrine reste dans le domaine des eaux très entartrantes. Au delà de 30°C, l'eau devient extrêmement entartrante, avec des courants résiduels qui restent faibles et qui entraînent la formation du dépôt compact et adhérent.

Tableau 18: Temps d'entartrage, courant résiduel et l'indice d'entartrage des courbes chronoampérométriques de l'eau de Négrine à différentes températures.

Température d'essai (°C)	t_E (min)	$I_R \cdot 10^{-6}(\text{A})$	$i=1000/t_E(\text{min})$
20	22.30	38.00	44.48
30	13.50	42.00	74.07

40	9.90	45.00	101.01
50	7.40	68.00	137.13

4.3. Inhibition de l'entartrage de l'eau du Hamma et de Négrine par le KH_2PO_4 :

Dans le but de traiter l'eau du Hamma et l'eau de Négrine afin de diminuer leur pouvoir entartrant. On a appliqué l'ajout de KH_2PO_4 sur les eaux du Hamma et de Négrine à différentes concentrations et on a réalisé des essais chronoampérométriques à la température des deux sources 30°C . Les courbes sont données par les Figures (63, 64).

L'étude de ces courbes chronoampérométriques, montre qu'un ajout de 0.1 mg/L de KH_2PO_4 à l'eau du Hamma, augmente la valeur du temps d'entartrage de l'eau de cette source ($t_E = 19 \text{ min}$) par rapport au temps d'entartrage de l'eau brute ($t_E (\text{Hamma brute}) = 9.7 \text{ min}$).

Par contre, le temps d'entartrage de l'eau de Négrine augmente à partir d'un ajout de 0.5 mg/L de KH_2PO_4 et devient égale à ($t_E = 14.20 \text{ min}$).

L'inhibition totale de l'entartrage se manifeste pour un ajout de 2 mg/L de KH_2PO_4 à l'eau du Hamma et Négrine. Voir Figures (65, 66).

Selon GHIZELLAOUI (2006), les courbes changent de forme et deviennent presque des droites. Il n'y a plus adhérence du CaCO_3 à l'électrode car le courant résiduel est important.

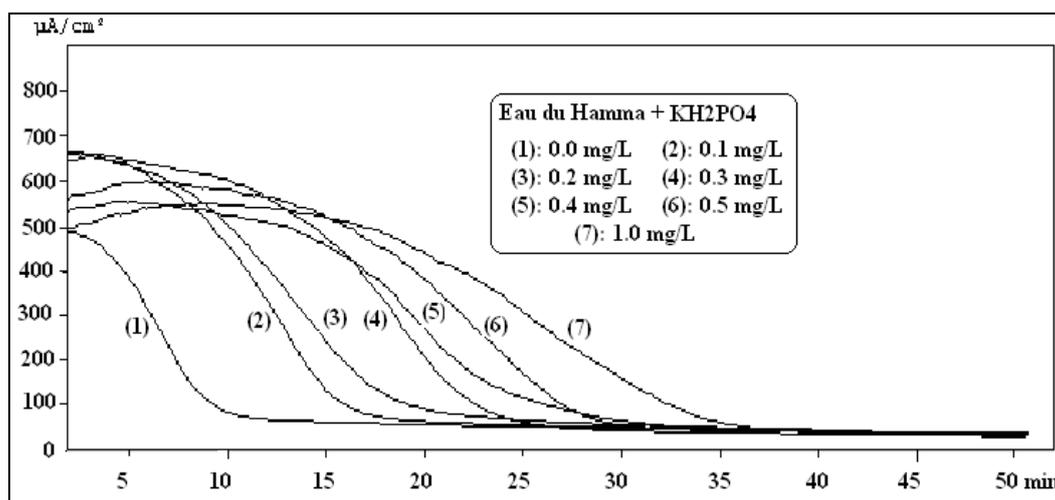


Figure 63: Courbes chronoampérométriques du Hamma pour un ajout de différentes concentrations de KH_2PO_4 à 30°C .

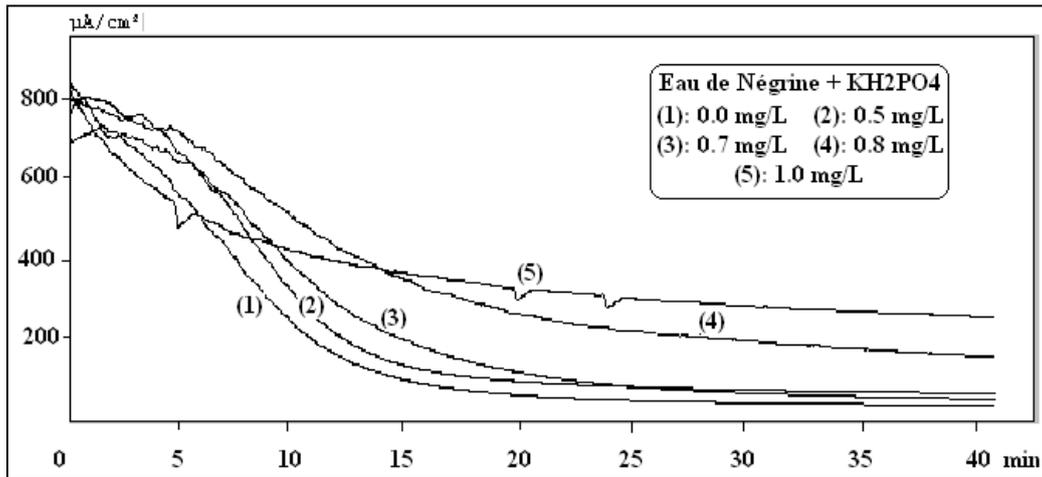


Figure 64: Courbes chronoampérométriques de Négrine pour un ajout de différentes concentrations de KH_2PO_4 à 30°C .

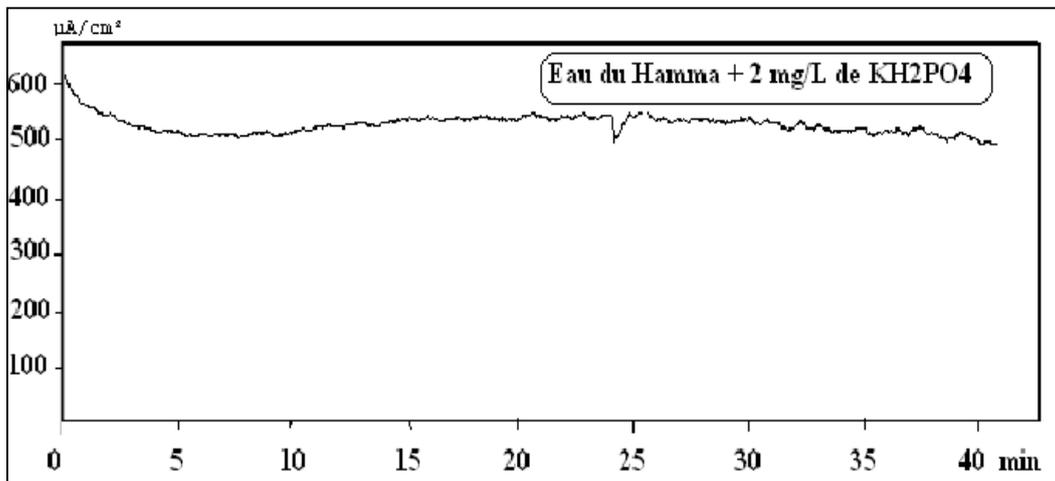


Figure 65: Courbe chronoampérométrique de l'eau du Hamma pour un ajout de 2 mg/L de KH_2PO_4 à 30°C .

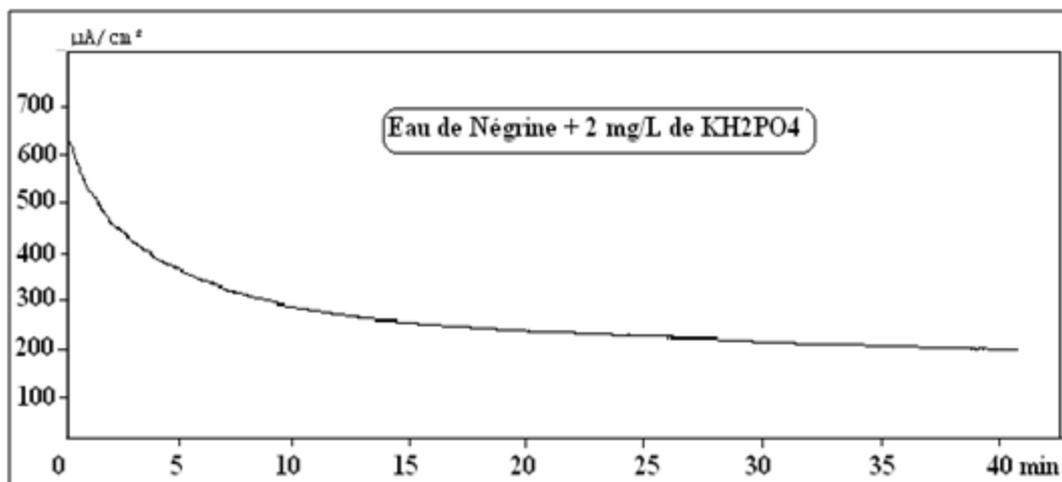


Figure 66: Courbe chronoampérométrique de Négrine pour un ajout de 2 mg/L de KH_2PO_4 à 30°C .

4.4. Inhibition de l'entartrage de l'eau du Hamma et de Négrine par les Polyphosphates:

L'eau du Hamma a été traitée à différentes concentrations de Polyphosphates afin d'étudier l'effet inhibiteur de ces derniers. D'après les Figures (67, 68), il est à constater une augmentation du temps d'entartrage à partir de l'ajout de 0.04 mg/L pour l'eau du Hamma et à partir de 0.25 mg/L pour l'eau de Négrine. On atteint l'inhibition totale du tartre du Hamma et Négrine avec un ajout de 1mg/L de Polyphosphates. Voir Figures (69, 70).

Selon GHIZELLAOUI et al. (2004), le temps d'entartrage est devenu quasi infini et le courant résiduel est important.

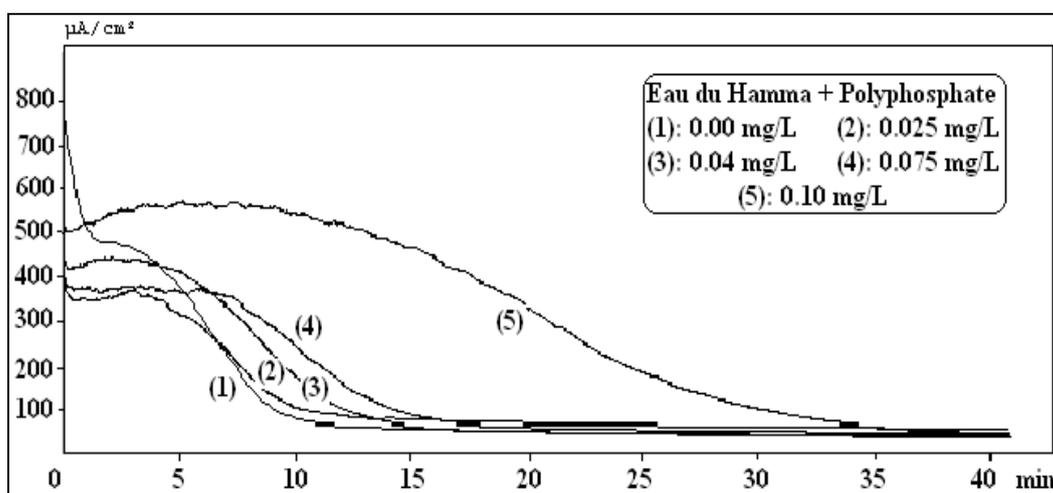


Figure 67: Courbes chronoampérométriques pour différentes concentrations de Polyphosphates appliquées à l'eau du Hamma à 30°C.

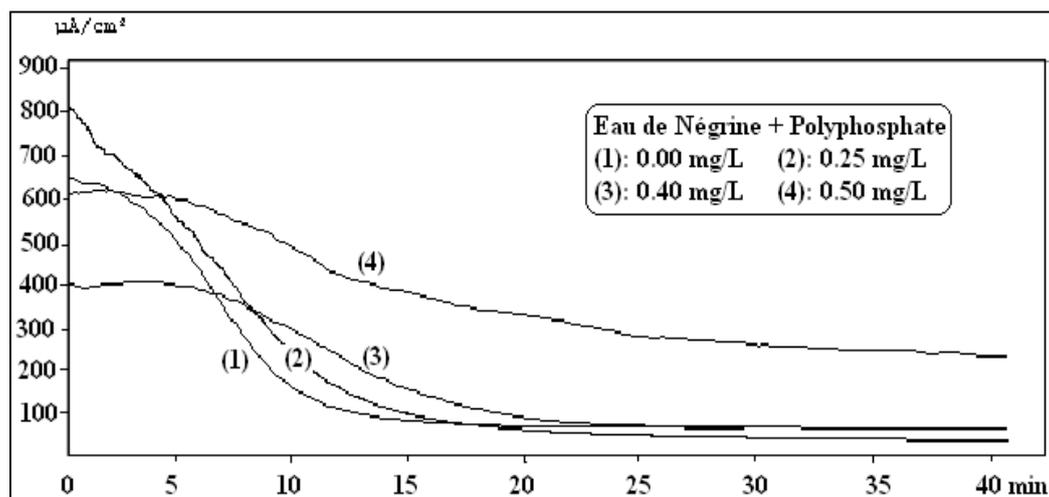


Figure 68: Courbes chronoampérométriques pour différentes concentrations de Polyphosphates appliquées à l'eau de Négrine à 30°C.

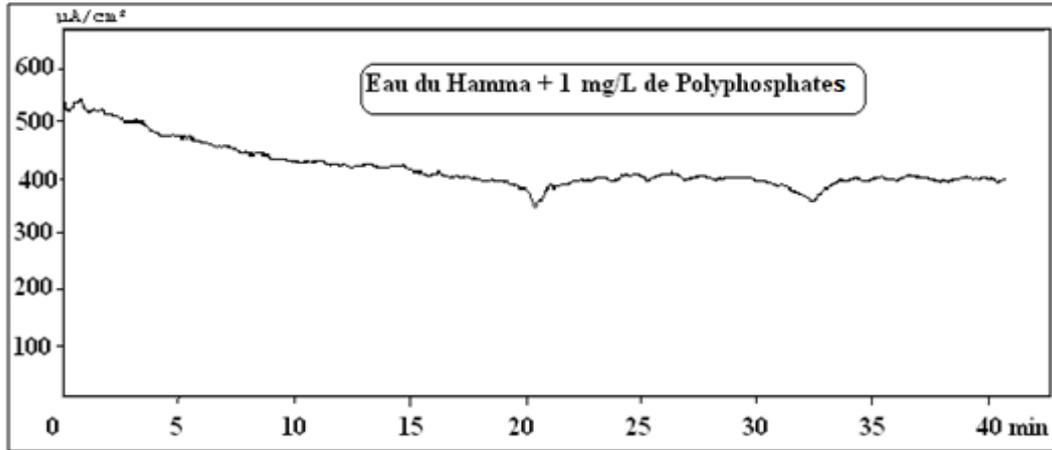


Figure 69: Courbe chronoampérométrique pour une concentration de 1 mg/l de Polyphosphates appliquée à l'eau du Hamma à 30°C.

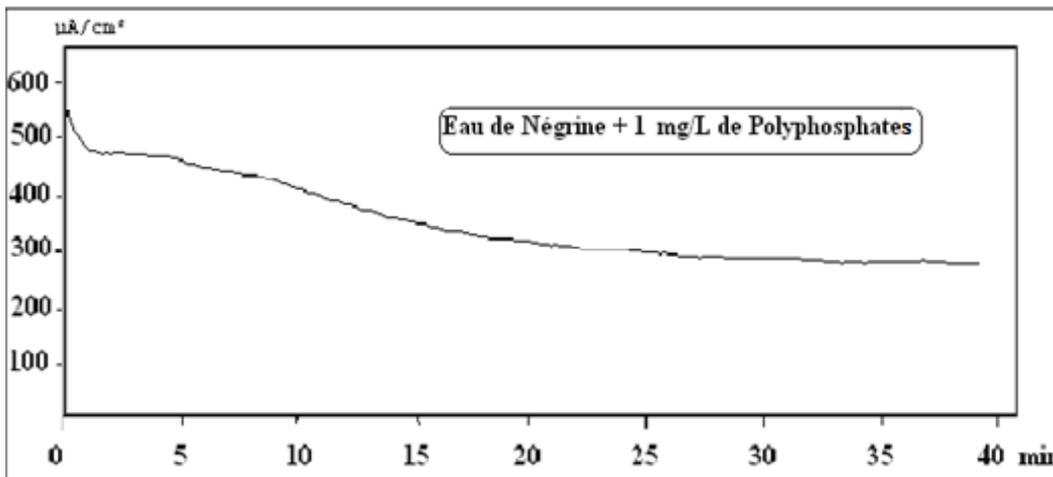


Figure 70: Courbe chronoampérométrique pour une concentration de 1 mg/l de Polyphosphates appliquée à l'eau de Négrine à 30°C.

4.5. Inhibition de l'entartrage de l'eau du Hamma et de Négrine par l'HEDP:

Dans le but d'adoucir l'eau du Hamma et Négrine, nous avons testé le HEDP sur ces eaux à différentes concentrations et nous avons réalisé des essais chronoampérométriques à la température des sources 30°C. Les courbes sont données par les Figures (71, 72).

Il est à observer que l'effet inhibiteur est plus prononcé par l'ajout du HEDP car il agit à de très faibles concentrations par rapport aux deux autres inhibiteurs, 0.005 mg/L pour Hamma et 0.00001 mg/L pour Négrine. Voir Figures (71, 72).

L'inhibition totale de l'entartrage a été réalisée pour un ajout de 1mg/L de HEDP à l'eau du Hamma et 0.01 mg/L à l'eau de Négrine Figures (73, 74).

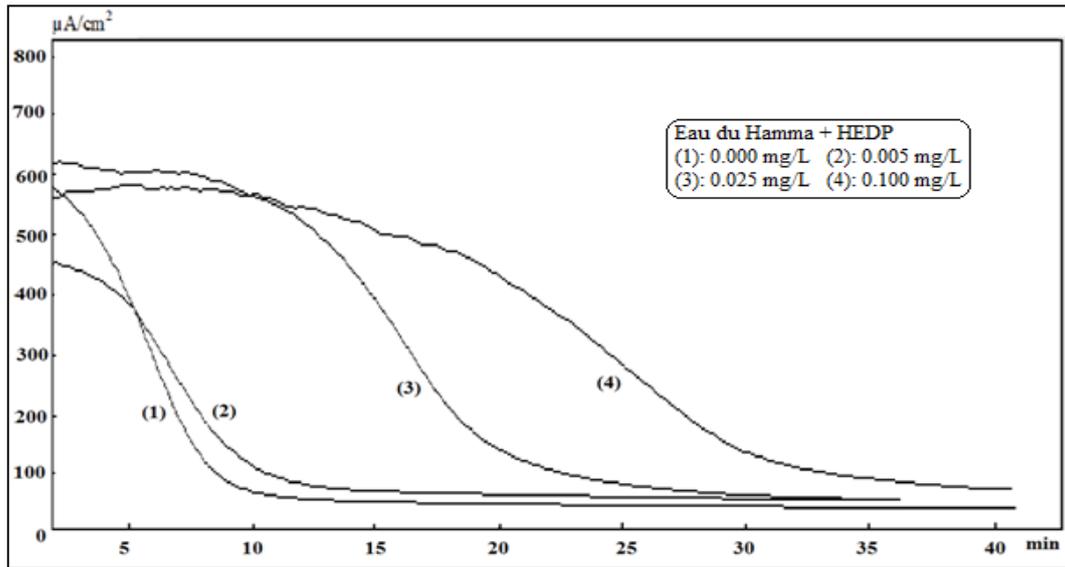


Figure 71: Courbes chronoampérométriques de l'eau traitée du Hamma à différentes concentrations d'HEDP.

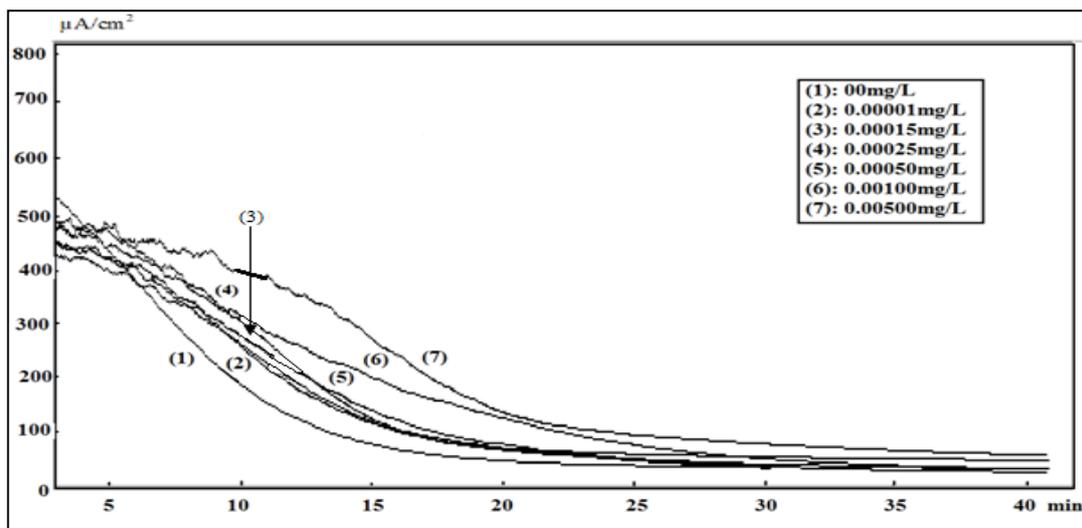


Figure 72: Courbes chronoampérométriques de l'eau traitée de Négrine à différentes concentrations d'HEDP.

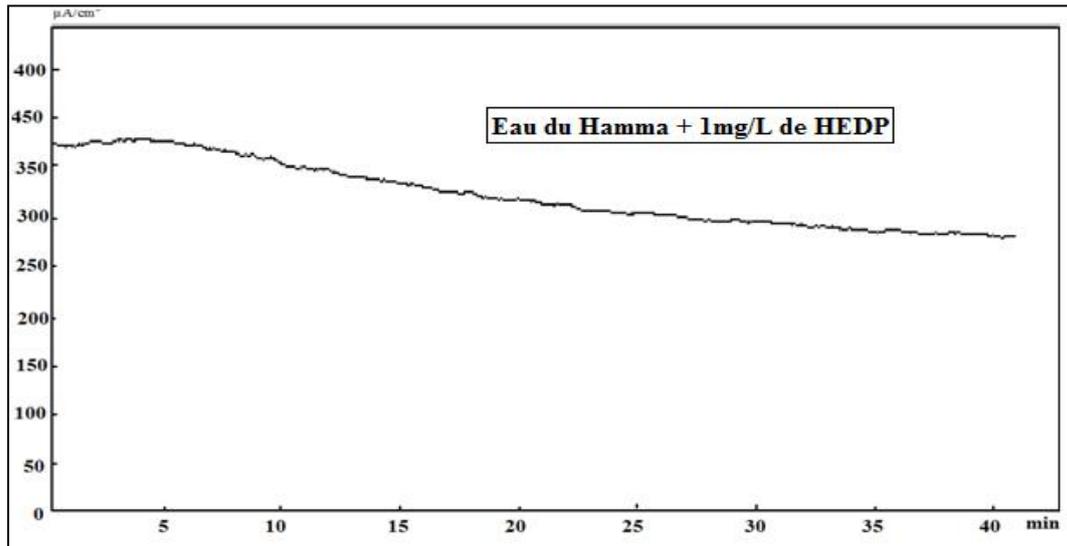


Figure 73: Courbe chronoampérométrique de l'eau traitée du Hamma pour un ajout de 1mg/L d'HEDP.

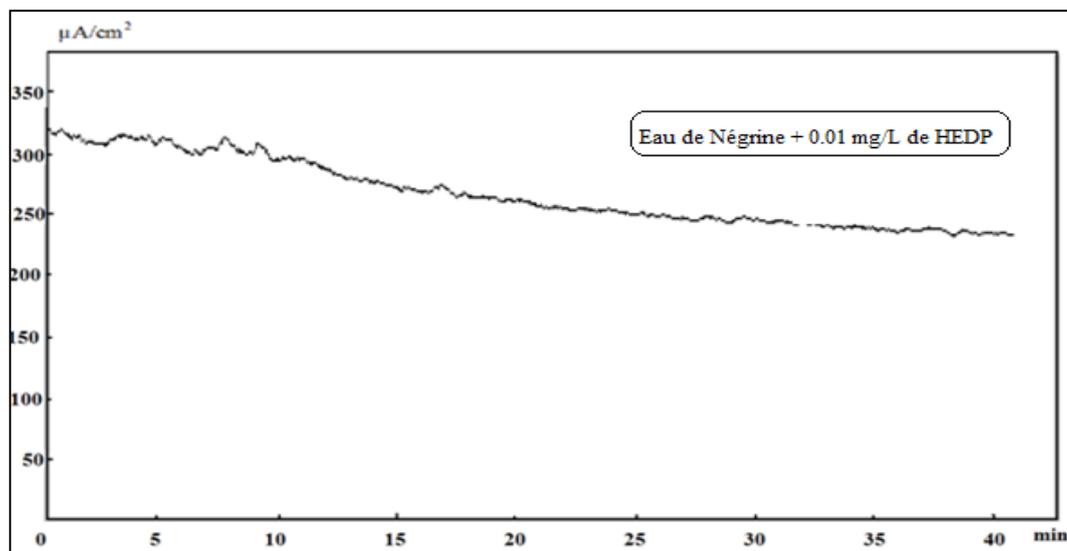


Figure 74: Courbe chronoampérométrique de l'eau traitée de Négrine pour un ajout de 0.01 mg/L d'HEDP.

4.6. Evolution du temps d'entartrage et du courant résiduel en fonction de l'ajout des concentrations croissantes de (KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP) à l'eau du Hamma et Négrine:

D'après les valeurs du temps d'entartrage et du courant résiduel déduits des courbes d'entartrage accéléré effectuées sur les eaux (Hamma et Négrine) traitées avec le KH_2PO_4 , les polyphosphates et le HEDP Tableaux (19, 20), nous avons constaté que:

- le temps d'entartrage augmente avec l'augmentation de la concentration de chaque inhibiteur jusqu'à l'inhibition totale où il devient infini (le carbonate de calcium n'adhère plus à l'électrode d'acier).

- le courant résiduel varie avec l'augmentation du temps d'entartrage et cette variation dépend de la qualité du tartre déposé sur l'électrode de travail.

On peut dire que l'ajout d'un inhibiteur KH_2PO_4 , Polyphosphates ou HEDP fait diminuer le pouvoir entartrant de l'eau du Hamma et Négrine à de très faibles concentrations d'ajouts. Le HEDP reste le plus efficace car il agit à la plus faible concentration pour l'inhibition du tartre des eaux.

Tableau 19: Temps d'entartrage, courant résiduel et l'indice d'entartrage correspondants à l'eau du Hamma traitée à différentes concentrations de (KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP) à 30°C .

	Concentration (mg/L)	t_E (min)	$I_R \cdot 10^{-6}$ (A)	$i=1000/t_E$ (min)
Eau du Hamma (EH) + KH_2PO_4	KH_2PO_4			
	00	09.70	50.00	103.09
	0,1	17.00	38.50	58.82
	0,2	19.40	38.50	51.54
	0,3	23.33	23.07	42.86
	0,4	29.33	33.33	34.09
	0,5	35.00	30.70	28.57
	1	45.00	-	22.22
	2	∞	-	-
Eau du Hamma (EH) + Polyphosphates	Les Polyphosphates			
	00	09.70	50.00	103.09
	0,04	11.40	60.00	87.71
	0,075	12.00	36.00	83.33
	0,1	30.00	53.00	33.33
	0,5	∞	-	-
1	∞	-	-	

Eau du Hamma (EH) + HEDP	HEDP			
	00	09.70	50.00	103.09
	0,005	11.60	55.00	86.20
	0,025	21.00	70.00	47.61
	0,100	34.00	65.00	29.41
	1.000	36.00	-	27.77
	5,00	∞	-	-

Tableau 20: Temps d'entartrage, courant résiduel et l'indice d'entartrage correspondants à l'eau de Négrine traitée à différentes concentrations de (KH_2PO_4 , polyphosphates et HEDP) à 30°C.

	Concentration (mg/L)	t_E (min)	$I_R \cdot 10^{-6}$ (A)	$i=1000/t_E$ (min)
Eau de Négrine (EN) + KH_2PO_4	KH_2PO_4			
	0	13.50	40.00	74.07
	0.5	14.20	65.50	70.42
	0.7	19.50	85.50	51.28
	0.8	22.50	160.00	44.44
	1	∞	180.00	-
	2	∞	-	-
Eau de Négrine (EN) + Polyphosphates	Les Polyphosphates			
	00	13.50	40.00	74.07
	0,25	15.40	65.50	64.93
	0,4	24.30	63.50	41.15
	0,5	27.20	230.00	36.76
	1	∞	-	-
2	∞	-	-	
	HEDP			
	0	13.50	20.00	74.62
	10^{-5}	16.40	26.50	60.97

Eau de Négrine (EN) + HEDP	$1.5 \cdot 10^{-4}$	18.00	27.00	55.55
	$2.5 \cdot 10^{-4}$	19.80	30.00	50.50
	$5.0 \cdot 10^{-4}$	19.60	40.00	51.02
	$1.0 \cdot 10^{-3}$	25.00	42.00	40.00
	$5.0 \cdot 10^{-3}$	28.50	52.00	35.08
	0.01	∞	-	-

Les inhibiteurs (KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP) qui s'adsorbent sur la surface des particules de carbonate de calcium pouvant se former, ont donc pour effet de ralentir ou de bloquer la précipitation du carbonate de calcium.

Le mode d'action proposé d'après ZIDOUNE (1996), pour ces inhibiteurs d'entartrage (phosphates inorganiques et phosphates organiques) est le suivant : 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. Ces deux altérations entraînent un retard à la croissance du cristal, ce qui diminue la quantité de solide déposée sur les surfaces à protéger de l'entartrage. La déformation de la structure du cristal entraîne une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé.

Aussi selon ROSSET et al. (1997), les polyphosphates ont une propriété remarquable d'une importante affinité de s'adsorber sur les germes de carbonate de calcium et de modifier leur croissance et leur morphologie en empêchant ainsi qu'ils adhèrent entre eux et à la surface des solides.

Dans le cas du KH_2PO_4 , l'effet antitartre est attribué d'après ROSSET et al. (1997), au caractère acide de l'inhibiteur KH_2PO_4 . Les anions de ce dernier neutralisent les ions hydrogénocarbonates présents dans l'eau selon la réaction:



Le dioxyde de carbone libéré s'échappe spontanément dans l'atmosphère et le sel (Ca^{2+} , K^+ , PO_4^{3-}) formé est beaucoup plus soluble dans l'eau que le carbonate de calcium à la température ambiante.

En outre, d'après l'étude théorique établie par ROSSET et al. (1997), dans une eau naturelle ayant un pH compris entre (6.95 - 7.70) comme l'eau du Hamma et l'eau de Négrine, le

HEDP (H₄HEDP) [HO-PO(OH)-C(OH)(CH₃)-PO(OH)-OH] et qui est caractérisé par 4 constantes d'acidité (Pka₁ = 1, Pka₂ = 2.3, Pka₃ = 6.35 et Pka₄ = 9.75), agit comme inhibiteur d'entartrage par son anion (H₁HEDP³⁻) qui s'adsorbe sur les germes de carbonate de calcium (R18) et modifie leur croissance et leur morphologie en empêchant qu'ils adhèrent entre eux.



4.7. Conclusion:

Les résultats obtenus dans cette partie nous ont permis:

-d'évaluer le pouvoir entartrant de l'eau brute du Hamma et l'eau brute de Négrine. Le temps d'entartrage a été déterminé par la chronoampérométrie à 30°C: t_E (Hamma) = 9.7 min et t_E (Négrine) = 13.5 min.

-le traitement antitartre de l'eau du Hamma et de Négrine par les inhibiteurs chimiques: KH₂PO₄, Polyphosphates et HEDP à la température de la source 30°C, augmente considérablement le temps d'entartrage par rapport au temps d'entartrage des eaux brutes. C'est le retardement de la formation du tartre sous l'effet des inhibiteurs.

5. Mise en évidence de l'efficacité du traitement chimique par impédancemétrie:

D'après ROSSET et al. (1996), le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique de l'interface (métal – dépôt) du carbonate de calcium–électrolyte permet d'apprécier globalement, au moyen de la résistance haute fréquence, l'importance, l'adhérence et la compacité des dépôts du carbonate de calcium.

Dans le domaine de basse fréquence, la courbe représentative de $Z_i = f(Z_r)$ est une droite de pente unité, qui caractérise la limitation de la vitesse de la réduction électrochimique de l'oxygène dissous par un processus de diffusion de celui-ci à travers la couche de CaCO_3 .

Aux très hautes fréquences, la courbe représentative de $Z_i = f(Z_r)$ est une boucle correspondante au contrôle cinétique de la réduction de l'oxygène dissous et son extrapolation permet d'accéder à la résistance de transfert de charges (R_{tc}) qui croît quand le dépôt est plus isolant et adhérent. Donc, $Z_r = R_\Omega + R_{tc}/2$; quand $Z_i = 0$, R_Ω est la résistance de la solution (la résistance de l'eau) (ROSSET et al. 1996).

5.1. Impédancemétrie des eaux brutes du Hamma et de Négrine:

La formation provoquée du carbonate de calcium sur l'électrode de travail en platine a été effectuée dans des conditions strictement imposés :

- un potentiel de (-1V/ECS).
- un temps beaucoup plus supérieur au temps d'entartrage de chaque eau pour assurer la formation provoquée du tartre sur la surface de l'électrode et à une température de 30°C et une agitation fixe (3 sur Heidolph). Pour les mesures des impédances des dépôts de tartre des eaux brutes du Hamma et de Négrine sur l'électrode de platine déjà formés, on a appliqué des hautes fréquences qui varient de 100 kHz à 100 mHz et on a enregistré la variation des résistances imaginaires (Z_i) par rapport aux résistances réelles (Z_r). On a obtenu les Figures (75 - 80) des impédances des eaux brutes du Hamma et de Négrine avec les diagrammes des impédances des eaux traitées par les inhibiteurs : KH_2PO_4 , les Polyphosphates et le HEDP.

5.2. Impédancemétrie des eaux du Hamma et de Négrine traitées par le KH_2PO_4 :

Les diagrammes d'impédance Figures (75, 76) ont été mesurés après une heure de déposition du carbonate de calcium (temps suffisant pour couvrir la totalité de l'électrode de travail) des eaux du Hamma ou de Négrine (brutes et traitées).

Dès que 0.1 mg/L de KH_2PO_4 a été ajouté à l'eau du Hamma, la branche de diffusion observée pour les eaux brutes du Hamma disparaît, (même observation a été faite par KHALIL et al. (1993)). Seulement, la demi - boucle circulaire demeure dont le diamètre

diminue en fonction de la concentration de KH_2PO_4 ajoutée. Ceci confirme que dès l'ajout d'une très faible concentration de KH_2PO_4 à l'eau du Hamma ou à l'eau de Négrine, le dépôt de tartre du carbonate de calcium diminue et la surface de l'électrode n'est pas totalement recouverte par le dépôt.

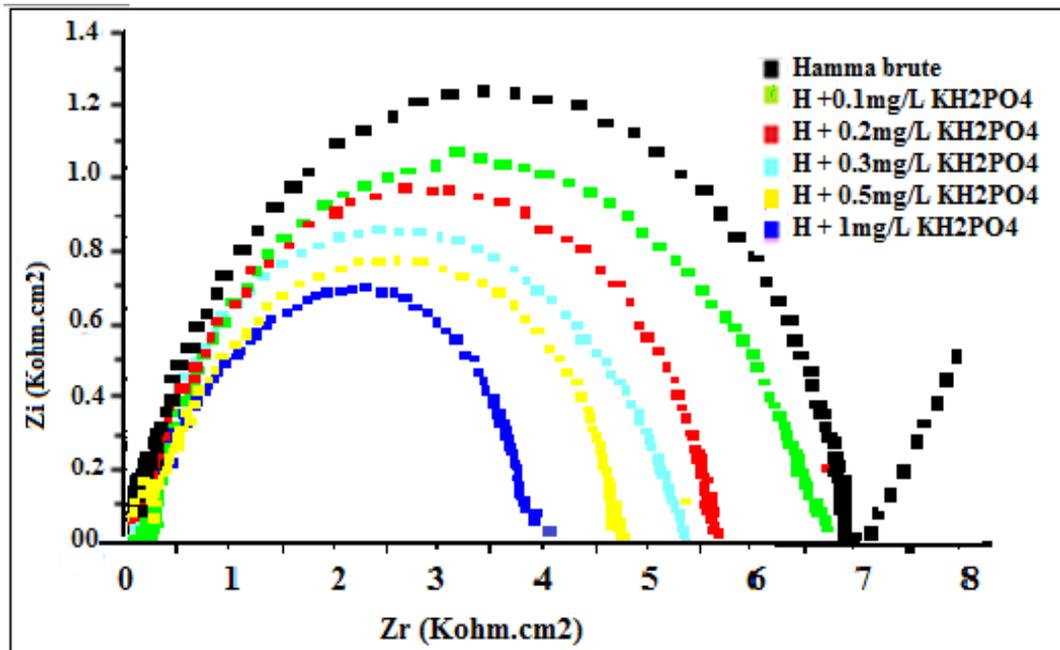


Figure 75: Diagrammes d'impédance obtenus avec l'eau du Hamma (brute et traitée) avec différentes concentrations de KH_2PO_4 .

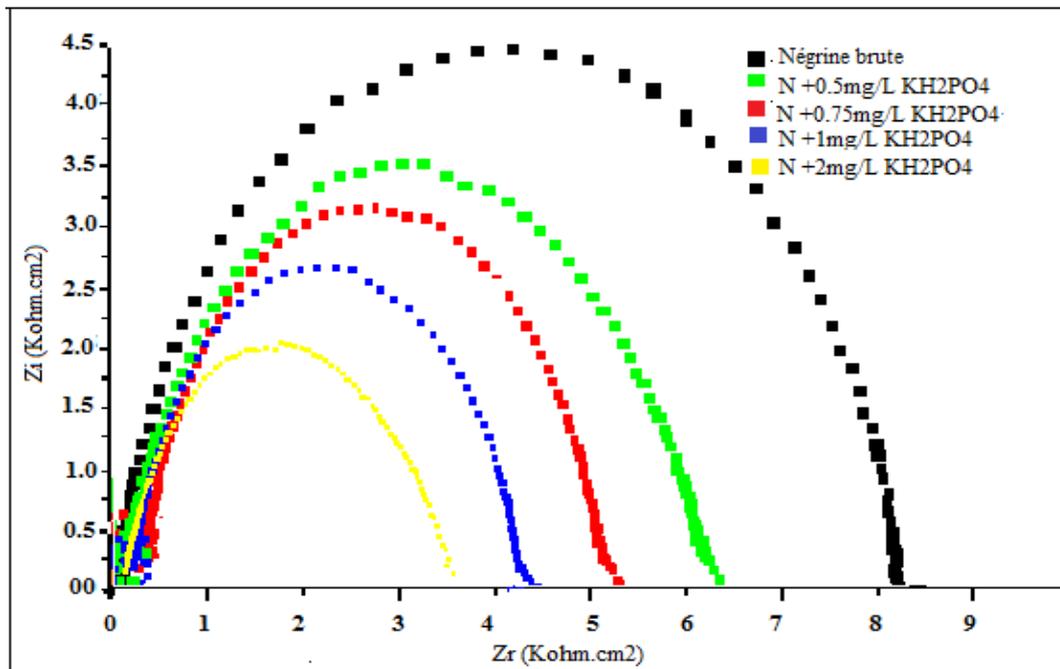


Figure 76: Diagrammes d'impédance obtenus avec l'eau de Négrine (brute et traitée) avec différentes concentrations de KH_2PO_4 .

Selon les valeurs du Tableau (21), on remarque que la capacité haute fréquence (C_{hf}) augmente et la résistance de transfert de charges (R_{tc}) (diamètre de demi-cercle des boucles) diminue régulièrement en fonction de l'augmentation de la concentration du KH_2PO_4 ajouté à chaque eau, ce qui a été confirmé aussi par KHALIL et al. (1993).

Tableau 21: Capacités hautes fréquences et résistances de transfert de charges obtenues des courbes d'impédancemétrie des eaux brutes du Hamma et de Négrine et traitées par KH_2PO_4 .

	Concentration d'inhibiteur (mg/L)	C_{hf} ($\mu F/cm^2$)	R_{tc} (ohm.cm ²)
Eau du Hamma (EH) + KH_2PO_4	00	0.332	7128
	0.01	0.605	6797
	0.3	2.341	4923
	0.5	4.878	3626
	1.0	5.530	2628
	2.0	7.941	665.3
	Eau de Négrine (EN) + KH_2PO_4	00	2.49
0.50		5.55	5774
0.75		5.87	5367
1.00		6.17	3791
2.00		6.62	556

5.3. Impédancemétrie des eaux du Hamma et de Négrine traitées par les Polyphosphates:

Les courbes des impédances enregistrées des dépôts du carbonate de calcium des eaux du Hamma et de Négrine traitées avec les Polyphosphates à des concentrations croissantes sont données dans les Figure (77 et 78).

Le traitement des eaux dures du Hamma et de Négrine par les Polyphosphates a montré que le retard de la formation du tartre débute à un ajout de 0.025 mg/L à l'eau du Hamma et à 0.05 mg/L à l'eau de Négrine.

La mesure des impédances des eaux du Hamma et de Négrine traitées avec les Polyphosphates montre que le dépôt du carbonate de calcium décroît, cela est vérifié par l'augmentation de la

capacité haute fréquence (C_{hf}) et la diminution des résistances de transfert de charges (R_{tc}) en fonction de l'accroissement de la concentration des Polyphosphates ajoutés. Voir (Tableau, 22). D'après HUI et LEDION (2002), plus la résistance de transfert de charges est élevée, plus le dépôt de tartre est compact et adhérent et l'abaissement de la résistance de transfert de charges est lié à la diffusion de l'oxygène dans la solution.

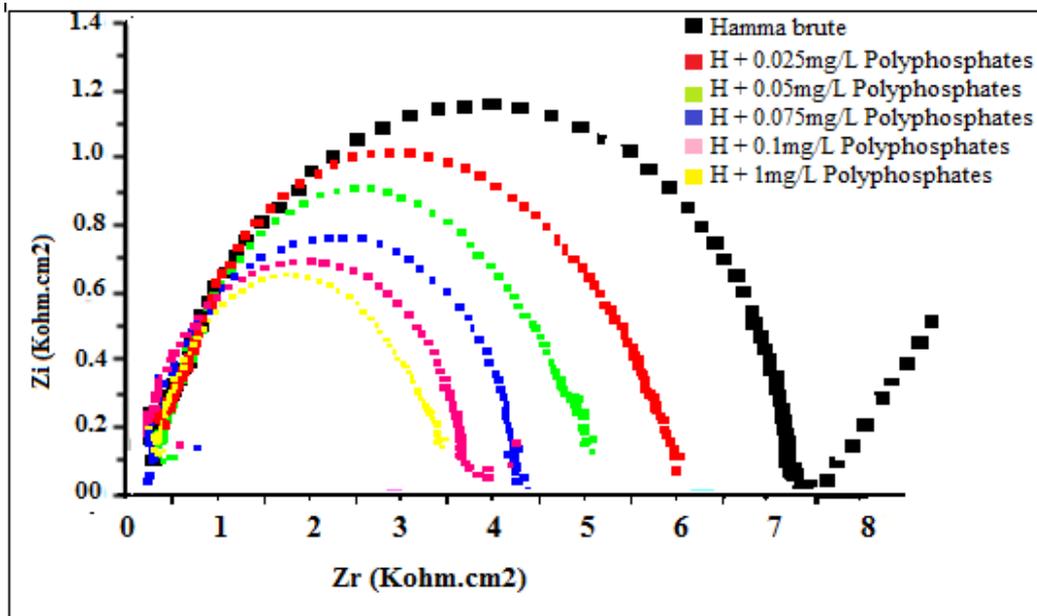


Figure 77: Diagrammes d'impédance obtenus avec l'eau du Hamma brute et traitée avec différentes concentrations de Polyphosphates.

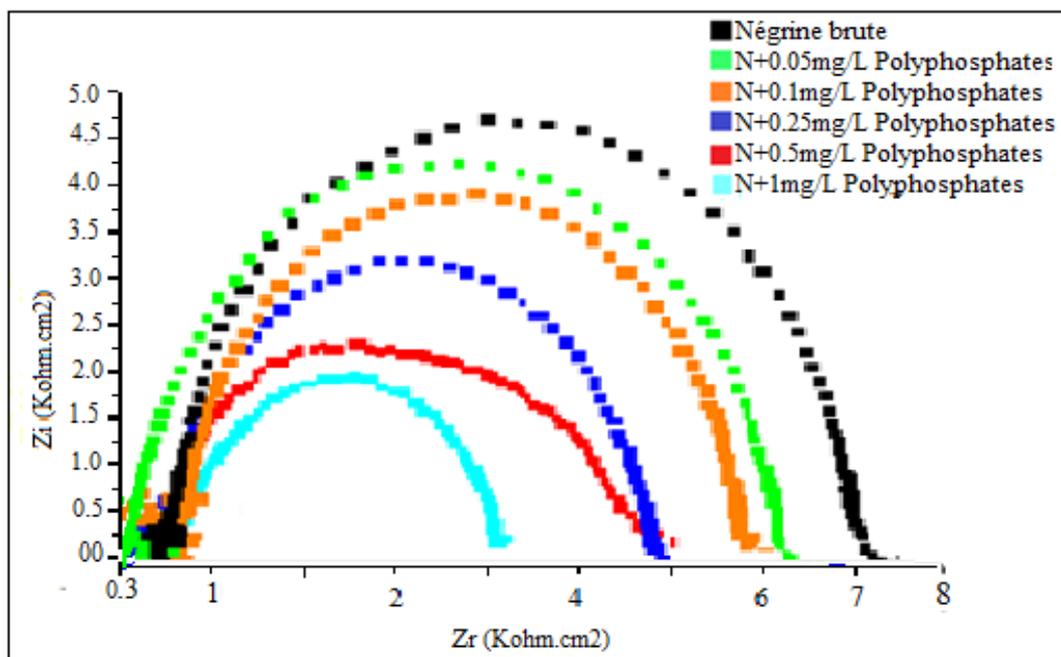


Figure 78: Diagrammes d'impédance obtenus avec l'eau de Négrine brute et traitée avec différentes concentrations de Polyphosphates.

Tableau 22: Capacités hautes fréquences et résistances de transfert de charges obtenues des courbes d'impédancemétrie des eaux brutes du Hamma et de Négrine et traitées par les Polyphosphates.

Eau du Hamma (EH) + Polyphosphate	Concentration d'inhibiteur (mg/L)	C_{hf} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\text{ohm}.\text{cm}^2$)
	00	0.332	7128
	0.01	0.381	3413
	0.025	1.65	3328
	0.05	2.390	2666
	0.075	3.319	1196
	0.1	4.294	980.4
	0.5	5.321	525.9
	1.0	6.06	235.2
Eau de Négrine (EN) + Polyphosphates	Concentration d'inhibiteur (mg/L)	C_{hf} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\text{ohm}.\text{cm}^2$)
	00	2.491	6387
	0.05	2.81	3535
	0.10	3.09	3485
	0.25	5.37	3218
	0.50	8.01	2569
	1.00	8.12	2257

5.4. Impédancemétrie des eaux du Hamma et de Négrine traitées par l'HEDP:

Pour les eaux traitées du Hamma et de Négrine avec le HEDP, on a effectué la mesure des impédances après 60 min pour assurer la précipitation du carbonate de calcium sur l'électrode de travail. Dès que 0.005 mg/L d'HEDP a été ajouté à l'eau du Hamma et 0.0075 mg/L à l'eau de Négrine, la branche de diffusion observée pour l'eau brute du Hamma a disparu. La capacité croît et le diamètre de la demi - boucle circulaire diminue avec l'ajout de concentrations croissantes du HEDP aux eaux du Hamma et de Négrine. Ceci montre que, l'ajout du HEDP empêche la formation du tartre sur la surface de l'électrode. Figure (79, 80) et Tableau (23).

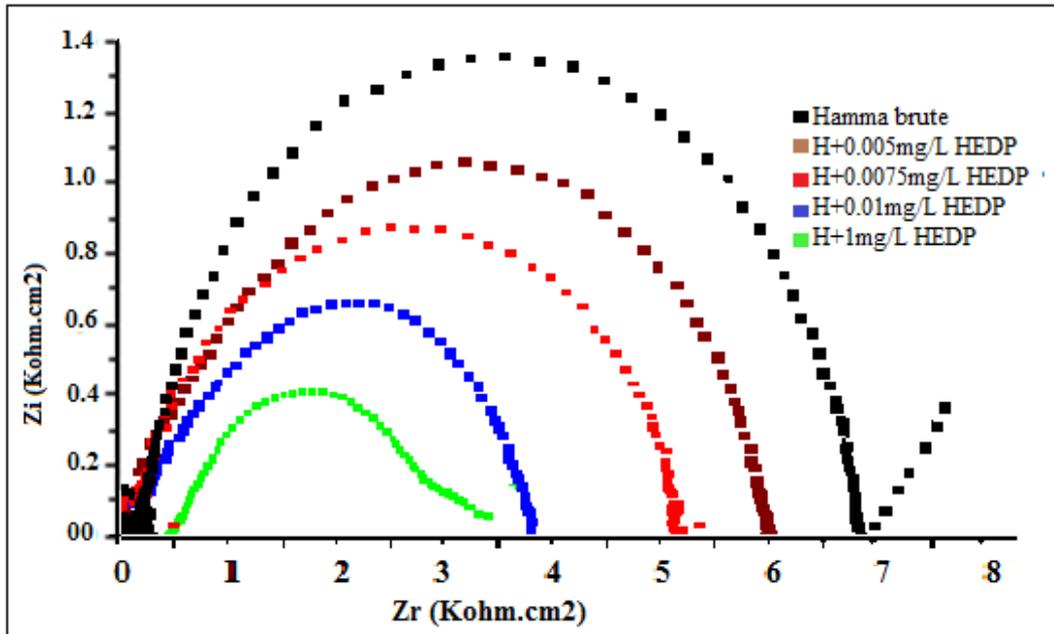


Figure 79: Diagrammes d'impédance obtenus avec l'eau du Hamma brute et traitée avec différentes concentrations d' HEDP.

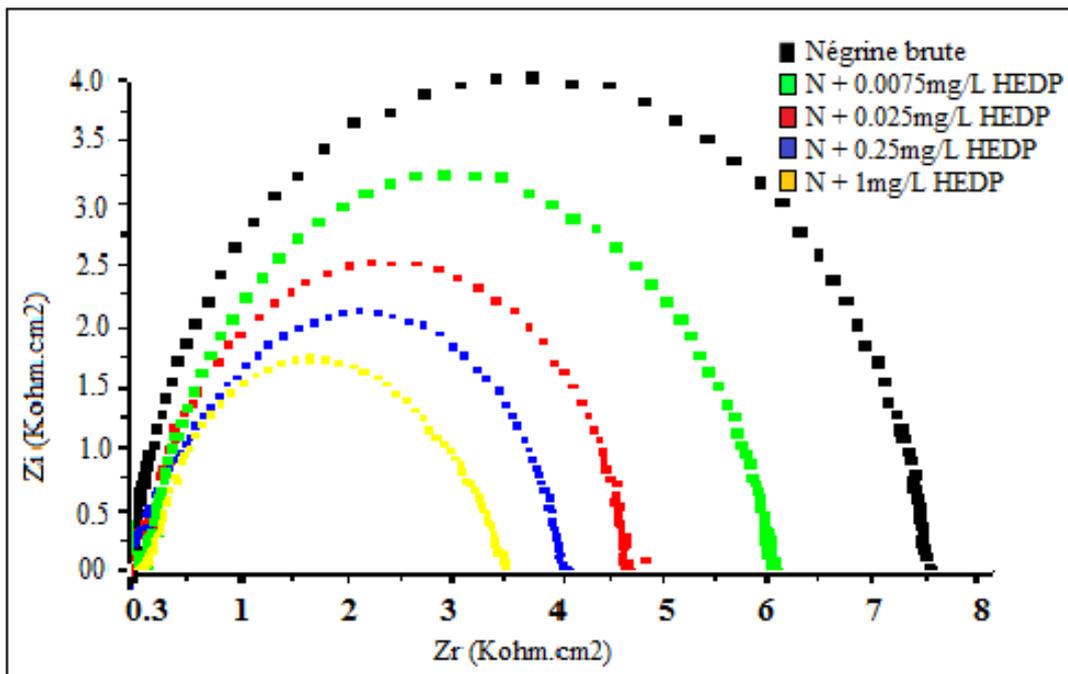


Figure 80: Diagrammes d'impédance obtenus avec l'eau de Négrine brute et traitée à différentes concentrations d'HEDP.

Tableau 23: Capacités hautes fréquences et résistances de transfert de charges obtenues des courbes d'impédancemétrie des eaux brutes du Hamma et de Négrine et traitées par l'HEDP.

	Concentration d'inhibiteur (mg/L)	C_{hf} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\text{ohm}.\text{cm}^2$)
Eau du Hamma (EH) + HEDP	00	0.332	7128
	0.005	3.062	4006
	0.0075	3.694	1030
	0.01	3.738	727.6
	0.025	3.861	603.1
	0.1	5.05	596.0
	Eau de Négrine (EN) + HEDP	00	1.97
0.0075		2.491	3485
0.025		2.89	3218
0.25		3.26	2569
1.00		4.54	2457

5.5. Evolution des résistances de transfert de charges (diamètre de demi-cercle) des courbes d'impédancemétrie:

Les diagrammes de Nyquist obtenus après la formation du tartre de carbonate de calcium des eaux du Hamma et de Négrine brutes et traitées par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP, sont présentés par les Figures précédentes (75 - 80).

Sur ces diagrammes il est visible que le diamètre des boucles de demi - cercle des impédances des eaux traitées du Hamma et de Négrine diminue par l'ajout des inhibiteurs comparativement avec les diagrammes des boucles d'impédance des eaux brutes.

En plus, la résistance initiale de l'eau brute du Hamma est de $224.2 \text{ ohm}.\text{cm}^2$ et celle de Négrine, elle est de $333.45 \text{ ohm}.\text{cm}^2$. Ces valeurs expriment la résistance le l'électrolyte pour chaque ressource en eau.

5.6. Mesure de la capacité haute fréquence à 30°C des eaux du Hamma et de Négrine:

Les Figures (81 - 86) présente l'évolution des capacités hautes fréquences (C_{hf}) mesurées à partir des diagrammes d'impédancemétrie des dépôts des eaux traitées du Hamma et de Négrine en fonction de la concentration de KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP.

Les dépôts calcaires sont plus ou moins bloquants et isolants, pas seulement en fonction de leurs porosités, mais aussi en fonction de la présence ou non de défauts pouvant résulter d'un mauvais accrochage sur la surface (métallique ou non métallique) due à la présence d'un inhibiteur. Les courbes chronoampérométriques représentées précédemment rendent compte de ce phénomène à travers l'évolution des courants résiduels enregistrés. Si la valeur du courant résiduel donne une estimation qualitative du taux de recouvrement final, il ne permet cependant pas d'en faire une analyse fine, car la surface non recouverte n'est pas directement proportionnelle à la valeur du courant. Cette imprécision perturbe tout au long de la formation du dépôt puisque le recouvrement de la surface n'est pas relié linéairement à la décroissance du courant (ROSSET (1993) ; ROSSET et al. (1996), HUI et LEDION (2002)).

Cette difficulté peut être surpassée par la mesure de la capacité haute fréquence, noté (C_{hf}), celle-ci varie cette fois-ci de façon directement proportionnelle à la surface restant active. Le suivi de ce paramètre permettra donc une bonne évaluation de l'évolution du recouvrement de l'électrode. A cet effet, la capacité haute fréquence (C_{hf}) a été déterminée dans une gamme de fréquence comprise entre 1 et 7 KHz. Voir Tableaux précédents (21 - 23).

En traçant l'évolution de la capacité haute fréquence (C_{hf}) en fonction de la concentration de l'inhibiteur ajouté pendant le traitement des eaux du Hamma et de Négrine à la température des sources 30°C, il est possible de suivre l'évolution du taux de recouvrement de la surface. Le recouvrement de la surface de l'électrode atteint sa valeur maximale dans les eaux brutes du Hamma et de Négrine.

A une concentration d'inhibition totale (2 mg/L de KH_2PO_4 ; 1 mg/L de Polyphosphates et 0.1mg/L de HEDP) pour Hamma et (2 mg/L de KH_2PO_4 , 1 mg/L de Polyphosphates et 1 mg/L d'HEDP) pour Négrine. Voir Figures (81 – 86). Les valeurs de la capacité haute fréquence (C_{hf}) mesurées à 30°C sont respectivement (7.94 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 6.06 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ et 5.05 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) pour Hamma et (6. 62 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$; 8.12 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$; 4.54 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) pour Négrine. Ces valeurs correspondent à une surface totalement active (surface nue), vont par la suite décroître pour atteindre une valeur minimale inférieure à 1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour Hamma et à 2.5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour

Négrine. Les faibles valeurs de (C_{hf}) des eaux brutes du Hamma et de Négrine, sont dues à la présence d'une couche de tartre épaisse sur l'électrode de platine et les valeurs de la capacité haute fréquence (C_{hf}) des eaux du Hamma et de Négrine augmentent 10 fois plus lorsque la concentration de l'inhibiteur correspondra à l'inhibition totale. Ceci est dû à l'absence presque totale du tartre sur la surface de l'électrode de travail.

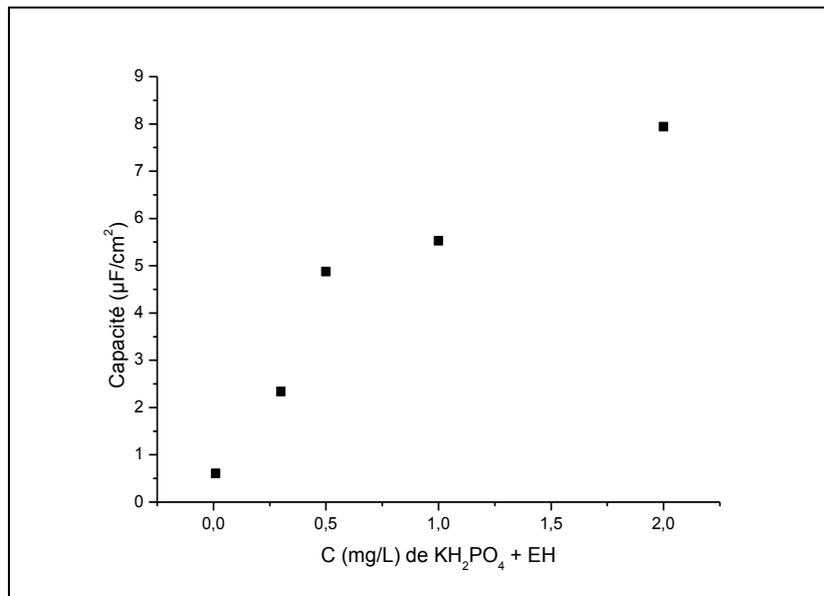


Figure 81: Variation de la capacité haute fréquence en fonction de la concentration du KH_2PO_4 pour l'eau traitée du Hamma.

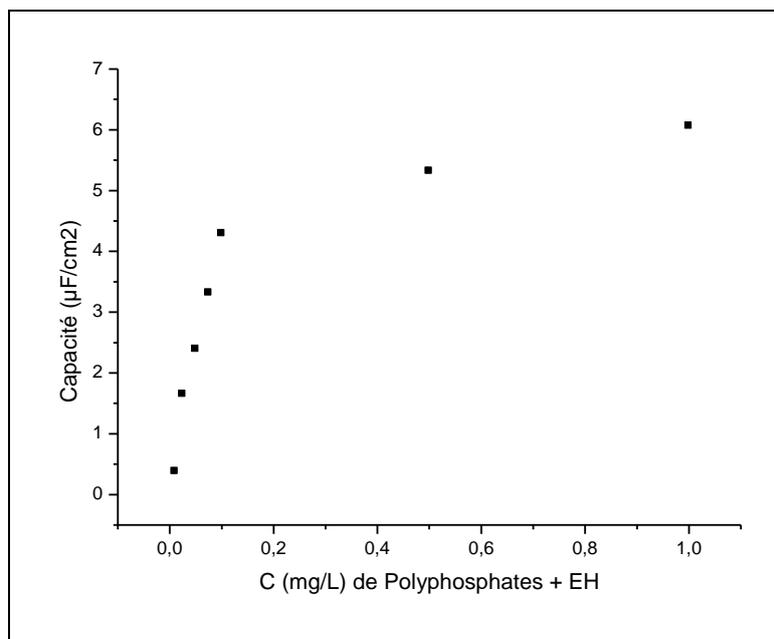


Figure 82: Variation de la capacité haute fréquence en fonction de la concentration des Polyphosphates pour l'eau traitée du Hamma.

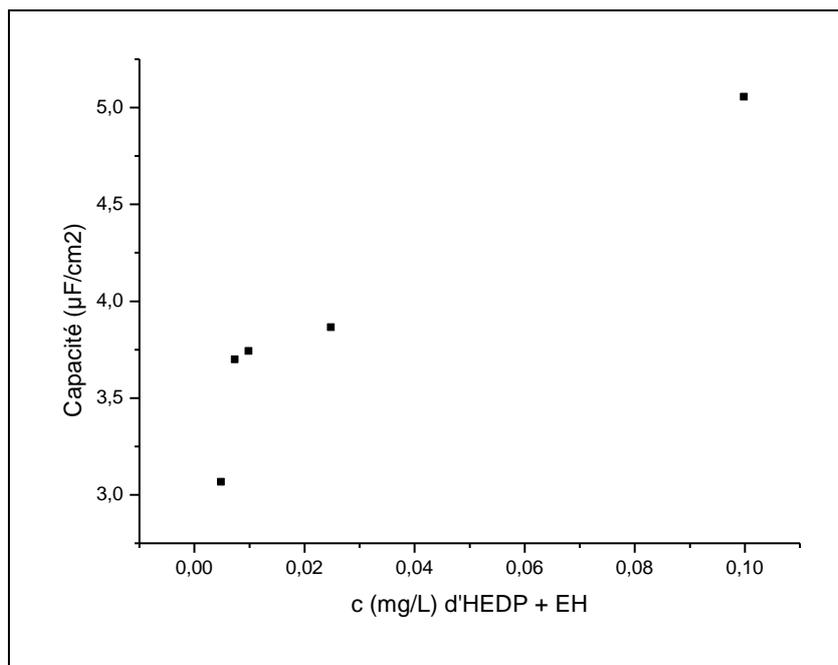


Figure 83: Variation de la capacité haute fréquence en fonction de la concentration d'HEDP pour l'eau traitée du Hamma.

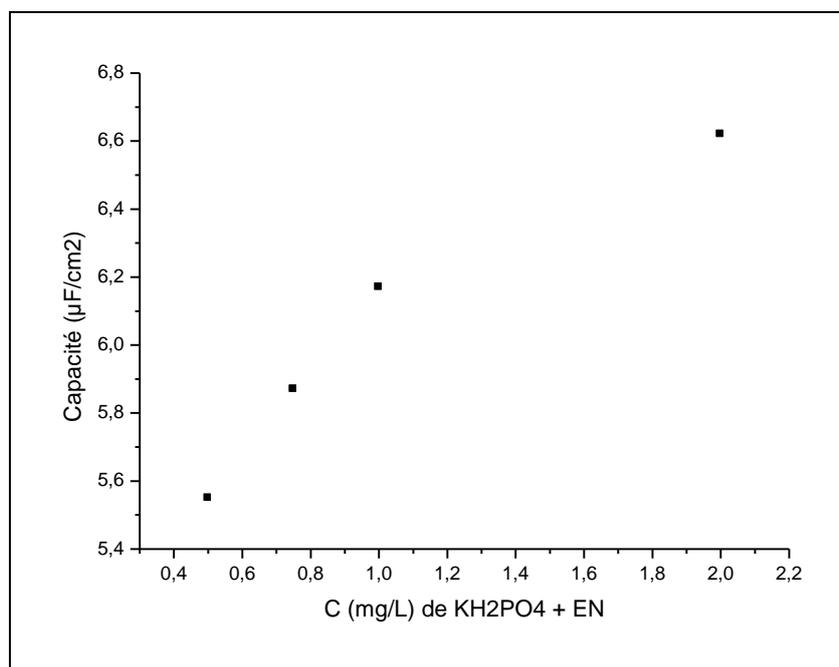


Figure 84: Variation de la capacité haute fréquence en fonction de la concentration du KH_2PO_4 pour l'eau traitée de Négrine.

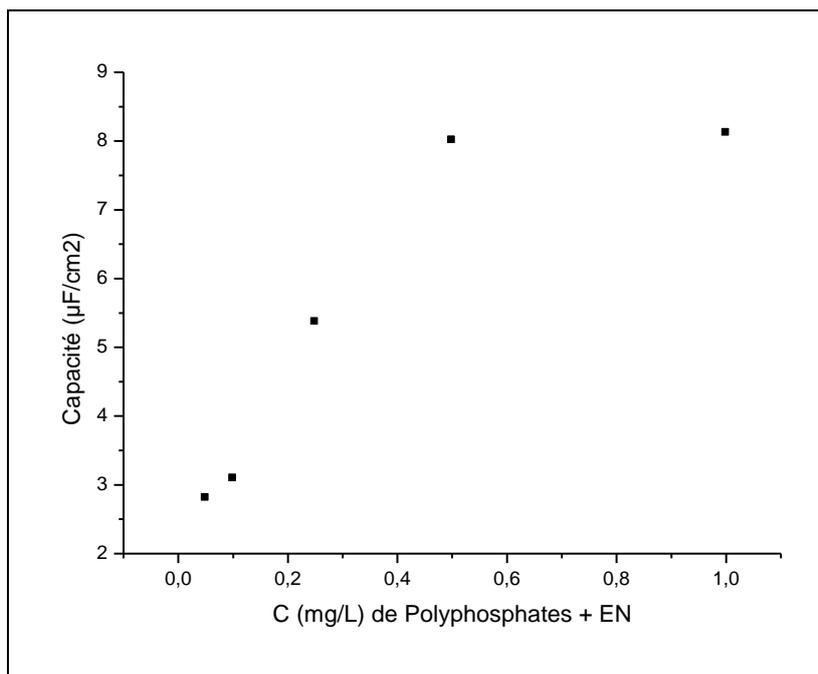


Figure 85: Variation de la capacité haute fréquence en fonction de la concentration des Polyphosphates pour l'eau traitée de Négrine.

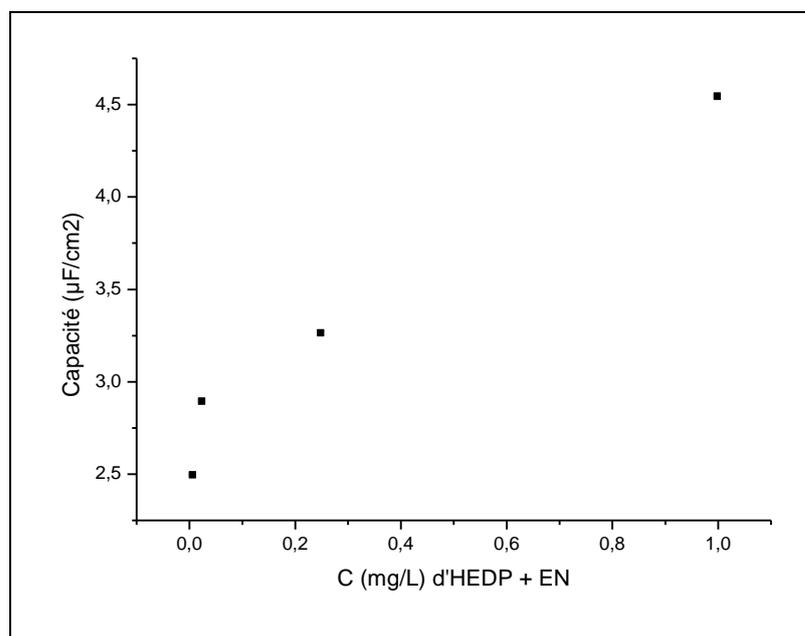


Figure 86: Variation de la capacité haute fréquence en fonction de la concentration d'HEDP pour l'eau traitée de Négrine.

5.7. Conclusion:

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées sur le tartre des eaux brutes du Hamma et de Négrine et traitées à différentes concentrations par les inhibiteurs KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP on a pu déterminer:

- La résistance de transfert de charges (R_{tc}) du tartre formé dans les eaux brutes du Hamma et de Négrine sont respectivement $R_{tc}(\text{EH}) = 7128 \text{ ohm.cm}^2$, $R_{tc}(\text{EN}) = 6387 \text{ ohm.cm}^2$. Ces résistances expriment l'adhérence des tartres des eaux dures du Hamma et de Négrine.
- La résistance de transfert de charges (R_{tc}) correspondante au diamètre de demi-cercle de la boucle du diagramme d'impédance, diminue en fonction de la concentration d'ajout de chaque inhibiteur, ce qui confirme la diminution du recouvrement de l'électrode de platine par le carbonate de calcium.
- La capacité haute fréquence (C_{hf}) évolue d'un facteur (10) en fonction de la concentration d'ajout de chaque inhibiteur par rapport à la capacité haute fréquence mesurée des eaux brutes du Hamma et de Négrine.

6. Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB):

Les dépôts de tartre obtenus à partir des eaux brutes (Hamma, Négrine) et traitées par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP. Ces dépôts ont été formés après 100 min d'agitation à (600 t/min) à 30°C et analysés par MEB.

6.1. Analyse spectroscopique par MEB des dépôts formés par les eaux brutes du Hamma et traitées par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP:

D'après la Figure (87), la photo MEB – HB montre que le dépôt de l'eau brute du Hamma est constitué de carbonate de calcium sous la forme cubique car le spectre SED (spectroscopie d'énergie dispersive) correspondant (SED-HB) montre que le pic du calcium est majoritaire. La forme cubique du carbonate de calcium est associée à la calcite.

Les trois autres photos des eaux du Hamma partiellement traitées par KH_2PO_4 (HINH1), polyphosphates (HINH2) et HEDP (HINH3), présentent des mélanges de la forme cubique et la forme d'aiguille, avec la présence majoritaire du pic de Ca dans les spectres SED correspondants.

La forme aiguille du dépôt de carbonate de calcium est associée à l'aragonite, ce qui confirme que la présence des inhibiteurs (KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP) changent la morphologie du carbonate de calcium.

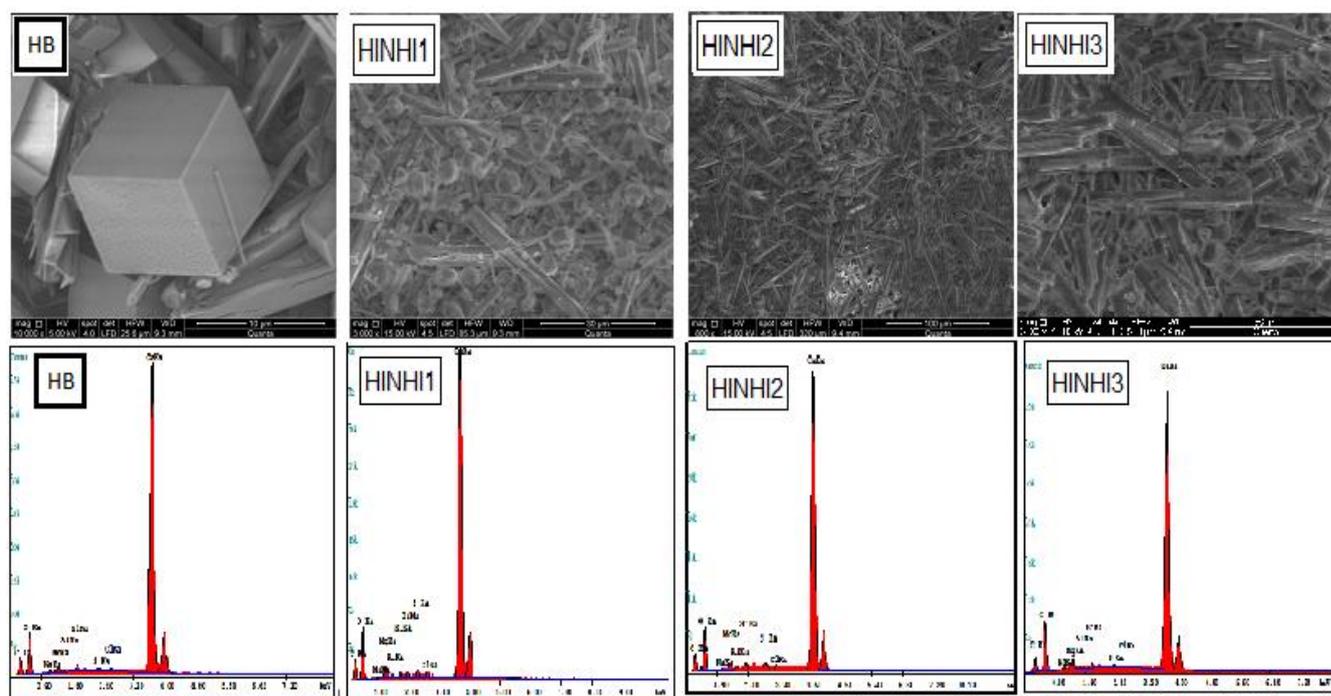


Figure 87: Photos MEB et spectres SED obtenus des dépôts de tartre de l'eau brute du Hamma (HB) et traitée avec KH_2PO_4 (HINH1), Polyphosphates (HINH2) et HEDP (HINH3).

6.2. Analyse spectroscopique par MEB des dépôts de tartre formés par les eaux brutes de Négrine et traitées par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP:

Sur la Figure (88) est présentée les photos MEB et les spectres SED correspondants aux dépôts formés dans l'eau brute de Négrine (NB) et dopée par (KH_2PO_4 , (NINH1), les Polyphosphates (NINH2) et HEDP (NINH3)) après une agitation de 100 min à une vitesse de 600 tr/min et à la température de 30°C.

L'analyse SED des quatre tartres (NB, NINH1, NINH2 et NINH3) montre la présence du calcium comme pic majoritaire, un pic important de soufre (S) et un pic de magnésium, ce qui traduit la présence d'un mélange de précipités : le carbonate de calcium, le sulfate de calcium et le carbonate de magnésium.

La photo NB montre la présence des particules de formes cubiques correspondantes à la calcite, des particules sous forme de cristaux lenticulaires plats correspondants au tartre de sulfate de calcium (QUDDUS et HADHREMI, 2009) et des particules de forme hexagonale correspondant à la calcite magnésienne (TLILI, 2002).

D'après BEN AHMED et al. (2004), les sulfates de calcium se cristallisent sous forme d'aiguilles ce qui confirme la présence du dépôt des sulfates de calcium sous forme d'aiguilles avec la calcite dans l'eau brute.

Les photos MEB (NINH1, NINH2 et NINH3) montrent l'absence de la forme cubique correspondante à la calcite ce qui confirme le changement de la morphologie du carbonate de calcium vers l'aragonite (forme d'aiguilles) dû à l'effet des inhibiteurs KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP (KAROUI, 2005).

7. Analyse spectroscopique par DRX:

Pour une identification plus précise des dépôts et une analyse structurale des cristaux, nous avons analysé les échantillons des dépôts de tartre formés lors du traitement partiel des eaux dures du Hamma et de Négrine par diffraction aux rayons X.

7.1. Spectres DRX des dépôts de tartre formés par les eaux (brutes et traitées) du Hamma par le KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP:

Seuls les pics relatifs à la calcite ont pu être détectés dans le spectre DRX du tartre de l'eau brute du Hamma (Figure, 89). Ceci est dû à la prédominance de la calcite qui croît en hauteur couvrant les cristaux de vaterite formés. Le spectre des rayons X confirme la présence de la forme calcite dans l'eau brute du Hamma qui a été observé dans la figure précédente (Figure 87 -HB).

Si l'on compare les spectres DRX de l'eau du Hamma traitée par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP Figures (90, 91, 92) avec le spectre DRX de l'eau brute du Hamma. Voir Figure (89).

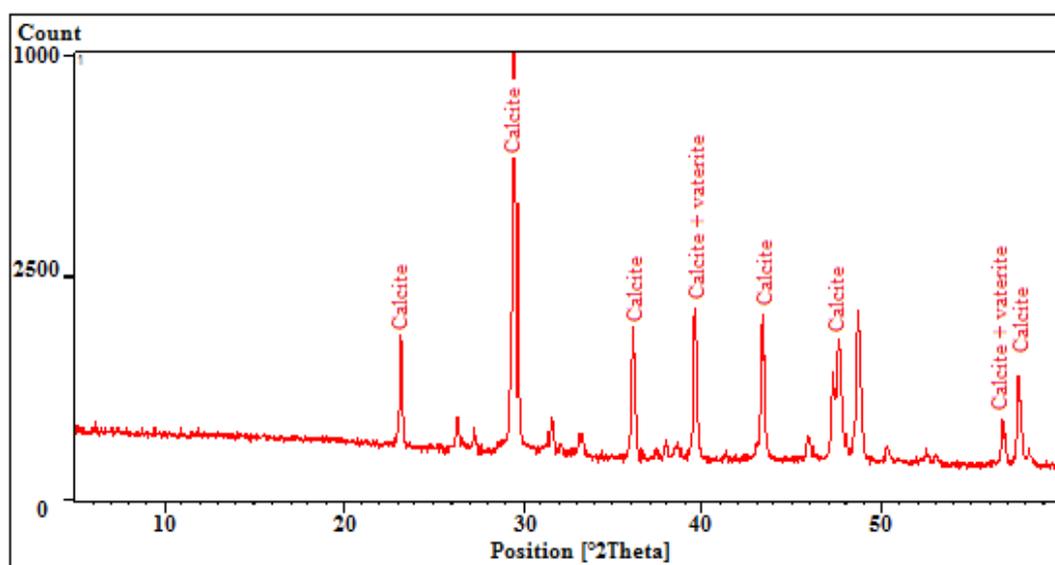


Figure 89: Spectre DRX du dépôt de tartre obtenu de l'eau brute du Hamma

On peut dire que :

Dans la Figure (90) ; le spectre DRX du dépôt de l'eau du Hamma traitée par 0.75mg/L de KH_2PO_4 montre que le dépôt de carbonate de calcium change de morphologie de la forme calcite dans l'eau brute et devient sous la forme d'un mélange de vaterite en majorité et calcite.

Les diagrammes RDX du tartre obtenu de l'eau du Hamma traitée partiellement par 1mg/L de Polyphosphates Figure (91) et 5 μg /L de HEDP Figure (92), montrent la présence de carbonate

de calcium sous ses trois variétés cristallographiques anhydres (calcite, aragonite et vaterite) avec la prédominance de l'aragonite.

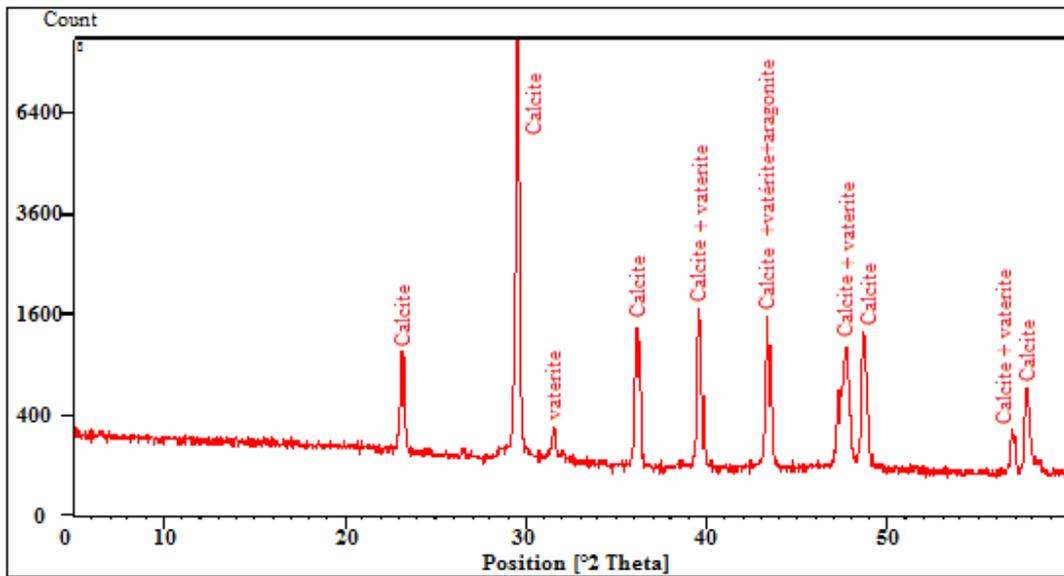


Figure 90: Spectre DRX du dépôt de tartre de l'eau du Hamma traitée avec 0.75mg/L de KH_2PO_4 .

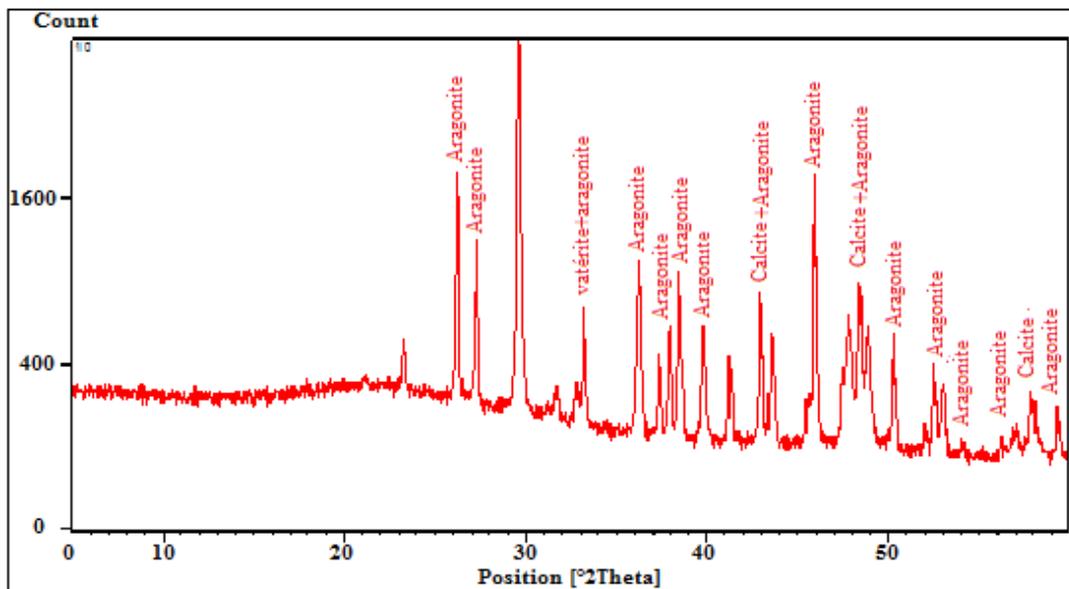


Figure 91: Spectre DRX du dépôt de tartre de l'eau du Hamma traitée avec 1mg/L de Polyphosphates.

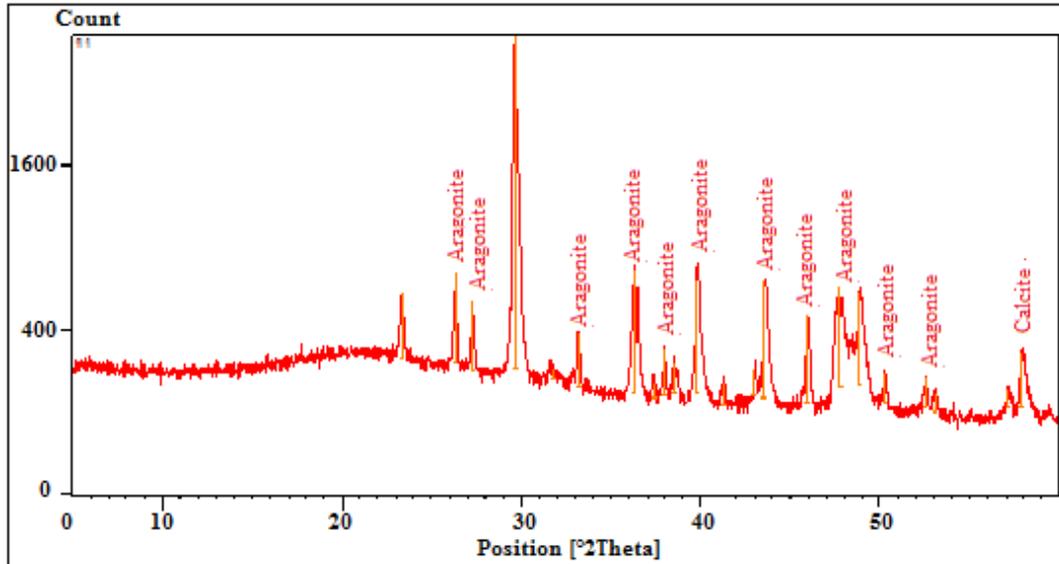


Figure 92: Spectre DRX du dépôt de tartre de l'eau du Hamma traitée avec 5 µg/L d'HEDP.

7.2. Spectres DRX des dépôts de tartre formés par les eaux (brutes et traitées) de Négrine par le KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP:

Pour une identification plus précise de ces dépôts, nous avons analysé les échantillons des dépôts formés dans l'eau de Négrine brute et traitée avec le KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP par diffraction aux rayons X.

L'analyse DRX réalisée sur les échantillons du tartre de l'eau brute de Négrine a révélé la présence du carbonate du calcium en deux structures cristallines, la calcite prédominante et l'aragonite Figure (93).

Nous signalons aussi que le solide ainsi formé précipite uniquement sous forme d'aragonite obtenue à partir de l'eau de Négrine traitée avec 1 mg/L de KH_2PO_4 Figure (94). Par contre, l'analyse par DRX du précipité de carbonate de calcium de l'eau de Négrine traitée avec 1mg/L de Polyphosphates et 0.1 mg/L de HEDP Figures (95, 96) montre qu'il s'agit d'un mélange de trois variétés cristallographiques du CaCO_3 : la calcite, l'aragonite et la vaterite.

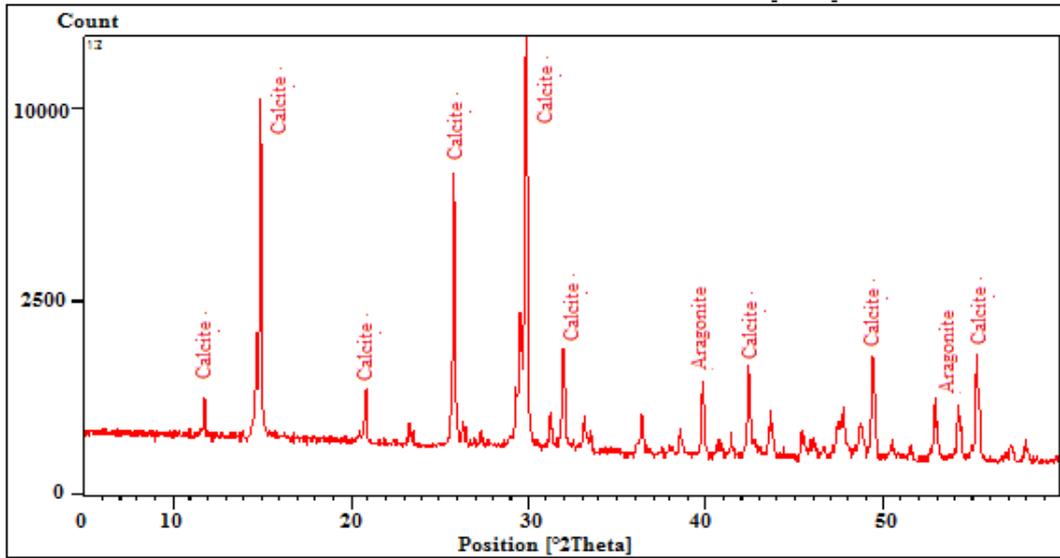


Figure 93 : Spectre DRX du dépôt de tartre de l'eau brute de Négrine.

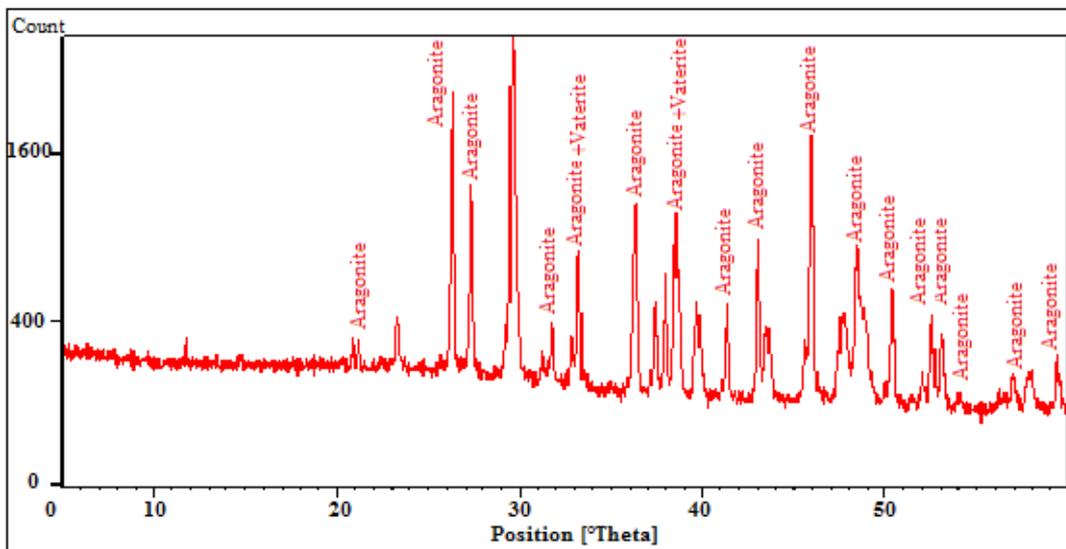


Figure 94: Spectre DRX du dépôt de tartre de l'eau de Négrine traitée avec 1mg/L de KH_2PO_4 .

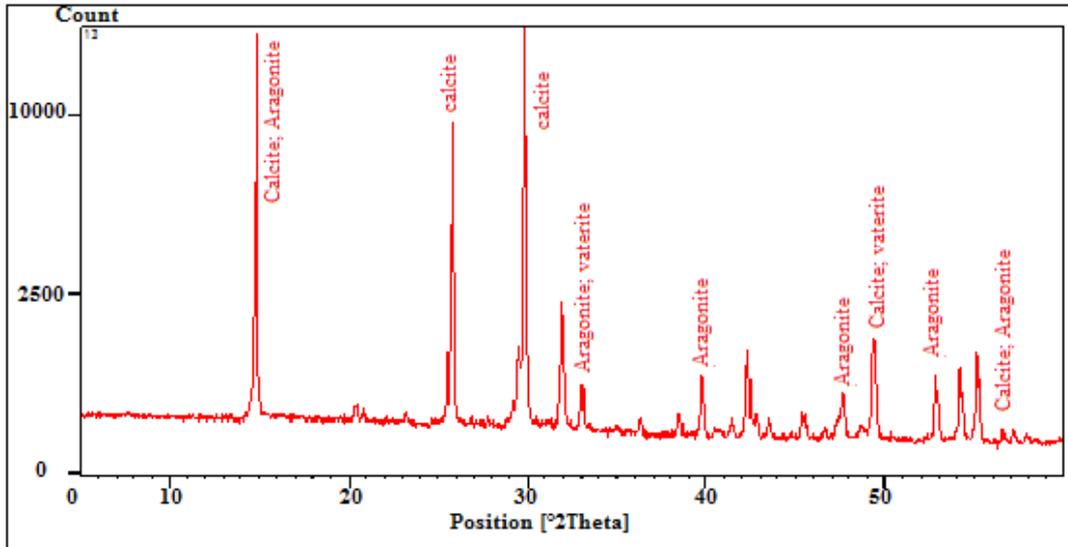


Figure 95: Spectre DRX du dépôt de tartre de l'eau de Négrine traitée avec 1mg/L de Polyphosphates.

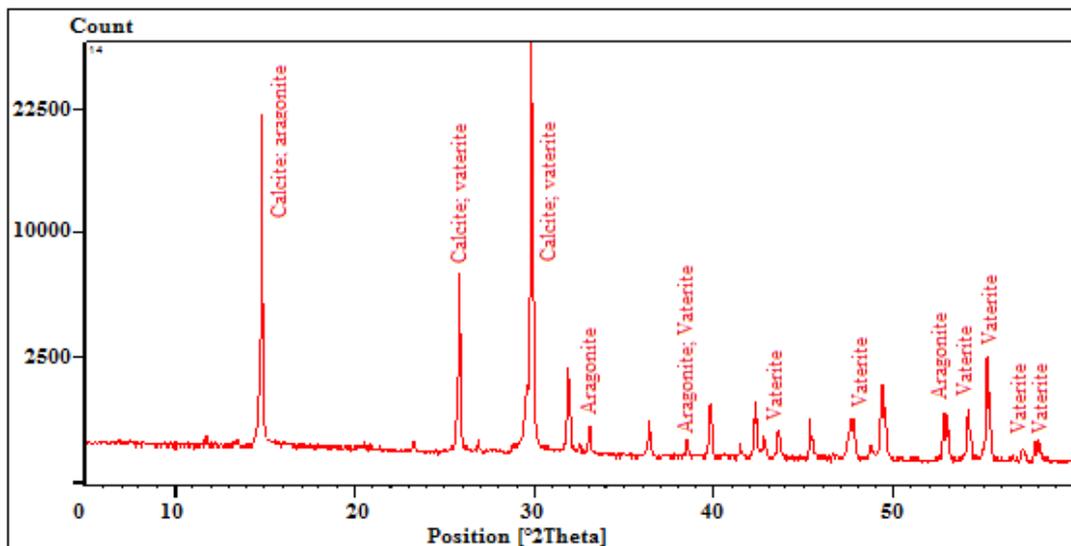


Figure 96: Spectre DRX du dépôt de tartre de l'eau de Négrine traitée avec 0.1mg/L d'HEDP.

7.3. Conclusion:

D'après l'analyse RDX des dépôts de carbonate de calcium des eaux brutes du Hamma et de Négrine et des eaux traitées avec les trois inhibiteurs, montre que le carbonate de calcium précipite uniquement sous forme de calcite dans les eaux brutes du Hamma et de Négrine et la présence d'une très faible concentration de l'un des trois inhibiteurs (KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP) fait changer la morphologie du carbonate de calcium de la calcite aux formes (aragonite et vaterite).

CONCLUSION GENERALE

L'entartrage est un phénomène répandu et inévitable dans les eaux naturelles qui ont une importante dureté entraînant des dépôts compacts et adhérents sur les parois des canalisations et des installations industrielles ou domestiques avec des conséquences à la fois techniques et économiques telles que: l'obstruction partielle ou totale des canalisations, la diminution des échanges thermiques dans le cas des chaudières et dans le secteur industriel, la désactivation des lessives et savons par formation des complexes avec les ions calcium, la formation de dépôts sur les appareils ménagers (machine à laver, fers à repasser...etc) et le grippage des dispositifs d'arrêt (robinets, vannes).

Ces dépôts sont constitués essentiellement de carbonate de calcium sous forme de calcite. Notre étude a porté sur le traitement chimique par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP des eaux dures du Hamma ayant une dureté de 59°F et Négrine avec une dureté de 56°F .

L'évaluation de l'effet du traitement des eaux dures du Hamma et de Négrine a été réalisée par l'utilisation de quatre techniques: la méthode chimique, la méthode de la précipitation contrôlée rapide, La chronoampérométrie qui met en œuvre la formation contrôlée du carbonate de calcium par la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau à un potentiel négativement imposé ($-1\text{V}/\text{ECS}$), nous a permis de caractériser le pouvoir entartrant des eaux du Hamma et de Négrine.

La méthode électrochimique par la mesure des impédances des dépôts précipités à l'interface métal dépôt du carbonate de calcium – électrolyte.

Aussi, l'effet des inhibiteurs sur la morphologie et l'adhérence du dépôt de carbonate de calcium est observé par le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffractométrie aux rayons X (DRX).

L'analyse des résultats obtenus au moyen de ces techniques, nous a permis d'avoir une cinétique de la précipitation du carbonate de calcium ainsi que la détermination des concentrations efficaces pour le traitement antitartre qui peut modifier la morphologie et l'adhérence du tartre du carbonate de calcium.

- Les essais chimiques appliqués sur l'eau du Hamma et de Négrine à la température des sources 30°C , montrent que l'inhibition partielle de la dureté tout en maintenant une concentration résiduelle en calcium de 100 mg/L nécessite l'ajout de KH_2PO_4 à une concentration de 2 mg/L pour Hamma et de 3 mg/L pour Négrine. Par contre, le traitement

des eaux du Hamma et Négrine par les Polyphosphates inhibe l'entartrage à une concentration d'ajout de 10 mg/L pour l'eau du Hamma et de 5 mg/L pour l'eau de Négrine. L'adoucissement partiel des eaux dures du Hamma et Négrine avec le HEDP a été réalisé pour un ajout de 100 mg/L à l'eau du Hamma et pour un ajout de 50 mg/L pour l'eau de Négrine.

- L'utilisation de la méthode PCR sur l'eau du Hamma et de Négrine à 30°C, nous a permis de caractériser le pouvoir entartrant des eaux du Hamma et de Négrine ainsi que de déterminer les concentrations maximales des trois inhibiteurs pour l'inhibition totale du tartre.

Ces dernières se réduisent en utilisant la méthode de précipitation contrôlée rapide pour chacun des inhibiteurs par rapport au traitement chimique.

L'inhibition totale du tartre de l'eau du Hamma a été atteinte pour une concentration d'ajout (0.5 mg/L) de KH_2PO_4 , (0.5 mg/L) de Polyphosphates et (0.1 mg/L) d'HEDP. Par contre, pour Négrine, les teneurs minimales requises pour obtenir l'inhibition totale de l'entartrage sont: (1 mg/L) pour KH_2PO_4 , (1 mg/L) pour Polyphosphates et (0.5 mg/L) pour HEDP.

- Pour évaluer le pouvoir entartrant des deux eaux par chronoampérométrie, le temps d'entartrage a été déterminé à la température de 30°C. Les résultats obtenus étaient de 9.7 min pour l'eau du Hamma et 13.5 min pour l'eau Négrine.

Le traitement antitartre de ces eaux augmente considérablement le temps d'entartrage par rapport au temps d'entartrage des eaux brutes. C'est le retardement de la formation du tartre sous l'effet des inhibiteurs.

Il est à noter que l'ajout de KH_2PO_4 , les Polyphosphates ou le HEDP à de faibles concentrations fait diminuer le pouvoir entartrant de l'eau du Hamma et Négrine. Le HEDP reste le plus efficace car il agit à une très faible concentration pour l'inhibition du tartre des eaux : à (0.005 mg/L) pour Hamma et (10^{-5} mg/L) pour Négrine.

- Une autre méthode électrochimique qui consiste en la mesure d'impédance des dépôts a été appliquée sur l'eau brute du Hamma et de Négrine, et sur ces eaux traitées avec les trois inhibiteurs.

La méthode a montré que la résistance de transfert de charges du tartre diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ajouté ainsi que de son adhérence.

Donc, les résultats obtenus de l'étude d'impédance sont en accord avec les résultats de l'étude chronoampérométrique.

- Les tartres obtenus à partir des eaux traitées du Hamma et de Négrine par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP présentent un changement des formes cristallines qui sont devenues sous forme d'aiguilles associées à l'aragonite.

Finalement, le traitement de ces eaux dures par KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP révèle que l'effet inhibiteur du HEDP sur l'eau du Hamma et de Négrine se produit à des concentrations nettement inférieures à celles de KH_2PO_4 et Polyphosphates, (exception pour la méthode chimique), ce qui traduit l'effet inhibiteur important du HEDP pour le blocage du phénomène de germination-croissance du carbonate de calcium.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

ABOUALI E, JEAN O, LEDION J

Influence du cuivre et du zinc sur le pouvoir entartrant de l'eau. Journal Européen d'Hydrologie, tome 27, fasc1, 1996, 109 - 126.

ALIMI F

Traitement antitartre des eaux dures par procédés magnétiques, Thèse INSAT, 2010.

AMREIN C, ZAHOW M F, SUERZ D L

Calcite supersaturation in soil suspensions, Sci, 156, 1993, 163 - 170.

ANDRISOS N, KARABELAS A J, KOUTSOUKOS P G

Morphology and structure of CaCO₃ scale layers formed under isothermal flow conditions. Langmuir, 13, 1997, 2873 - 2879.

BANNOUD A H

Adoucissement des eaux par voie électrochimique. RGE – N° 3/92 – Mar 1992.

BANNOUD A H

The electrochemical way of removing the hardness of water, Desalination, 1993, 545 - 555.

BANNOUD A H

Etude de l'élimination électrochimique de l'hydrogénocarbonate de calcium contenu dans les eaux. Mise au point d'un adoucissement par électrodialyse-électrolyse, Thèse de doctorat de l'université Montpellier II, 1991, 155.

BARCHICHE C, DESLOUIS C, FESTY D, GIL O, REFAIT P, TOUZAIN S, TRIBOLLET B

Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques. 3-Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II), Electrochimica Acta, 48, 2003, 1645 - 1654.

BARD A, FAULKER L

Electrochimie: Principes, Méthodes et Applications, Chapitre IX, Masson, Paris, 1983.

BECKER R, DÖRING W

Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen Article first published online: 14 MAR 2006 DOI: 10.1002, 1935.

BEN AHMED S, TLILI M. M, BEN AMOR M

Influence of a polyacrylate antiscalant on gypsum nucleation and growth, *Cryst. Res. Technol*, 2008, 1 - 8.

BEN AHMED S, TLILI M, BEN AMOR M, BEN BACHA H, ELLEUCH B

Calcium sulphate scale prevention in a desalination unit using the SMCEC technique. *Desalination* 167, 2004, 311 - 318.

BERNARD A

Actes du congrès « Cristallisation-déformation-dissolution des carbonates ». Bordeaux 33, Nov 1980, 17 - 18.

BOISTELLE R

Concepts de la cristallisation en solution, Thèse de Doctorat, 1985.

BRECEVIC L, NIELSEN A E

Solubility of amorphous calcium carbonate, *J. Crystal Growth*, 98, 1989, 504 - 510.

CHEN WANG, SHU-PING LI, TIAN-DUO LI

Calcium Carbonate inhibition by a phosphonate-terminated poly(maleic-co-sulfonate) polymeric inhibitor, *Desalination*, 249, 2009, 1 - 4.

CHOLET J. L, LEDION J

Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil antitartre magnétique, *TSM L'eau*, Septembre 1988, 435 - 442.

DEDIEU L, HORT C, MARTIN DOMINIGUEZ A, ROLA M, ROQUES H

Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1^{ère} partie : Généralités et méthode d'étude LCGE. *La tribune de l'eau*, 571(5) , 1994, 3 - 19.

DESLOUIS B, GABRIELLI G, KEDDAM M, KHALIL A, ROSSET R, TRIBOLLET B, ZIDOUN M

Impedance techniques at partially blocked electrodes by scale deposition. *Electrochimica Acta*, Vol. 42, N° 8, 1997, 1219 - 1233.

DESLOUIS C, FESTY D, GIL O, TOUZAIN S, TRIBOLLET B

Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedancetechniques: I. Deposit of CaCO_3 without $\text{Mg}(\text{OH})_2$, *Electrochimica Acta*, 43, 1998, 1891 - 1901.

DESLOUIS C, FESTY D, GIL O, MAILLOT V, TOUZAIN S, TRIBOLLET B

Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques, 2 deposit of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ without CaCO_3 , *Electrochimica Acta*, 45, 2000, 1837 - 1845.

DOMINIGUEZ A

Contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage : Influence de la matière humique dans l'inhibition de la croissance cristalline du carbonate de calcium, Thèse de doctorat INSA de Toulouse, Décembre 1994.

DUVIER L

Traitement des eaux de refroidissement, Lavoisier, Edition TEC, 2006.

EFTHIMIOS K, GIANNIMARAS, KOUTSOUKOS P G

The crystallization of calcite in the presence of orthophosphate, *Journal of colloid and interface science*, April 1987, Vol 116, n°2.

ELFIL H

Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud tunisien. Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage, Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, France 1999.

EUVRARD M, LEDION J, LEROY PH

Effects and consequences of electric treatment in preventing scaling in drinking water systems, *J. Water SRT-Aqua* 46: 1997, 71 - 83.

FERREUX M, REMY F, VIDONNE A

Le test de potentialité à l'entartrage : Présentation et application, *Tribune de l'eau*, 56/57, 1994, 17 - 21.

FERREUX M

Rôle d'un traitement magnétique sur la cristallogénèse du carbonate de calcium dans les eaux entartrantes, Thèse, UFR Sciences et Techniques, université de Franche-comté, 1992, 129.

GABRIELLI C, KEDDAM M, PERROT H, KHALIL A, ROSSET R, ZIDOUNE

Characterization of the efficiency of antiscaling treatments of water – Part I, Chemical processes, *J. Appl. Electrochem*, 26, 1996, 1125 - 1132.

GABRIELLI C, KEDDAM M, KHALIL A, ROSSET R et ZIDOUN M

Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 42 (8), 1997, 1207 - 1218.

GABRIELLI C, KEDDAM M, KHALIL A, MAURIN G, PERROT H, ROSSET R ET ZIDOUNE M

Quartz crystal microbalance investigation of electrochemical calcium carbonate scaling, *Journal of electrochemical Society*, 145, 1998, 2386 - 2396.

GHIZELLAOUI S, EUVRARD M, LEDION J, CHIBANI A

Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes, *Desalination*, 206, 2007, 185 - 197.

GHIZELLAOUI S

Comparaison et optimisation des procédés d'adoucissement chimique, Application aux eaux du Hamma, Thèse de doctorat en science de l'université de Constantine, 2006.

GHIZELLAOUI S, LEDION J, GHIZELLAOUI S, CHIBANI A

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, 315 - 327.

GILL J. S

Le rôle de phosphate de calcium dans la chaudière interne de traitement des eaux, *Phosphates de calcium dans les systèmes biologiques et industriels*, 1998, 417 - 436.

GRATZ A J, HILLNER P E, HANSMA

Poisoning of calcite growth viewed in the atomic force microscope (AFM). *J. Crystal growth* 129: 1992, 789 - 794.

HALLOPEAU J

“L'acide carbonique dans l'eau, les équilibres carbonique-carbonates, nouvelle représentation graphique”, *T. S. M*, Janvier 1949.

HARKABUS N

Etude de la mise à l'équilibre de l'eau avec diminution du potentiel de dissolution du plomb et choix d'une décarbonatation pour la ville de Dijon, Mémoire de fin d'étude Ecole Nationale du Génie de l'eau et de L'environnement de Strasbourg, 2006.

HORT C

Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage : influence des solides en contact avec le liquide sur la cinétique de précipitation, Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, France 1994.

HORT B, MARTIN-DOMINIGUEZ A, RABUT C, ROQUES H

Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 2^{ème} partie : Généralités et méthodes d'étude LCGE, Tribune de l'eau, Vol.48.N°573, 1995, 31 - 46.

HORT B, MARTIN-DOMINIGUEZ A, ROLA M, ROQUES H

Contribution à l'étude des mécanismes de l'entartrage. 4^{ème} partie : Etude de l'étape de la germination. Tribune de l'eau, 6/95, 1995, 3 - 27.

HUI F, LEDION J

Méthode d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau, Article E.J.W.K, Journal European of water quality (Journal européen d'hydrogéologie) T33, Fasc 1, 2002.

HUI F, GARCIA – CAMACHO P, ROSSET R

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

KANAZAWA K. K, GORDON II J. G

The oscillation frequency of quartz resonator in contact with liquid, Analytica Chimica Acta, 175, 1985, 99.

KAROUI H

Etude de la précipitation du carbonate de calcium dans les eaux salines, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie, Centre de Recherche et Technologies des eaux, Borj-Cédria, Tunis 2010.

KAROUI H

Précipitation du carbonate de calcium dans l'eau de mer standard: Etudes de l'influence des ions magnésium et sulfates, Mémoire DEA, Université de Tunis El Manar Tunisie 2005.

KETRANE R

Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition : Effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud Algérien, Thèse de doctorat, Béjaia-Caen-Basse Normandie, 2010.

KETRANE R, SAIDANI B, GIL O, LELEYTER L, BARAUD F

Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration, Desalination 249, 2009, 1397 - 1404.

KHALIL A, COLIN C, GABRIELLI C, KHEDDAM M et ROSSET R

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

KHALIL A, SASSIAT P, COLIN C, GABRIELLI C, KEDDAM M, ROSSET R

Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz. C. R. Acad. Sci. T. 314. Série II, 1992, 145 -149.

KHALIL A

Méthodologies d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des procédés antitartres ; Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris, VI chimie analytique, 1994, 168.

KUNJAPUR M.M, HARTT W.H, SMITH S.W

Influence of temperature and exposure time upon calcareous deposits, Corrosion 43, 1987, 674 - 679.

LADEL J

Mise en évidence d'inhibiteurs naturels d'entartrage dans les eaux naturelles d'origine superficielle. Influence d'algues planctoniques sur la précipitation du carbonate de calcium. Thèse de Doctorat de l'université de Rêvé Des Cartes de Paris V, Hydrologie appliquée, 1996, 286.

LANGELIER W F, AMER J

The Analytical Control of Anti-Corrosion Water Treatment", Journal of the American Water Works Association 28, 1936.

LEDION J, LEROY P, LABBE J.P

Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. TSM l'eau, Juillet – Août 1985, 323 - 328.

LEDION J, FRANCOIS B, VIENNE J

Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide. Journal Européen d'Hydrologie, vol 28, fasc 1, 1997.

LEDION J

Obtention et étude de dépôts minéraux protecteurs formés par voie électrolytique sur des surfaces métalliques, Thèse de doctorat d'Etat, Univ Paris IV, 1977.

LEDION J, BRAHAM C, HUI F

Anti-scaling properties of copper. Journal of Water Supply, Research and Technology, AQUA, 2002, 389 - 398.

LEDION J, GUEUGNON Y, BRAL C et COMBAZ P

L'entartrage des matières plastiques, TMS L'eau 7-8, 1993, 355 - 360.

LEDION J

Tribune de l'eau, N°567/7.Jan/Fév, 1994.

LEGRAND L, POIRIER G

Les équilibres carboniques et calco-carbonique dans les eaux naturelles, 176, Eyrolles Paris 1981.

LEGRAND L, POIRIER G

Comportement des suspensions aqueuses de carbonate de calcium, la technique de l'eau et de l'assainissement, N° 394, Octobre 1979, 19 - 25.

LEGRAND L, POIRIER G

Chimie des eaux naturelles : Agressivité, Traitements, Applications numériques, Collection « Techniques des Sciences municipales » Edition Eyrolles, 1976, 312.

LEGRAND L, LEROY P

Prévention de la corrosion et de l'entartrage dans les réseaux de distribution d'eau, 1995, 355.

LEROY P

Mécanisme de la précipitation du carbonate de calcium. Tribune de l'eau, vol 47, n°567/1, 12 réf, 1994, 37 - 42.

LEROY P, LIN W, LEDION J, KHALIL A

Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux à l'aide d'essais d'électrodéposition, étude comparative de plusieurs méthodes, AQUA, vol 42 N° 1, 1993, 23 - 29.

LIN W

Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et de sa modification par un procédé électrolytique», Thèse de doctorat, Université pierre et Marie Curie, 1991, 141.

LIN YI-PIN, SINGER P. C

Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. Water research 39, 2005, 4835-4843.

LIN Y. P, SINGER P. C

Inhibition of Calcite Precipitation by Orthophosphate: Speciation and thermodynamique considerations, Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 2006, 2530 - 2539.

MASON B, DONALDSON

Effect of precipitation inhibitors on calcium carbonate scale formation, Journal of cristal Growth, 62, 1982, 106 - 112.

MATHIEU F, THOMAS J

Influence des argiles sur l'entartrage, PFE N° 44, 1994, 30.

MAYET J

« La pratique de l'eau », Traitement de l'eau aux points d'utilisation, comportement de l'eau dans les installations, 2^{ème} édition, le moniteur, Paris, 1994.

METPA

Rapport sur la gestion de la qualité de l'eau et intervention possible du METPA, 2001.

MILLERO F J, HUANG F, ZHU X, LUI X, ZHANG J Z

Adsorption and desorption of phosphate on calcite and aragonite in seawater, Aquatic. Geochem., 7, 2001, 33 - 56.

MONSANTO

Bulletin technique MONSANTO n°51-42(F) ME-1(6/1991). Les phosphonates DEQUEST, Données Générales-application dans le traitement de l'eau et les procédés en phase aqueuse.

MULLIN J W

Crystallisation (3rd ed), Butterworth-Heinemann (chapitre 5), Oxford, 1993.

NGUYEN F

Contribution à l'étude des procédés inhibiteurs de l'entartrage: procédés chimiques ; procédés physiques par microélectrolyse, Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, 1996, 233.

NYGREN M A, GAY D H, CATLOW C R A, WILSON M P, ROHL A L

Incorporation of growth-inhibiting phosphonates into steps on the calcite cleavage plane surface. J. Chemical Society, Faraday Trans. 94, 1998, 3685 - 3693.

PASCAL P

Nouveau traité de chimie minérale, Ed. Masson, T IV, Paris. 1958.

PERNOT B, EUVRARD M, LEROY P

Modification du pouvoir entartrant d'une eau par des composés minéraux : méthodes d'investigation et résultats, 12èmes journées information Eau (Poitiers), 1996, 35 - 111.

PLANT L. P, HOUSE W. A

Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphate, Journal of colloids and surfaces, 203, 2002, 143 - 153.

PLUMER L N, BUSENBERG E

The solubility of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solution between 0 to 90°C, and an evaluation of the aqueous model of the system CaCO₃-CO₂-H₂O, Geochim, Acta 46, 1982, 1011 - 1040.

POINDESSOUS G

Etude de la germination croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique. Influence de la teneur en oxygène et du transport de matière, Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, Electrochimie, 1998, 279.

QUDDUS A, HADHREMI L. M

Hydrodynamically deposited CaCO₃ and CaSO₄ scales. Desalination 248, 2009, 205-212

REDDY N. M

Crystallization of calcium carbonate in the presence of trace concentrations of phosphorous containing anions, Journal of Crystal Growth, 1977, 41.

ROQUES H

Chemical treatment: Principals and practice, VCH, Inc, New York, 1996.

ROQUES H

Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, vol I, 1990, 519.

ROQUES H

Contribution à l'étude statique des systèmes gaz carboniques-eau-carbonate de calcium, Thèse de Doctorat d'Etat, Toulouse, 1964.

ROSSET R

Les méthodologies d'études des procédés antitartre, TSM, 1993, 563 - 569.

ROSSET R, ZIDOUNE M, GABRIELLI C, KEDDAM M, MAURIN G, PERROT H

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. Paris SIIb, 1996, 335 - 341.

ROSSET R

Les procédés physiques antitartre : mythe ou réalité ? L'actualité chimique, Janvier – Février 1992, 125 - 148.

ROSSET R, COLIN C et ZIDOUNE M

Mise en évidence de l'effet anti-incrustant d'une vaccination acide par chronoamperométrie et chronogravimétrie, C. R. Acad. Sci. Paris, t. 316, Serie II, 1993, 1711 - 1715.

ROSSET R, DOUVILLE S, BEN AMOR M, WALHA K

Inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien, Revue des sciences de l'eau, Rev. Sci. Eau 12/4, 1999, 753 - 764.

ROSSET R, MERCIER D, DOUVILLE S

La mesure du pouvoir entartrant des eaux par des méthodes électrochimiques et les procédés antitartres, Ann. Fals. Exp. Chim, 90 N^o 938, mars 1997, 41 - 65.

SAUERBREY G

Using the oscillating crystals weighing of thin films and to microbalance, Zeit Physik, Volume 155, Issue 2 , 1959, 206 - 222.

SCHMITT C

Contribution à l'étude du système chaux-carbonate de calcium, bicarbonate de calcium, acide carbonique-eau, Thèse, Sèv.B12, Rennes 1955.

SEMINERAS H

Contribution à l'évaluation du pouvoir entartrant et l'inhibition des eaux dures par plusieurs procédés, Mémoire de magister, Université de Constantine, Juin 2009.

SIMKISS K

Phosphates as crystal poisons of calcification, Biological Reviews, Volume 39, Issue 4, November 1964, 487 - 504.

SUZUKI T, INOMATA S, SAWADA K

Adsorption of Phosphate on Calcite, J. Chem. Soc, Faraday Trans, 82, 1986, 1733 - 1743.

SVORONOS N. G

Recherches sur la Tradition Juridique à Byzance: La Synopsis Major des Basiliques et ses Appendices. The Journal of Hellenic Studies , Volume 86, November 1966, 301 - 302.

TILLMANS J, NEUBLEIN O

Investigation of carbon dioxide which attacks calcium carbonate in natural waters. Gesundheits ingenieur, 34, 1912, 669.

TLILI M, BEN AMOR M, GABRIELLI C, JOIRET S, MAURIN G, ROUSSEAU P

Characterisation of CaCO₃ hydrates by micro-Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 33, 2001, 10 - 16.

TLILI M

Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage. Thèse de doctorat, université de Sfax, Tunisie, 2002.

TLILI M

Contribution à l'étude de la lutte contre l'entartrage des circuits de refroidissement industriels. DEA de chimie inorganique. Faculté des Sciences de Sfax, 1997.

TOMSON M B

Effect of precipitation inhibitors on calcium carbonate scale formation, Journal of Crystal Growth 62, 1983, 106 - 112.

WALHA K

Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien. Thèse de doctorat, Université de Sfax, 1999.

WALHA K, BEN AMOR M, ROSSET R

La lutte contre l'entartrage des eaux du forage d'El Mansoura – étude sur site-, Journal de la société chimique de la Tunisie, Volume IV, n°4, Décembre 1998.

YANNICK J

Influence des suspensions d'argile sur l'entartrage. PFE N° 56, ENSAM, Paris 2002, 27.

ZIDOUNE M

Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, Novembre 1996.

ZIDOUNE M, KHALIL A, SAKYA P, COLIN C, ROSSET R

Mise en évidence de l'effet anti-incrustant de l'acide aminotris-(méthylène-polyphosphonique) par chronoampérométrie et électrogravimétrie, Electrochimie, C. R. Acad. Sci, Paris, t. 315, Série II, 1992, 795 - 799.

ANNEXES

▪ **Annexe 1**

Les produits de la gamme DEQUEST, d'après un document SOLUTA (MONSANTO 1991).

Code produit structure	2000/2006		2010/2016/2016D		
	Acide amino-tris-méthylène- phosphonique.		Acide-1-hydroxy éthylène 1,1 diphosphonique.		
DEQUEST	2000 Solution acide	2006 Sel pentasodique	2010 Solution acide	2016 Sel tétrasodique	2016D Sel tétrasodique
Propriétés physiques Poids moléculaire	299	409	206	294	294
Aspect	Solution aqueuse incolore à jaune pale	Solution aqueuse incolore à jaune pale	Solution aqueuse incolore à jaune pale	Solution aqueuse incolore à jaune pale	Poudre fluide blanche
Abréviation	ATMP	Na ₅ ATMP	HEDP	Na ₄ HEDP	Na ₄ HEDP
Analyse type Teneur e actif	50% (en acide)	29% (en acide) 40% (en sel)	60% (en acide)	17.5% (en acide) 25% (en sel)	59% (en acide) 84% (en sel)
Poids spécifique, 20°/15°	1.3	1.4	1.45	1.24	Densité vrac 0.58
pH, solution à 1% d'actif à 25°C	< 2	10-11	< 2	11-12	11-12
Point de congélation	-15	-21	-25	-10	-
Chlorure (en Cl)	< 1%	< 35	< 35	< 35	< 35

Fonctionnalités		
Inhibition de CaCO_3	Excellente	Excellente
Inhibition de CaSO_4	Bonne	Faible
Compatibilité avec le calcium	Bonne	Faible
Complexation du Fer	Oui	Oui
Séquestration	Bonne	Bonne
Inhibition de corrosion de l'acier	Excellente	Très bonne
Applications recommandées	Traitement de l'eau de refroidissement, nettoyage des chaudières, produits de nettoyage. Contrôle et séquestration des ions métal. En général, exploit pétrolière	Eaux de refroidissement, chaudières, prévention de la salissure des piscines (taches de fer).Complexassions des ions métalliques.
Notes pour l'application	Inhibiteurs de tartre efficace et économique, d'emploi général. Bonne inhibition de la corrosion en association avec le zinc et les phosphates. Bon chélatant.	A noter l'excellente efficacité de cette famille de phosphonates pour l'inhibition de tartre CaCO_3 et leurs stabilités en présence de chlore actif.

- **Annexe 2**

Détermination du TAC**Définition :**

Le titre alcalimétrique complet ou TAC correspond à la teneur de l'eau en alcalis libres, carbonates et bicarbonates.

Méthode volumétrique**Principe**

Ces déterminations sont basées sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide minéral dilué, en présence d'un indicateur coloré.

Réactifs

- Acide chlorhydrique N/50.
- Solution de méthylorange à 0.5%.

Mode opératoire

Prélever 100 ml d'eau à analyser dans une capsule de porcelaine blanche de 12 cm de diamètre environ. Ajouter 2 gouttes de solution de méthyle orange et titrer par l'acide jusqu'au virage du jaune au jaune orangé (pH=4.3). Assurer qu'une goutte d'acide en excès provoque le passage de la coloration du jaune orangé au rose orangé (pH=4).

Soit V' le nombre de ml d'acide N/50 versés depuis le début du dosage.

Retrancher de ce volume 0.5 ml, quantité d'acide nécessaire pour le virage de l'indicateur, qui est un peu plus faible que le pH de neutralisation exacte du bicarbonate.

Expression des résultats

- $V'-0.5/5$ exprime le titre alcalimétrique complet en milliéquivalents par litre.
- $V'-0.5$ exprime le titre alcalimétrique complet en degrés français.

- **Annexe 3**

Détermination de la concentration totale en calcium et magnésium (méthode titrimétrique à l'EDTA)

1. Principe

Titration molaire des ions calcium et magnésium avec une solution de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) à pH10. Le noir ériochrome T, qui donne une couleur rouge foncé ou violette en présence des ions calcium et magnésium, est utilisé comme indicateur.

2. Réactifs

2.1. Solution tampon pH 10

Dissoudre 67.5g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans 570 ml de solution ammoniacale $\text{C}(\text{NH}_3) = 25\%$. Ajouter ensuite 5g de sel disodique de magnésium de l'EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$) et diluer à 1000ml avec de l'eau distillée. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.2. EDTA, solution titrée, $\text{C}(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.01 \text{ mol/L}$.

Dissoudre 3.725g de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau et diluer à 1000ml dans une fiole jaugée. A conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.3. Noir ériochrome T, indicateur

Un mélange de 1 g de noir ériochrome T et de 100 g de chlorure de sodium (NaCl) est utilisé comme indicateur.

3. Mode opératoire

A l'aide d'une pipette, introduire 50 ml de l'échantillon dans une fiole conique de 250 ml. Ajouter 4ml de la solution tampon (2.1) et 0.2g gouttes de l'indicateur au noir ériochrome (2.3). La solution doit se colorer en rouge foncé ou violet, et son pH doit être de 10.0. Dans le cas où le pH est inférieur à 10, ajouter la quantité de tampon nécessaire.

Doser immédiatement à l'aide de la solution d'EDTA (2.2) en agitant constamment. Verser rapidement au début du dosage puis lentement vers la fin. Ajouter la solution d'EDTA goutte à goutte dès que la couleur de la solution commence à virer du rouge et du violet au bleu. Le point final de virage est atteint lorsque la dernière nuance rouge a disparu. La couleur ne doit plus changer par addition d'une goutte supplémentaire de la solution d'EDTA.

4. Expression des résultats

La concentration totale en calcium et magnésium C (Ca^{2+} , Mg^{2+}), exprimée en millimoles par litre, est donnée par la formule:

$$C (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 1000 \frac{V_1 \times C}{V_2}$$

C est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution d'EDTA.

V_1 est le volume, en millilitres de la solution d'EDTA utilisée pour le titrage.

V_2 est le volume, en millilitres d'échantillon dosé (en général $V_2=50$ ml).

- **Annexe 4**

Dosage du calcium (méthode titrimétrique à l'EDTA)

1. Principe

Dosage des ions calcium avec une solution de sel disodique d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) à un pH compris entre 12 et 13.

L'acide calcone carboxylique, qui forme un complexe rouge avec le calcium, est utilisé comme indicateur. Le magnésium est précipité sous forme d'hydroxyde et n'interfère pas lors du dosage.

Lors du dosage, les ions calcium réagissent avec l'EDTA ; tout d'abord les ions libres, puis ceux qui se combinent avec l'indicateur qui vire alors de la couleur rouge à la couleur bleu clair.

2. Réactifs

2.1. Hydroxyde de sodium, solution $C(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$.

Dissoudre 8g d'Hydroxyde de sodium dans 100 ml d'eau distillée. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.2. EDTA, solution titrée, $C(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.01 \text{ mol/L}$.

Dissoudre 3.725g de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau et diluer à 1000ml dans une fiole jaugée. A conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.3. L'acide calcone carboxylique, indicateur ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

3. Mode opératoire

A l'aide d'une pipette, introduire 50 ml de l'échantillon dans une fiole conique de 250 ml. Ajouter 2ml de la solution d'hydroxyde de sodium (2.1) et environ 0.2g de l'indicateur (2.3). Mélanger et doser immédiatement. Ajouter la solution d'EDTA tout en continuant à mélanger. Verser lentement en fin de dosage. Le virage est atteint lorsque la couleur devient nettement bleue. La couleur ne doit plus changer avec l'ajout d'une goutte supplémentaire de la solution d'EDTA.

Expression des résultats

La concentration en calcium $C(\text{Ca}^{2+})$, exprimée en milligrammes par litre, est donnée par la formule:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = 1000 \times 40.08 \times \frac{V_1 \times C}{V_2}$$

Où :

C : est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution d'EDTA.

V_1 est le volume, en millilitres de la solution d'EDTA utilisée pour le titrage.

V_2 est le volume, en millilitres d'échantillon dosé.

Si l'on exprime la concentration en calcium en milli moles par litre, utiliser la formule :

$$C(\text{Ca}^{2+}) = 1000 \times \frac{V_1 \times C}{V_2}$$

Remarque :

La détermination du nombre de moles de magnésium se fait par différence.

Nombre de moles de $\text{Mg}^{2+} = n(\text{TH}) - n(\text{Ca}^{2+})$

D'où $C(\text{Mg}^{2+}) = \text{nombre de moles de } \text{Mg}^{2+}/L$

▪ **Annexe 5**

Dosage de l'oxygène dissous :

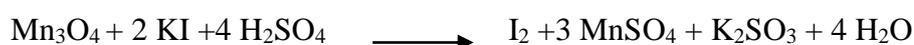
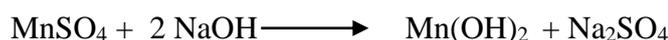
Principe :

Réaction de l'oxygène dissous sur l'hydroxyde de manganèse formé par l'addition de sulfate de manganèse et d'hydroxyde de sodium.

Passage en milieu acide qui permet à l'hydroxyde de manganèse (III) formé d'oxyder l'iodure de potassium préalablement introduit avec libération d'une quantité équivalente d'iode. Dosage de l'iode à l'acide d'une solution titrée de thiosulfate de sodium.

Réactions :

Dosage lui-même

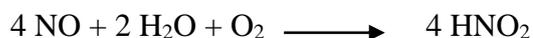


Interférences des nitrites

L'action perturbatrice des nitrites est la suivante :



L'agitation en présence d'air, pendant le titrage, régénère les nitrites :



Cette suite de réactions se reproduit indéfiniment et rend impossible l'observation de la fin du dosage. L'addition d'azoture conduit à la destruction des nitrites :



Réactifs:

Les réactifs utilisés devront être d'une pureté analytique reconnue.

- Acide sulfurique concentré ($p_{20} = 1.83 \text{ g/ml}$)

- Fluorure de potassium, solution à 400g de fluorure de potassium dihydraté par litre
- Réactif alcalin à l'iodure de potassium et à l'azoture de sodium

Préparer une solution, contenant 15g d'iodure de potassium, 35g d'hydroxyde de sodium et 1 g d'azoture de sodium pour 100 ml d'eau distillée :

Dissoudre séparément, d'une part, l'iodure de potassium et l'hydroxyde de sodium, d'autre part, l'azoture de sodium, puis mélanger les solutions obtenues pour constituer le réactif alcalin :

Conserver la solution obtenue dans un flacon en verre brun, bouché. Ce réactif ne doit pas après dilution et acidification, produire une coloration en présence d'empois d'amidon.

NOTE : l'azoture est un poison extrêmement violent.

Sulfate de manganèse : Solution à 350g de $MnSO_4 \cdot H_2O$ par litre.

Ce réactif ne doit pas libérer l'iode d'une solution d'iodure acidifiée, ni consommer de l'iode une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

Thiosulfate de sodium, solution titrée N/80

Préparer cette solution le jour de son utilisation (par exemple par dilution d'une solution titrée N/80 conservée en présence de quelques millilitres d'alcool iso-amylique) et établir son titre exact (une solution N/80 contient 3.102g de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) par litre).

Empois d'amidon, solution à 10 g/l ou thiodène, ou tout autre indicateur convenable.

Appareillage :

Matériel courant au laboratoire, et Flacon ayant une capacité de l'ordre de 100-200 ml spécialement conçu pour le dosage de l'oxygène dissous, en vue de permettre l'introduction de réactifs sans que le contenu du flacon soit mis en contact avec l'air : ce résultat peut être obtenu, par exemple, à l'aide d'un jeu de tubulures et de robinets ou à l'aide d'un flacon spécial (flacon du Dr coin, pipette de Lévy.....).

NOTE : l'introduction dans le flacon, préalablement au prélèvement de l'échantillon, d'un barreau de matière plastique (chlorure de polyvinyle, par exemple) facilite les mélanges ultérieurs.

Echantillon :

Le prélèvement de l'échantillon doit être fait dans le flacon même où sera effectuée, aussitôt que possible après le prélèvement, la fixation de l'oxygène et sans que des bulles d'air puissent favoriser un dégazage ou, au contraire accroître la teneur en oxygène. Pour cela :

Prélèvement d'un robinet :

Utiliser un tube en caoutchouc très souple, fixé au robinet et terminé par un tube de verre coudé, de longueur supérieure à la hauteur du flacon. Purger le tube de l'air qu'il contient, en le maintenant tendu en position haute, robinet ouvert, à faible débit. Introduire ensuite le tube de verre au fond du flacon et laisser couler de façon à renouveler au moins 10 fois le contenu.

Mode opératoire :**Prise d'essai**

La prise d'essai est constituée par la totalité de l'échantillon prélevé en vue du dosage de l'oxygène dissous. Son volume, en règle générale, compris entre 100 et 200 ml, peut être, si nécessaire, déterminé par pesées.

Fixation de l'oxygène :

Aussitôt que possible après le prélèvement, et dans tous les cas où la chose est possible, sur les lieux mêmes de celui-ci, introduire dans le flacon contenant l'échantillon, en opérant à l'abri de l'air, 1 ml de solution de sulfate de manganèse puis, 1 ml de réactif alcalin. Veiller, ce faisant, à ne pas introduire d'air dans le flacon.

Reboucher immédiatement et inverser plusieurs fois le flacon pour mélanger énergiquement son contenu. Laisser le précipité qui se forme se déposer pendant au moins cinq minutes et agiter à nouveau pour obtenir une bonne homogénéisation. Si l'échantillon est riche en chlorures une durée d'agitation d'au moins 10 minutes est

nécessaire. Le flacon peut alors être transporté au laboratoire pour dosage selon le processus ci-dessous.

Libération de l'iode et dosage :

Vérifier que le précipité formé est suffisamment décanté pour se trouver dans les deux tiers inférieurs du flacon. Introduire lentement, en opérant à l'abri de l'air, 2 ml d'acide sulfurique puis agiter pour dissoudre tout le précipité et jusqu'à ce que l'iode soit bien répartie. Suivant la teneur présumée en oxygène dissous, prélever une partie aliquote ou transvaser le contenu du flacon dans un bécher en rinçant le flacon, et en recueillant les eaux de lavage dans le bécher et titrer à l'aide de la solution titrée de thiosulfate en présence soit d'empois d'amidon ajouté vers la fin du titrage, soit d'un autre indicateur convenable.

Expression des résultats :

La teneur en oxygène dissous, exprimée en milligrammes d'oxygène par litre, est donnée par l'expression :

$$\frac{8000 \times v_1 \times t \times v_2}{v_0 (v_2 - 2)}$$

Dans laquelle :

v_1 : est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour le dosage.

t : est le titre exact de cette solution, exprimé en normalité.

v_0 : est le volume, en millilitres de la partie aliquote sur laquelle le dosage de l'iode libéré a été fait.

v_2 : est le volume, en millilitres, de la prise d'essai, en l'occurrence la capacité du flacon rempli et fermé sans bulles d'air.

$(v_2 - 2)$: est le volume corrigé pour tenir compte de la perte provoquée par l'addition des deux premiers réactifs (si la technique opératoire utilisée ne provoque pas cette perte, ne pas tenir compte du facteur $(v_2 / (v_2 - 2))$).

▪ **Annexe 6**

Détermination de l'oxygène consommé par les matières organiques dans l'eau

Principe :

L'opération consiste à mesurer, en milieu acide et milieu alcalin, la quantité d'oxygène utilisée pour la réduction du permanganate de potassium par les matières organiques d'origine animale ou végétale contenues dans une eau.

Réactifs:

- Solution d'acide sulfurique à 50%

- Solution de permanganate de potassium N/80

A préparer à partir d'une solution N/10 récemment titrée. Vérifier le titre de cette solution. 1ml de la solution N/80 correspond à 0,1mg d'oxygène.

Solution de sulfate ferreux ammoniacal:

Sulfate ferreux ammoniacal10g

Acide sulfurique (d=1, 83).....10g

Eau distillée.....1000ml

Solution saturée de bicarbonate de sodium.

Mode opératoire:

L'essai doit être fait sur eau limpide. Si elle renferme des matières en Suspension, les éliminer au préalable par repos et décantation, par centrifugation ou par filtration sur un filtre exempt de matières organiques soluble.

1. Mesure en milieu acide:

Introduire dans un matras de 1litre, 200ml d'eau à analyser et 10ml d'acide sulfurique dilué à 50%

Dans un deuxième matras de 500ml, introduire 100ml d'eau à analyser et 5ml d'acide sulfurique dilué à 50%.

Ajouter dans chacun des deux récipients 10ml de solution de permanganate de potassium N/80.

Porter les deux matras à ébullition ménagée pendant 10 minutes à partir du moment où les bulles en formation au fond du ballon viennent crever la surface du liquide.

Ajouter dans chaque fiole 10ml de solution de sulfate ferreux ammoniacal pour décolorer.

Revenir immédiatement à la teinte rose faible mais persistante en introduisant dans les deux essais, à l'aide d'une burette graduée, la solution de permanganate de potassium N/80.

Les différences volumétriques de solution de permanganate de potassium trouvée entre les deux essais, représentent le nombre de milligrammes d'oxygène consommé par litre d'eau.

2. Mesure en milieu alcalin:

Introduire dans matras de 1 litre, 200ml d'eau à analyser et 20ml de solution saturée de matras de bicarbonate de sodium.

Dans un deuxième matras de 500ml, introduire 100ml l'eau à analyser et 10ml de solution saturée de bicarbonate de sodium.

Conduire le reste de l'opération comme pour l'essai acide mais en ayant soin toutefois d'ajouter (avec précaution pour éviter les projections dues à l'effervescence du bicarbonate de sodium) après refroidissement et avant l'addition du sel de Mohr, 20ml d'acide sulfurique dilué à 50% dans le premier matras et 10ml dans le second.

La différence entre les volumes de solution de permanganate versés dans le premier et le deuxième essai, représente le nombre de milligrammes d'oxygène consommé par litre d'eau.

Expression des résultats :

Calculer la quantité d'oxygène consommé par 100ml d'eau en utilisant les deux essais. Exprimer le résultat en mg/l.

Annexe 7**Dosage des Chlorures****Principe :**

Dosage du chlore combiné à l'état de chlorure par le nitrate d'argent, en présence de chromate de potassium comme indicateur.

Réactifs :

- Chromate neutre de potassium : solution environ à 50 g au litre.
- Solution titrée de nitrate d'argent.
- Solution obtenue par dissolution de 4.791 g de nitrate d'argent cristallisé dans un litre d'eau.

Mode opératoire :**Préparation de la prise d'essai :**

Le volume de la prise d'essai est fixé à 100 ml et la teneur en chlorures doit être comprise entre 0.5 et 15 mg (soit 5 à 150mg au litre).

Si la teneur de l'eau à analyser est inférieure à 5 mg de chlorures au litre, l'échantillon est concentré de façon à amener sa teneur entre 5 et 150 mg au litre.

Si cette teneur est supérieure à 150 mg de chlorures au litre l'échantillon est dilué par addition d'eau distillée de façon à ramener sa teneur entre les limites précédemment indiquées.

Essai à blanc :

Le volume de nitrate d'argent nécessaire pour produire la teinte des virages est déterminé au préalable par un essai à blanc.

Dosage :**Eaux naturelles neutres à la phénolphtaléine :**

Ajouter, à la prise d'essai, 1 ml de solution de chromate de potassium. Doser avec le nitrate d'argent jusqu'à virage de coloration jaune à une très faible teinte brunâtre.

Expression des résultats :

Soient:

v : le nombre de millilitres de solution de nitrate d'argent utilisé.

b : le nombre de millilitres de solution de nitrate d'argent composé par l'essai à blanc.

V : le nombre de millilitres de la prise d'essai (100 ml).

k : un facteur dépendant de la concentration (eau contenant moins de 5 mg de chlorures au litre) ou de la dilution (eaux contenant plus de 150 mg de chlorures au litre) subie par l'échantillon lors de la préparation de la prise d'essai.

La teneur de l'eau en chlorures sera donnée, en milliéquivalents d'ions Cl⁻ au litre, par l'expression :

$$(v - b) \times \frac{1000}{V \times k} \times 0.0282$$

Soit : pour V = 100 ml :

$$(v - b) \times \frac{0.282}{k}$$

Il est rappelé que :

1 meq au litre = 35.5 mg au litre d'ion Cl⁻.

1 mg au litre = 0.0282 meq au litre ou 0.141°F.

▪ **Annexe 8**

Dosage des sulfates :

Principe :

Les sulfates sont précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum, le précipité ainsi obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de « tween 20 » ou de polyvinyl-pyrrolidone. Les suspensions homogènes sont mesurées au spectromètre.

Réactifs :

- Solution d'acide chlorhydrique au 1/10
- Solution de polyvinyl ou de « tween » 20 à 25 %
- Solution de Chlorure de baryum stabilisée :
 - Chlorure de baryum (10g)
 - Solution de « tween 20 » (20 ml)

ou 5 ml de solution de polyvinyl – pyrrolidone

- Eau distillée q.s.p 100 ml

* Solution étalon de Sulfate de sodium à 120 mg/l de SO_4^{2-} :

- Sulfate de sodium anhydre (0,1775g)
- Eau distillée q.s.p 1000 ml

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de tubes à essai numérotés, introduire successivement :

Numéros des tubes	T	I	II	III	IV	V	VI
Solution étalon de SO_4^{2-} (ml) eau distillée (ml)	0	1	3	5	7	9	10
Eau distillée (ml)	39	38	36	34	32	30	29
Acide chlorhydrique au 1/10 (ml)	1	1	1	1	1	1	1
solution de chlorure de baryum stabilisée (ml)	5	5	5	5	5	5	5
correspondance en mg/L de SO_4^{2-}	0	3	9	15	21	27	30

Agiter 2 ou 3 fois énergiquement après 15 mn de repos, agiter à nouveau et faire la lecture au spectromètre à la longueur d'onde de 650 nm, construire la courbe d'étalonnage.

Mode opératoire :

Dans un tube à essai, introduire successivement :

Eau à analyser (39 ml)

Acide chlorhydrique au 1/10 (1 ml)

Solution de chlorure de baryum + «tween 20 » ou solution de chlorure de baryum + P.V.P 5 ml.

Préparer dans les mêmes conditions un tube témoin en remplaçant l'eau à analyser par de l'eau distillée, agiter énergiquement et laisser reposer 15 min. Agiter de nouveau et faire les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 650 nm. Tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

Expression des résultats :

Pour une prise d'essai de 39 ml, la courbe donne directement la teneur en sulfates exprimée en mg de SO_4^{2-} par litre d'eau.

Remarque

La prise d'essai doit contenir une quantité de sulfates < 2 mg/L. La courbe représentative étant une droite parfaite pour ces teneurs. Dans le cas d'eaux fortement chargées en SO_4^{2-} , préparer des dilutions en vérifiant chaque fois qu'elles se trouvent dans la zone d'utilisation de la courbe d'étalonnage.

Dosage des sulfates :**Principe :**

Les sulfates sont précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum, le précipité ainsi obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de « tween 20 » ou de polyvinyl-pyrrolidone. Les suspensions homogènes sont mesurées au spectromètre.

Réactifs :

- Solution d'acide chlorhydrique au 1/10
- Solution de polyvinyle ou de « tween » 20 à 25 %

- Solution de Chlorure de baryum stabilisée :

- Chlorure de baryum (10 g)
- Solution de « tween 20 » (20 ml)

ou 5 ml de solution de polyvinyle – pyrrolidone

- Eau distillée q.s.p 100 ml

- * Solution étalon de Sulfate de sodium à 120 mg/l de SO_4^{2-} :

- Sulfate de sodium anhydre (0,1775 g)
- Eau distillée q.s.p 1000 ml

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de tubes à essai numérotés, introduire successivement :

Numéros des tubes	T	I	II	III	IV	V	VI
Solution étalon de SO_4^{2-} (ml) eau distillée (ml)	0	1	3	5	7	9	10
Eau distillée (ml)	39	38	36	34	32	30	29
Acide chlorhydrique au 1/10 (ml)	1	1	1	1	1	1	1
solution de chlorure de baryum stabilisée (ml)	5	5	5	5	5	5	5
correspondance en mg/L de SO_4^{2-}	0	3	9	15	21	27	30

Agiter 2 ou 3 fois énergiquement après 15 mn de repos, agiter à nouveau et faire la lecture au spectromètre à la longueur d'onde de 650 nm, construire la courbe d'étalonnage.

Mode opératoire :

Dans un tube à essai, introduire successivement :

Eau à analyser (39 ml)

Acide chlorhydrique au 1/10 (1 ml)

Solution de chlorure de baryum + «tween 20 » ou solution de chlorure de baryum

+ P.V.P 5 ml.

Préparer dans les mêmes conditions un tube témoin en remplaçant l'eau à analyser par de l'eau distillée, agiter énergiquement et laisser reposer 15 min. Agiter de nouveau et faire les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 650 nm. Tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

Expression des résultats :

Pour une prise d'essai de 39 mL, la courbe donne directement la teneur en sulfates exprimée en mg de SO_4^{2-} par litre d'eau.

Remarque

La prise d'essai doit contenir une quantité de sulfates $<$ à 2 mg/L. La courbe représentative étant une droite parfaite pour ces teneurs. Dans le cas d'eaux fortement chargées en SO_4^{2-} , préparer des dilutions en vérifiant chaque fois qu'elles se trouvent dans la zone d'utilisation de la courbe d'étalonnage.

▪ **Annexe 9**

Dosage des nitrates par la méthode au salicylate de sodium :

Principe:

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique.

Réactifs:

- Solution de salicylate de sodium 0.0625 % à renouveler toutes les 24 heures.
- Acide sulfurique concentré (d = 1.84).
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium :
- Hydroxyde de sodium 400g.
- Tartrate double de sodium et de potassium 60g.
- Eau distillée 1000 ml.

Solution mère étalon d'azote nitrique à 0.1 g/L.

Nitrate de potassium anhydre 0.722 g.

- Amener 5 ml de la solution mère à 100ml avec de l'eau distillé.

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série des béchers numérotés, introduire successivement :

Numéro des béchers	T	I	II	III	IV
Solution étalon d'azote nitrique à 0.005 g/L	0	0.2	0.4	1	2
Eau distillée (ml)	2	1.8	1.6	1	0
Solution de salicylate de sodium (ml)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Correspondance en mg/L d'azote nitrique	0	0.5	1	2.5	5

Evaporer à sec au bain marie au dans une étuve portée à 75-80°C (ne pas surchauffer, ni chauffer trop longtemps). Laisser refroidir. Reprendre le résidu par 0,4 ml d'acide sulfurique concentré en ayant soin de l'humecter complètement.

Attendre 10 min, ajouter 3 ml d'eau distillée puis 3 ml de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune.

Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm. Soustraire la courbe d'étalonnage.

Mode opératoire :

Introduire 10 ml d'eau dans une capsule de 60 ml (pour des teneurs en azote nitrique supérieures à 10 mg/L, opérer une dilution). Alcaliniser faiblement avec la solution d'hydroxyde de sodium. Ajouter 1 ml de solution de salicylate de sodium puis poursuivre le dosage comme pour la courbe d'étalonnage. Préparer de la même façon un témoin avec 10 ml d'eau distillée. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm et tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

Expression des résultats :

Pour une prise d'essai de 10 ml, la courbe donne directement la teneur en azote nitrique exprimée en milligrammes par litre d'eau. Pour obtenir la teneur en nitrate (NO_3), multiplier ce résultat par 4.43.

Annexe 10**Dosage des nitrites (la méthode au réactif de Zambelli)****Principe**

L'acide sulfalinique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et phénol, forme avec les ions NO_2^- un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en nitrites.

Réactifs:

- A ammoniaque pure ($d = 1.19$) .
- Réactif de Zambelli :
- Acide chlorhydrique pur ($d = 1.19$) (250 ml)
- Acide sulfanique(5 g)
- Phénol cristallisé (7.5 g)
- Chlorure ammonium (135 g)
- Eau distillé (625 ml)

Introduire dans une fiole jaugée d'un litre, l'acide chlorhydrique et l'eau distillée. Puis y dissoudre l'acide sulfanillique et le phénol en chauffant légèrement au bain marie. Après dissolution complète ajouté le chlorure d'ammonium et agité jusqu'à dissolution. Après refroidissement ajuster s'il y a lieu le volume de la solution à 1 litre avec de l'eau distillée.

Solution mère étalon de NO_2^- à 0.23 g/L :

- nitrite de sodium (0.345mg/L)
- eau fraîchement distillée (1000 ml)

Cette solution se conserve mieux si l'on prend la précaution d'y ajouter 1 ml de chloroforme

Solution fille étalon de NO_2^- à 0.0023 g/L

Amener 1 ml de solution mère à 100 ml de l'eau distillée

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de fioles jaugées à 50 ml et numérotés, introduire successivement en agitant après chaque addition :

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV	V
Solution fille étalon de NO_2^- à 0.0023 g/L	0	1	05	10	15	20
Eau distillée (ml)	50	49	45	40	35	30
Réactif de Zambelli (ml)	2	2	2	2	2	2

Attendre 10 minutes et ajouter

Ammoniac pure (ml)	2	2	2	2	2	2
Correspondance en mg/l de NO_2^-	0	0.046	0.23	0.46	0.69	0.92

Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 435 nm. Soustraire la courbe d'étalonnage.

Mode opératoire :

Prélever 50 ml à analyser, ajouter 2 ml de réactif de Zambelli agiter et laisser au repos 10 minutes. Ajouter en suite 2 ml d'ammoniac pure : effectuer la lecture au spectromètre à la longueur d'onde de 435 nm et tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

Expression des résultats : Pour une prise d'essai de 50 ml, la teneur en NO_2^- , exprime en milligramme par litre d'eau. Cette valeur multipliée par 0.305 donne la teneur en azote nitreux exprimée en mg/l d'eau.

Remarque :

- Opérer le dosage le plus rapidement possible après le prélèvement qui sera conservé au frais (3 à 5 °C).
- La présence de chlore, de peroxyde de chlore, gêne le dosage. S'assurer préalablement de leur absence
- L'eau destinée à l'analyse doit être limpide. Si nécessaire, effectuer un traitement par une suspension d'hydroxyde d'aluminium.
- La coloration ainsi obtenue est stable pendant 24 heures.

- **Annexe 11**

Tableau 11a: Résultats du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux du Hamma par KH_2PO_4 et pour 3heures d'agitation.

	Ajout de KH_2PO_4 (mg/L)						
	0.5	0.8	1	2	2.5	3	4
HCO_3^- %	5.79	8.1	10.42	12.93	18.72	19.88	23.35
Ca^{2+} %	4.76	19.04	32.14	35.71	46.42	54.76	67.85
Mg^{2+} %	7.10	13.48	18.87	19.6	24.01	30.63	35.78

Tableau 11b: Résultats du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux du Hamma par Polyphosphates et pour 1h 30 d'agitation.

	Ajout de Polyphosphates (mg/L)							
	1	2.5	5	10	12.5	15	17.5	20
HCO_3^- %	2.31	5.79	9.26	15.25	18.72	24.71	29.34	31.66
Ca^{2+} %	2.3	9.52	34.52	39.28	44.04	50	58.33	64.28
Mg^{2+} %	5.88	8.82	10.04	11.76	13.28	14.46	18.38	22.54

Tableau 11c: Résultats du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux du Hamma par HEDP et pour 1heure d'agitation.

	Ajout de HEDP (mg/L)							
	0.5	1	5	10	50	100	150	200
HCO_3^- %	3.62	12.85	28.16	38.76	43.47	45.83	48.18	52
Ca^{2+} %	4.76	8.92	16.66	21.42	29.16	35.71	42.85	50
Mg^{2+} %	2.94	6.12	9.31	11.76	27.94	42.4	50.49	55.4

- **Annexe 12**

Tableau 12a: Résultats du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux de Négrine par KH_2PO_4 et pour 3heures d'agitation.

	Ajout de KH_2PO_4 (mg/L)						
	0.5	0.75	1	2	2.5	3	5
HCO_3^- %	7.48	18	22.81	42.42	48.30	50.98	65.24
Ca^{2+} %	2.56	8.97	11.53	19.23	24.35	42.3	51.28
Mg^{2+} %	4.05	10.04	13.56	16.66	24.35	26.92	31.51

Tableau 12b: Résultats du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux de Négrine par Polyphosphates et pour 1h 30 d'agitation.

	Ajout de Polyphosphates (mg/L)								
	0.1	0.25	0.5	1	1.5	2	4	5	6
HCO_3^- %	15.15	32.62	36.89	40.10	44.56	47.77	54.36	58.82	60.78
Ca^{2+} %	1.28	2.56	8.97	10.25	16.66	17.3	22.43	32.05	38.48
Mg^{2+} %	12.6	15.7	29.7	31.15	32.26	33.76	34.61	35.89	36.43

Tableau 12c: Résultats du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux de Négrine par HEDP et pour 1heure d'agitation.

	Ajout de HEDP (mg/L)								
	1	2.5	5	10	15	20	50	80	100
HCO_3^- %	4.27	7.48	11.94	17.29	21.74	26.02	30.48	34.75	42.78
Ca^{2+} %	3.84	8.97	10.89	14.74	22.43	25.64	33.33	42.30	53.84
Mg^{2+} %	5.87	6.41	7.26	12.39	15.49	16.66	20.29	24.89	28.2

- **Annexe 13**

Date: 16/01/2013

Traitement: Hamma + KH_2PO_4

Concentration: 0.5 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>KH₂PO₄</i>	<i>H</i>	<i>KH₂PO₄</i>
0	7,27	7,28	929,57	929,57
5	7,92	7,92	932,52	929,57
10	8,2	8,21	937,35	938,33
15	8,29	8,3	954,53	938,39
20	8,38	8,39	965,87	947,38
25	8,42	8,43	975,4	947,38
30	8,4	8,41	998	966,88
35	8,29	8,43	1006,1	966,87
40	8,05	8,42	1016,4	975,22
45	8,04	8,42	1025,92	975,22
50	8,03	8,43	1036,66	975,22
55	8,05	8,44	1055	985,35
60	8,04	8,38	1082,95	985,36
65	8,03	8,41	1106,11	986,36
70	8,03	8,42	1125,36	996
75	8,04	8,43	1145,02	996
80	8,04	8,43	1158,75	1000,23
85	8,03	8,4	1175,47	1002,02
90	8,03	8,4	1186,47	1004,32
95	8,04	8,41	1191	1007,23
100	8,05	8,41	1202,66	1007,56

- Annexes 14

Date: 12/02/2013

Traitement: Hamma + KH_2PO_4

Concentration: 0.1 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>KH₂PO₄</i>	<i>H</i>	<i>KH₂PO₄</i>
0	6,88	6,89	898,43	898,43
5	7,92	7,95	898,09	898,43
10	8,2	8,18	913,03	909,90
15	8,29	8,29	926,66	925,31
20	8,38	8,38	936,64	932,63
25	8,42	8,42	942,22	939,37
30	8,4	8,44	963,33	954,14
35	8,29	8,46	980,82	966,61
40	8,05	8,48	1008,98	982,78
45	8,04	8,48	1026,98	1004,64
50	8,03	8,35	1052,64	1022,58
55	8,05	8,22	1076,97	1045,25
60	8,04	8,18	1098,74	1057,03
65	8,03	8,15	1116,93	1082,48
70	8,03	8,15	1143,14	1098,98
75	8,04	8,16	1162,15	1116,93
80	8,04	8,16	1186,86	1143,14
85	8,03	8,14	1203,22	1158,64
90	8,03	8,14	1219,52	1176,86
95	8,04	8,16	1241,52	1198,86
100	8,05	8,17	1262,86	1209,52

- **Annexe 15**

Date: 21/01/2013

Traitement: Hamma + Polyphosphates

Concentration: 0.1 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Polyphosphates</i>	<i>H</i>	<i>Polyphosphates</i>
0	6,7	6,7	882,11	882,11
5	7,98	7,97	898,74	882,11
10	8,28	8,31	916,69	912,11
15	8,36	8,37	924,87	919,90
20	8,4	8,42	932,50	926,28
25	8,36	8,42	947,69	941,54
30	8,22	8,41	958,57	948,50
35	8,07	8,42	982,22	958,64
40	8,01	8,39	1013,35	965,45
45	7,99	8,4	1036,63	970,51
50	7,98	8,34	1059,35	978,94
55	7,97	8,01	1073,70	985,57
60	7,99	8	1099,22	998,82
65	7,98	8,01	1128,53	1012,11
70	8,01	8,02	1146,53	1028,31
75	8	8,02	1167,52	1047,74
80	8	8,03	1182,62	1068,78
85	8	8,02	1209,69	1087,59
90	8,01	8,02	1215,04	1109,32
95	8,01	8,02	1237,61	1126,50
100	8,01	8,02	1256,42	1143,32

- **Annexe 16**

Date: 21/01/2013

Traitement: Hamma + Polyphosphates

Concentration : 0.5 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Polyphosphates</i>	<i>H</i>	<i>Polyphosphates</i>
0	6,83	6,85	956,5	956,6
5	7,98	8,01	965,8	956,5
10	8,28	8,28	976,3	956,5
15	8,34	8,34	986,1	964,7
20	8,4	8,42	995,25	964,7
25	8,36	8,42	1016,2	964,7
30	8,22	8,43	1026,3	973,8
35	8,07	8,45	1048,16	984
40	8,01	8,41	1065,26	990
45	7,99	8,43	1071,02	995
50	7,98	8,45	1088,9	995
55	7,97	8,44	1100	995
60	7,99	8,44	1118,5	995
65	7,98	8,46	1130,3	1002
70	8,01	8,48	1144,4	1002
75	8	8,5	1156,7	1010,1
80	8	8,5	1171,4	1010,1
85	8	8,51	1184,4	1015,1
90	8,01	8,53	1190,8	1020,4
95	8,01	8,55	1201,1	1028,6
100	8,01	8,56	1214,5	1030,8

- **Annexe 17**

Date: 23/01/2013

Trait: Hamma + HEDP

Conc: 0,02 mg/l

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>HEDP</i>	<i>H</i>	<i>HEDP</i>
0	6,85	6,85	889,07	889,07
5	8,01	8,04	901,01	889,07
10	8,24	8,26	913,93	889,07
15	8,36	8,39	922,98	916,07
20	8,41	8,43	935,87	922,02
25	8,42	8,44	949,39	940,98
30	8,15	8,48	963,59	952,68
35	8,08	8,47	999,92	966,08
40	8,01	8,48	1025,42	974,84
45	8	8,49	1034,25	988,01
50	7,98	8,49	1046,64	992,91
55	7,95	8,46	1059,31	995,58
60	7,96	8,19	1066,93	999,59
65	8	8,08	1078,67	1006,68
70	8,01	8,06	1095,82	1013,43
75	8,02	8,04	1123,15	1027,96
80	8,01	8,04	1146,85	1039,67
85	8	8,05	1164,58	1048,86
90	8,01	8,05	1185,02	1052,39
95	8	8,04	1216,42	1068,12
100	8,02	8,06	1244,28	1076,69

- Annexes 18

Date : 22/01/2013

Traitement : Hamma + HEDP

Concentration : 0.1 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>HEDP</i>	<i>H</i>	<i>HEDP</i>
0	6,98	7,03	793,52	792,92
5	8,01	8	804,16	798,53
10	8,24	8,24	822,50	817,83
15	8,36	8,37	838,16	823,16
20	8,41	8,41	851,93	829,83
25	8,42	8,44	866,66	832,22
30	8,15	8,44	884,16	848,96
35	8,08	8,45	907,19	856,66
40	8,01	8,46	921,59	861,94
45	8	8,47	928,68	873,72
50	7,98	8,49	957,45	879,53
55	7,95	8,5	976,62	880,53
60	7,96	8,48	996,11	881,18
65	8	8,49	1009,69	882,34
70	8,01	8,48	1038,46	883,78
75	8,02	8,5	1058,61	885,18
80	8,01	8,51	1081,51	888,78
85	8	8,52	1097,82	887,59
90	8,01	8,52	1128,46	888,47
95	8	8,53	1145,31	889,52
100	8,02	8,54	1157,31	892,74

- **Annexe 19**

Date : 18/02/2013

Traitement : Négrine + KH_2PO_4

Concentration : 0.1 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>N</i>	<i>KH₂PO₄</i>	<i>N</i>	<i>KH₂PO₄</i>
0	7,56	7,56	296,41	288,83
5	7,95	7,95	302,55	296,69
10	8,19	8,19	328,66	302,55
15	8,3	8,3	334,90	322,66
20	8,4	8,4	352,16	334,90
25	8,48	8,49	365,95	352,16
30	8,54	8,54	376,47	361,95
35	8,54	8,58	395,71	372,47
40	8,35	8,58	404,73	390,71
45	8,22	8,6	423,62	404,73
50	8,09	8,61	455,87	423,62
55	8,08	8,6	467,64	435,87
60	8,09	8,49	483,14	446,96
65	8,08	8,3	498,40	450,51
70	8,09	8,27	510,00	454,07
75	8,08	8,28	525,98	459,57
80	8,09	8,27	536,59	460,51
85	8,1	8,26	547,43	463,07
90	8,1	8,26	563,12	469,57
95	8,09	8,26	590,19	472,11
100	8,1	8,28	598,51	488,31

- **Annexe 20**

Date : 13/02/2013

Traitement : Négrine + KH_2PO_4

Concentration : 1 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>N</i>	<i>KH₂PO₄</i>	<i>N</i>	<i>KH₂PO₄</i>
0	7,65	7,65	296,69	296,69
5	8,13	8,13	301,74	296,69
10	8,29	8,31	306,51	305,65
15	8,4	8,41	312,70	305,65
20	8,48	8,49	325,11	314,11
25	8,57	8,58	334,31	314,11
30	8,61	8,62	343,35	323,35
35	8,6	8,66	353,82	323,35
40	8,39	8,68	370,85	334,85
45	8,26	8,69	391,94	334,85
50	8,13	8,71	418,59	334,85
55	8,12	8,72	436,43	345,07
60	8,08	8,73	458,96	346,43
65	8,1	8,74	473,93	346,96
70	8,08	8,74	490,19	348,51
75	8,08	8,75	502,82	350,07
80	8,1	8,76	517,63	351,57
85	8,09	8,76	528,65	352,51
90	8,08	8,75	538,18	352,07
95	8,08	8,75	552,79	359,57
100	8,08	8,78	568	360,31

- **Annexe 21**

Date : 11/02/2013

Traitement: Négrine + Polyphosphates

Concentration : 0.1 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>N</i>	<i>Polyphosphates</i>	<i>N</i>	<i>Polyphosphates</i>
0	7,62	7,68	282,46	289,75
5	8,33	8,34	302,95	309,98
10	8,51	8,52	318,48	316,36
15	8,6	8,61	330,38	328,47
20	8,65	8,65	348,50	332,73
25	8,69	8,69	362,69	345,26
30	8,72	8,72	374,46	348,65
35	8,71	8,73	383,62	354,83
40	8,57	8,73	391,12	362,69
45	8,43	8,74	408,86	378,30
50	8,25	8,74	427,43	386,66
55	8,2	8,7	438,84	392,69
60	8,12	8,62	454,54	408,27
65	8,1	8,35	463,13	419,93
70	8,09	8,24	471,67	426,69
75	8,09	8,14	487,59	448,53
80	8,1	8,12	495,56	455,56
85	8,09	8,12	508,86	462,49
90	8,08	8,1	526,16	476,87
95	8,08	8,1	544,73	488,49
100	8,08	8,12	565,56	508,83

- **Annexe 22**

Date : 11/02/2013

Traitement : Négrine + Polyphosphates

Concentration : 1 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>N</i>	<i>Polyphosphates</i>	<i>N</i>	<i>Polyphosphates</i>
0	7,5	7,52	299,35	299,35
5	8,23	8,23	312,40	299,35
10	8,39	8,38	318,10	306,48
15	8,49	8,48	326,06	309,86
20	8,55	8,55	338,83	324,83
25	8,61	8,59	344,59	328,83
30	8,61	8,64	351,97	337,53
35	8,6	8,66	359,67	337,53
40	8,39	8,68	376,25	341,29
45	8,26	8,69	397,90	341,29
50	8,13	8,71	425,05	341,29
55	8,12	8,72	438,86	355,54
60	8,08	8,73	453,93	357,83
65	8,1	8,74	474,45	358,94
70	8,08	8,74	492,65	360,03
75	8,08	8,75	509,98	358,94
80	8,1	8,76	522,98	358,94
85	8,09	8,76	532,58	360,51
90	8,08	8,75	548,78	363,33
95	8,08	8,75	569,69	362,98
100	8,08	8,78	585,85	364,85

- **Annexe 23**

Date : 12/02/2013

Traitement : Négrine + HEDP

Concentration : 0.1 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>N</i>	<i>HEDP</i>	<i>N</i>	<i>HEDP</i>
0	7,54	7,54	309,59	309,59
5	8,1	8,11	318,51	309,59
10	8,26	8,28	325,11	319,51
15	8,33	8,34	328,96	319,51
20	8,38	8,38	341,68	327,85
25	8,42	8,42	346,11	327,85
30	8,45	8,44	357,82	338,50
35	8,47	8,46	367,85	338,50
40	8,48	8,49	386,94	345,23
45	8,31	8,5	417,59	347,45
50	8,18	8,5	435,43	347,45
55	8,16	8,48	457,96	347,45
60	8,15	8,34	472,93	361,24
65	8,13	8,22	490,19	381,80
70	8,15	8,21	501,82	395,19
75	8,14	8,2	516,63	414,80
80	8,14	8,19	526,65	423,80
85	8,15	8,22	539,31	448,80
90	8,13	8,21	549,91	461,19
95	8,15	8,24	568,54	486,61
100	8,15	8,23	589,45	508,61

- **Annexe 24**

Date : 30/01/2013

Traitement : Négrine + HEDP

Concentration : 0.5 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>N</i>	<i>HEDP</i>	<i>N</i>	<i>HEDP</i>
0	7,51	7,52	295,69	296,69
5	8,06	8,08	300,00	296,69
10	8,2	8,21	305,51	305,65
15	8,33	8,32	311,77	305,65
20	8,38	8,39	323,11	314,11
25	8,43	8,44	333,31	314,11
30	8,49	8,46	342,35	323,35
35	8,5	8,5	357,82	323,35
40	8,49	8,52	375,85	334,85
45	8,3	8,54	393,94	334,85
50	8,18	8,55	417,59	334,85
55	8,16	8,56	435,43	345,07
60	8,15	8,57	457,96	345,43
65	8,13	8,58	472,93	347,26
70	8,15	8,57	490,19	348,51
75	8,14	8,58	501,82	350,07
80	8,14	8,59	516,63	351,57
85	8,15	8,58	526,65	352,51
90	8,13	8,59	537,18	351,02
95	8,15	8,57	551,79	357,57
100	8,15	8,58	567,86	368,31

RESUMES

Résumé:

Le traitement des eaux dures a été l'intérêt de plusieurs travaux dans le but de réduire les conséquences néfastes du tartre. Les eaux dures forment des dépôts compacts et adhérents sur les parois des canalisations et des installations industrielles ou domestiques (GHIZELLAOUI, 2006).

Notre étude porte sur l'adoucissement des eaux dures du Hamma ayant une dureté de 59°F et Négrine avec une dureté de 56°F en présence de KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP.

L'évaluation et l'inhibition de l'entartrage des eaux dures du Hamma et de Négrine a été réalisée par l'utilisation de quatre techniques:

-la méthode chimique pour évaluer la concentration efficace en inhibiteur pour abaisser la dureté de l'eau du Hamma et de Négrine à la température des sources 30°C tout en maintenant une concentration résiduelle en calcium de 100 mg/L.

-la méthode de précipitation contrôlée rapide pour faire le suivi du phénomène de germination croissance au cours de la formation du dépôt de carbonate de calcium.

-la méthode d'entartrage accéléré pour évaluer le pouvoir entartrant des eaux brutes du Hamma et de Négrine par voie électrochimique et en présence des inhibiteurs chimiques (KH_2PO_4 , Polyphosphates et HEDP);

-la méthode électrochimique par la mesure des impédances des dépôts précipités à l'interface métal-dépôt du carbonate de calcium-électrolyte qui permet d'apprécier globalement, au moyen de la résistance haute fréquence, l'importance et l'adhérence du dépôt de carbonate de calcium (KHALIL et al. 1993).

L'effet des inhibiteurs sur la morphologie et l'adhérence du dépôt de carbonate de calcium est observé par le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffractométrie aux rayons X (DRX).

L'application du traitement chimique sur l'eau du Hamma et de Négrine à la température de 30°C a montré que l'inhibition partielle de la dureté nécessite l'ajout de 2 mg/L de KH_2PO_4 pour Hamma et de 3mg/L pour Négrine. Par contre, l'utilisation des polyphosphates inhibe l'entartrage à une concentration d'ajout de 10 mg/L pour l'eau du Hamma et de 5 mg/L pour l'eau de Négrine. Le HEDP agit à une concentration de 100 mg/L pour Hamma et de 50 mg/L pour Négrine.

Ces valeurs se réduisent en utilisant la méthode de précipitation contrôlée rapide pour chacun des trois inhibiteurs (0.5 mg/L KH_2PO_4 , 0.5 mg/L Polyphosphates et 0.1 mg/L HEDP) pour l'eau du Hamma, (1 mg/L KH_2PO_4 , 1 mg/L Polyphosphates ou 0.5 mg/L HEDP) pour l'eau de Négrine.

L'étude chronoampérométrique, montre que le temps d'entartrage augmente pour un ajout de (0.1 mg/L KH_2PO_4 , 0.04 mg/L Polyphosphates ou 0.005 mg/L HEDP) à l'eau du Hamma et (0.5 mg/L de KH_2PO_4 , 0.25 mg/L Polyphosphates ou 10^{-5} mg/L HEDP) à l'eau de Négrine.

Le tracé des impédances obtenues à partir des eaux brutes du Hamma et de Négrine par rapport aux eaux traitées montre une diminution de la quantité du tartre de carbonate de calcium ainsi que son adhérence par la mesure de résistances haute fréquence des dépôts à partir d'un traitement à (0.01 mg/L KH_2PO_4 , 0.01 mg/L Polyphosphates ou 0.005 mg/L HEDP) pour Hamma, aussi (0.5 mg/L KH_2PO_4 , 0.05 mg/L Polyphosphates, 0.0075 mg/L HEDP) pour Négrine.

Mots clés : Entartrage, traitement chimique, PCR, chronoampérométrie, impédancemétrie, MEB, KH_2PO_4 , Polyphosphates, HEDP.

Abstract

Treating hard water has been interest from several works in order to reduce the adverse consequences of tartar. Hard water deposits form compact and adherent to the walls of pipes and industrial or domestic installations (GHIZELLAOUI, 2006).

Our study focuses on softening hard water Hamma having a hardness of 59°F and Negrine with a hardness of 56°F in the presence of KH_2PO_4 , polyphosphates and HEDP.

The evaluation and the inhibition of scaling of hard waters of Hamma and Negrine were carried out by using four methods:

- The chemical method for evaluating the effective concentration of inhibitor to reduce the hardness of waters of Hamma and Negrine at temperature sources 30°C while maintaining a residual calcium concentration of 100 mg/L.
- The method of rapid precipitation controlled to track the phenomenon of germination - growth during the formation of the deposit of calcium carbonate.
- The electrochemical method of accelerated scaling to assess the scaling power of raw waters of Hamma and Negrine by electrochemical way and in the presence of chemical inhibitors (KH_2PO_4 , polyphosphates and HEDP);
- electrochemical method for measuring impedances of precipitated deposits metal deposit calcium carbonate - electrolyte interface enables an overall assessment by means of the high-frequency resistance , adhesion and the importance of filing carbonate calcium (Khalil et al. 1993).
- The effect of inhibitors on the morphology and adhesion of the deposit of calcium carbonate was observed by the scanning electron microscope SEM and RX.

The application of chemical treatment of the waters of Hamma and Negrine at temperature of 30°C showed that partial inhibition of hardness requires addition of 2 mg/L of KH_2PO_4 for Hamma and 3 mg/L for Negrine. By against, the use of the polyphosphates inhibits scaling at a concentration of 10 mg/L for Hamma water and 5 mg/L for Negrine water.

The HEDP effect is at a concentration of 100 mg/L for Hamma and 50 mg/L for Negrine. These values are reduced using the method of rapid controlled precipitation for each of the three inhibitors (0.1 mg/L KH_2PO_4 , 0.01 mg/L Polyphosphates or 0.01 mg/L HEDP) for water of Hamma, and (0.5 mg/L KH_2PO_4 , 1 mg/L Polyphosphates or 0.01 mg/L HEDP) for water of Negrine.

The chronoamperometric study shows that the scaling time increases with the addition of (0.1 mg/L KH_2PO_4 , 0.04 mg/L Polyphosphates or 0.005 mg/L HEDP) for Hamma water and (0.5 mg/L KH_2PO_4 , 0.25 mg/L Polyphosphates or 10^{-5} mg/L HEDP) for Negrine water.

The impedance measurement obtained from the raw waters of Hamma and Negrine compared to treated waters shows a decrease in the amount of calcium carbonate scale as well as its adhesion by measuring high frequency resistors deposits from addition of (0.01 mg/L KH_2PO_4 , 0.01 mg/L Polyphosphates or 0.005 mg/L HEDP) for Hamma also (0.5 mg/L KH_2PO_4 , 0.05 mg/L Polyphosphates or 0.0075 mg/L HEDP) for Negrine.

Keywords: Scaling, chemical treatment, PCR, chronoamperometry, impedance, SEM, KH_2PO_4 , Polyphosphates, HEDP.

ملخص

تعتبر معالجة المياه العسرة محط اهتمام العديد من الأبحاث بهدف التقليل من الأضرار ومشاكل التكلس. هاته المياه العسرة تشكل رواسب صلبة وملتصقة على جوانب أنابيب لتوصيل المياه في القنوات المياه المنزلية أو الصناعية (Ghizellaoui 2006)

في هذا البحث، تركز العمل على معالجة المياه العسرة للحامة ذات العسرة (59°F) ونقرين ذات العسرة (56°F)، في وجود محددات التكلس: ثنائي هيدروجين فوسفات البوتاسيوم (KH_2PO_4) بولي فوسفات وحمض هيدروكسي إيثيل 1،1-ثنائي فوسفونيك (HEDP)

تقييم قدرة محددات التكلس في مياه العسرة حامة ونقرين تمت بواسطة اربعة تقنيات :

- 1- تقنية كيميائية للحصول على التركيز المناسب لتقليل العسرة في مياه حامة ونقرين وذلك بتثبيت درجة حرارة 30°م (حرارة المنبع) مع الحفاظ على تركيز الكالسيوم المتبقي بقيمة 100ملغ/ل.
- 2- تقنية الترسيب المراقب السريع وذلك لتتبع ظاهرة التبلور ونمو البلورات خلال تشكل رواسب كربونات الكالسيوم في المياه العسرة الخام والمعالجة.
- 3- تقنية كهروكيميائية للتكلس المسرع وذلك لتقييم قدرة التكلس لمياه حامة ونقرين خام ومعالجة بواسطة المثبطات (HEDP, polyphosphates, KH_2PO_4) بطريقة كهروكيميائية.
- 4- تقنية Impédance والتي تستعمل قياس المقاومة للمنطقة ما بين المحلول والراسب المتشكل على إلكترود العمل.

5- أما الميكروسكوب الالكتروني للمسح والأشعة السينية (RX) كانتا تقنيتين لمراقبة تغيير بلورات الراسب كربونات الكالسيوم في وجود مثبطات التكلس.

تطبيق المعالجة الكيميائية لمياه حامة ونقرين في درجة حرارة 30°م تبين أن المعالجة الجزئية لعسرة هاته المياه تستلزم إضافة 2 ملغ/ل من KH_2PO_4 إلى مياه حامة و 3 ملغ/ل لمياه نقرين. أما بولي فوسفات فانه يمنع التكلس بإضافته بتركيز 10ملغ/ل لحامة و 5 ملغ/ل لنقرين أما HEDP يكون له فعالية في الحد من التكلس عند تركيز 100 ملغ/ل في مياه حامة و 50 ملغ/ل في مياه نقرين.

هذه القيم في تركيز محددات التكلس الثلاث تتناقص بصفة ملحوظة عند استعمال تقنية الترسيب المراقب السريع كي تصبح (0.1 ملغ/ل من KH_2PO_4 ، 0.01 ملغ/ل من polyphosphates و 0.01 ملغ/ل من HEDP) بالنسبة لمياه حامة و (0.5 ملغ/ل من KH_2PO_4 ، 1 ملغ/ل من polyphosphates و 0.01 ملغ/ل من HEDP) بالنسبة لمياه نقرين.

الدراسة الكرونوأمبيرومترية تبين أن زمن التكلس يزيد عند إضافة (0.1 ملغ/ل من KH_2PO_4 ، 0.04 ملغ/ل من polyphosphates و 0.005 ملغ/ل من HEDP) إلى مياه حامة و (0.5 ملغ/ل من KH_2PO_4 ، 0.25 ملغ/ل من polyphosphates و 10^{-5} ملغ/ل من HEDP) بالنسبة لمياه نقرين.

قياس مقاومات للمياه الخام حامة ونقرين ومقارنته مع مقاومات المياه المعالجة يثبت نقص في كمية الراسب الكلسي من كربونات الكالسيوم وكذا صلابتها بواسطة قياس مقاومة عالية التردد للرواسب في وجود نفس تراكيز محددات التكلس المستعملة في التقنية الكرونوأمبيرومترية.

كلمات المفتاح : تكلس، معالجة كيميائية، الترسيب المراقب السريع، الكرونوأمبيرومترية، مقاومة ، ميكروسكوب الكهروني للمسح، KH_2PO_4 ، polyphosphates، HEDP