



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de L'enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Université des Frères Mentouri Constantine 1

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

N° d'ordre :51/D3C/2022

Série :12/Ch/2022

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de doctorat 3^{ème} cycle LMD

Spécialité : **Chimie Analytique**

Thème

**Inhibition d'Entartrage des Eaux Dures par des Produits Naturels et par
Electrodéposition**

Présentée par

SOUIAD FALESTINE

Devant le jury :

Président :	Chibani Aissa	Pr. Université des Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur :	Bendaoud-Boulahlib Yasmina	MCA. Université des Frères Mentouri Constantine 1
Examineur :	Benahmed Merzoug	Pr. Université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi
Examinatrice :	Boudiba Sameh	MCA. Université de Larbi Tebessi Tébessa
Examinatrice :	Boukroune Mina	MCA. Université des Frères Mentouri Constantine 1

Soutenu le 03/07/2022

Dédicaces

A l'esprit de mon frère Imran

A mes très chers parents : Kamel et Rabia

*A mes très chères sœurs : Asma,
Yasmina, Naxiha, Hadjer et Youssra.*

A toute ma famille

A tous mes amis

Je dédie ce modeste travail

Remerciement

*Les travaux qui ont fait l'objet de cette thèse ont été effectués au Laboratoire d'électrochimie (unité de recherche de CHEMS) à l'université de Constantine 1 sous la direction de Madame **Bendaoud-Boulahlib Yasmîna**, Maître de conférences A à l'université de Constantine 1 et au Laboratoire d'électrochimie environnementale (unité de recherche de FibEnTech) à l'université de Beira Interior de Covilhã, Portugal sous la direction de Madame **Ana Lopes**, Professeur à l'université de Beira Interior.*

*Je souhaite tout d'abord exprimer ma profonde et sincère gratitude à ma directrice de thèse, Madame **Bendaoud-Boulahlib Yasmîna**, Maître de conférences A à l'université de Constantine 1, pour m'avoir fait profiter de sa grande expérience de la recherche. Elle a contribué par ses conseils scientifiques et les aides techniques à l'aboutissement de ce travail.*

*J'aimerais tout particulièrement remercier Madame **Ana Lopes**, qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche, pour ses contributions à ce travail. Elle m'a fait partager ses solides connaissances scientifiques et ses expériences variées.*

*Je tiens à remercier et je suis très reconnaissante au président du jury monsieur **Chibani Aïssa**, Professeur à l'université de Constantine 1, qui m'a fait l'honneur d'avoir bien accepté de juger mon travail.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **Benahmed Merzoug**, professeur à l'université d'Oum El Bouaghi, d'avoir bien voulu accepter de juger mon travail.*

*Je suis très honorée de la présence de madame **Boudiba Sameh**, Maître de conférences A à l'Université de Tébessa, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*J'adresse mes meilleurs remerciements à M^{lle} **Boukroune Mina**, Maître de conférences A à l'Université de Constantine 1, de m'avoir honoré d'accepter à juger et enrichir les débats de mon travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M^{lle} **Bouabid Samira**, responsable de laboratoire de station de traitement des eaux potable d'Oued-Athmenia pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire, et offert la possibilité de réaliser l'étude physico-chimique pour l'eau de Bounouara.*

Un grand merci encore est adressé à tous ceux qui d'une façon ou d'une autre m'ont fait part de leurs aide, m'ont encouragé et participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste des abréviations	i
Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux.....	ix
Introduction générale	1
Références.....	5

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. 1. Les eaux naturels en Algérie.....	7
I. 2. Les eaux naturelles dures et l'entartrage.....	8
I. 3. Effet de l'entartrage des eaux dures.....	9
I. 4. L'entartrage et mécanismes de précipitation du carbonate de calcium.....	10
I. 4. 1. Equilibres du système calco-carbonique.....	10
I. 4. 1. 1. Model de Legrand-poirier.....	11
I. 4. 1. 2. La sursaturation (Le coefficient de sursaturation).....	13
I. 4. 2. Précipitation du carbonate de calcium.....	13
I. 4. 2. 1. La germination.....	14
I. 4. 2. 2. La croissance.....	14
I. 4. 3. Les différentes formes cristallines de carbonate de calcium.....	15
I. 4. 3. 1. La forme cristalline de la calcite	16
I. 4. 3. 2. La forme cristalline d'aragonite:.....	16
I. 4. 3. 3. La forme cristalline de la vatérite.....	17
I. 5. Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux dures.....	18
I. 5. 1. Les méthodes électrochimiques	18
I. 5. 1. 1. La chronoampérométrie.....	19
I. 5. 1. 2. La chronoélectrogravimétrie.....	21
I. 5. 1. 3. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	24
I. 5. 2. Méthodes non électrochimiques.....	25
I. 5. 2. 1. Test de précipitation contrôlée rapide (PCR).....	25
I. 5. 2. 2. Test de potentialité à l'entartrage.....	27

I. 5. 2. 3. Evaluation gravimétrique.....	28
I. 6. Méthodes d'inhibition d'entartrage.....	28
I. 6. 1. Les méthodes chimiques antitartre.....	28
I. 6. 2. Les Méthodes physiques antitartre.....	29
I. 7. Inhibiteurs chimiques d'entartrage.....	30
I. 8. Inhibiteurs bio-organiques (verts) d'entartrage.....	31
I. 9. Electrodeposition.....	32
Références.....	33

Chapitre II : Partie expérimentale

II. 1. Etude de l'inhibition d'entartrage par des inhibiteurs naturels.....	40
II. 1. 1. Site d'étude.....	40
II. 1. 2. Condition d'échantillonnage et conservation des échantillons.....	40
II. 1. 3. Généralité sur la composition chimique de l'eau.....	40
II. 1. 3. 1. Paramètres de qualité et normes de potabilité.....	40
II. 1. 4. Les analyses physico-chimiques effectuées sur l'eau de Bounouara.....	46
II. 1. 5. Matériels et mode d'opérateur des paramètres mesurés.....	46
II. 1. 6. Les Inhibiteurs naturels étudiés.....	49
II. 1. 6. 1. Préparation des extraits aqueux des inhibiteurs	50
II. 1. 7. Essais électrochimiques.....	51
II. 1. 7. 1. Dispositif électrochimique.....	51
II. 1. 7. 2 . Mesures électrochimiques.....	53
II. 1. 8. Analyses morphologiques des dépôts du tartre.....	54
II. 1. 8. 1. Les analyses de diffraction des rayons X (DRX).....	54
II. 1. 8. 2. Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
II. 2. Electro-dégradation des inhibiteurs naturels (Les essais d'oxydation anodique)....	54
II. 2. 1. Montage expérimentale des essais de l'oxydation anodique.....	54
II. 2. 2. Conditions du travail.....	55
II. 2. 3. Paramètres mesurés et matériels utilisés.....	56
II. 3. L'inhibition d'entartrage par électrodeposition de CaCO ₃ et MgCO ₃	56
II. 3. 1. Produits et solutions préparées.....	57

II. 3. 2. Matériels et conditions de travail	58
II. 3. 3. Electrodes.....	58
II. 3. 4. Paramètres mesurés.....	59
II. 3. 5. Essais d'entartrage accéléré.....	59
II. 3. 6. Analyses morphologiques des dépôts formés	60
Références.....	61

Chapitre III : Résultats et discussion

III. 1. Inhibition d'entartrage dans l'eau de Bounouara par des inhibiteurs naturels.....	64
III. 1. 1. Evaluation de la qualité de l'eau de Bounouara.....	64
III. 1. 2 Conclusion.....	65
III. 1. 3. Evaluation électrochimique du pouvoir entartrant de l'eau de Bounouara.....	66
III. 1. 3. 1. Essais Chronoampérométriques de l'eau brute de Bounouara.....	66
III. 1. 3. 2. Effet de la température sur le pouvoir entartrant de l'eau de Bounouara.....	67
III. 1. 3. 3. Essais d'impédancemétrie de l'eau brute de Bounouara à 20°C et à 40°C.....	68
III. 1. 4. Caractérisation électrochimique de l'effet des inhibiteurs naturels.....	70
III. 1. 4. 1. Essais chronoampérométriques de l'eau traitée de Bounouara.....	70
III. 1. 4. 1. 1. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des feuilles de fraise.....	71
III. 1. 4. 1. 2. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des feuilles de tomate.....	74
III. 1. 4. 1. 3. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des écorces de grenade.....	77
III. 1. 4. 1. 4. Inhibition d'entartrage par les extraits aqueux des écorces et des feuilles de mandarine.....	79
III. 1. 4. 2. Caractérisation de l'effet des inhibiteurs par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	85
III. 1. 4. 2. 1. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des feuilles de fraise.....	85
III. 1. 4. 2. 2. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des feuilles de tomate.....	87
III. 1. 4. 2. 3. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des écorces de grenade.....	89
III. 1. 4. 2. 4. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des écorces et des feuilles de mandarine.....	91

III. 1. 5. Etude morphologique de l'effet des inhibiteurs naturels.....	95
III. 1. 5. 1. Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	95
III. 1. 5. 2. Analyse par diffraction des rayon X (DRX).....	98
III. 1. 6. Mécanisme d'inhibition et mode d'action proposé des inhibiteurs naturels...	103
III. 1. 6. 1. Mécanisme réactionnel proposé pour les écorces de grenade.....	103
III. 1. 6. 2. Mécanisme réactionnel proposé pour les écorces et les feuilles de mandarin.....	103
III. 1. 6. 3. Conclusion.....	104
III. 2. Electrodégradation des inhibiteurs après traitement de l'eau de Bounouara.....	105
III. 2. 1. Electrodégradation d'extrait des feuilles de fraise.....	105
III. 2. 2. Electrodégradation d'extrait des feuilles de tomate.....	107
III. 2. 3. Electrodégradation d'extrait des écorces de grenade.....	109
III. 2. 4. Electrodégradation d'extrait des écorces et des feuilles de mandarine.....	111
III. 2. 5. Conclusion.....	115
III. 3. Prévention du phénomène d'entartrage naturel par électrodéposition de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium.....	116
III. 3. 1. Influence du rapport Ca/Mg sur l'élimination du carbone inorganique.....	117
III. 3. 2. Influence de la vitesse d'agitation.....	118
III. 3. 3. Influence de la surface cathodique.....	119
III. 3. 4. Influence de l'intensité du courant.....	120
III. 3. 5. Influence du type de matériau de l'anode.....	124
III. 3. 6. Effet du nettoyage de la cathode sur l'élimination du Carbone Inorganique.....	126
III. 3. 7. Conclusion.....	129
Références.....	130
Conclusion générale	132

Liste des abréviations

- [Ca²⁺_i]: concentration initiale en calcium avant passage à l'évaporateur rotatif.
- [Ca²⁺_f]: concentration finale en calcium après filtration.
- CE: conductivité électrique.
- CEG : la chronoélectrogravimétrie.
- CES : consommation d'énergie spécifique.
- CI : carbone inorganique.
- COT : carbone organique totale.
- CT : carbone totale.
- d : masse volumique de la variété cristalline présente dans l'échantillon.
- DCO : demande chimique en oxygène.
- DRX : diffraction des rayons X.
- EB : eau de Bounouara.
- ECS : électrode de calomel saturé.
- EDTA : éthylènediaminetétraacétique.
- EG : écorces de grenade.
- Electrode de BDD: Boron-doped Diamond electrode (Electrode en diamant dopé au bore).
- EM : écorces de mandarine.
- EO : Electro-oxidation.
- F: fréquence de vibration du quartz en absence du dépôt.
- °f : valeur de la dureté en degré Français.
- FF : feuilles de fraise.
- FM : feuille de mandarine.
- FT : feuilles de tomate.
- HEDP : l'acide étidronique ou acide 1-hydroxyéthane 1,1-diphosphonique.
- I : la force ionique.
- I_E: indice d'entartrage.
- I_{eff} : indice d'efficacité.
- i_r : le courant résiduel.
- K₁, K₂: Constantes de dissociation de l'acide carbonique.
- K_e : produit ionique de l'eau.
- K_s: le produit de solubilité du carbonate de calcium.
- M : masse précipitée.

M% : taux de précipitation du carbonate de calcium.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

N : nombre de cristaux présents par mole de Ca^{2+} .

N_n : nombre de cristaux présents dans un échantillon d'eau non traitée.

N_t : nombre de cristaux présents dans un échantillon d'eau traitée.

NTA : Nitrilotriacétique.

OA : Oxydation anodique.

OMS : Organisation mondiale de la santé.

$p(\text{CO}_2)$: pression de CO_2 .

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

r : rayon moyen des particules (cm).

R_{hf} : la résistance haute fréquence.

R_Ω : la résistance de la solution.

R_{tc} : la résistance de transfert de charge.

S: surface active du quartz.

SDE : Spectroscopie à dispersion d'énergie.

SS : Stainless-steel (acier inoxydable).

δ : Coefficient de sursaturation.

TA : Titre alcalimétrique.

TAC : Titre alcalimétrique complet.

t_E : temps d'entartrage.

T_G : temps de germination.

TH : Titre hydrométrique.

UTN : Unité de turbidité néphélométrique.

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

V_E : la vitesse d'entartrage.

W: la pulsation de la perturbation.

Z_{Re} : impédance réelle.

Z_{im} : impédance imaginaire.

Liste des figures

Chapitre I : synthèse bibliographique

Figure I. 1: Photos des dépôts du tartre sur les surfaces.	9
Figure I. 2: Représentation du système calco-carbonique.	10
Figure I. 3: Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH.	11
Figure I. 4: Représentation d'un diagramme de Legrand-Poirier.	13
Figure I. 5: Structure de la calcite.	16
Figure I. 6: Structure de l'aragonite.	17
Figure I. 7: Les différentes formes de la vatérite.	17
Figure I. 8: Allure de courbe chronoampérométrique de l'eau brute du Hamma à 30°C.	20
Figure I. 9: Montage expérimental de la chronoélectrogravimétrie.	22
Figure I. 10: Courbe chronoélectrogravimétrie obtenue sur l'électrode d'or (d'air 1.25 cm ²). Potentiel imposé à -1V/ECS.	23
Figure I. 11: Diagrammes d'impédance obtenus avec l'eau du Hamma brute et traitée avec différentes concentrations d'HEDP.	25
Figure I. 12: Montage expérimental de la précipitation contrôlée rapide.	26
Figure I. 13: Exemple de courbe PCR (pH et résistivité en fonction du temps).	26

Chapitre II : partie expérimentale

Figure II. 1: Electrode du travail utilisé.	52
Figure II. 2: (a) Dispositif expérimental et (b) schéma détaillé du montage utilisé pour les essais de chronoampérométrie et d'impédancemétrie.	52
Figure II. 3: Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'oxydation anodique.	55
Figure II. 4 : L'eau de Bounouara traitée par l'un des bio inhibiteurs (85 ppm de EM) avant (1) et après (2) oxydation anodique.	56
Figure II. 5: Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'entartrage accélérés.	60

Chapitre III : résultats et discussion

Figure III. 1 : Courbe chronoampérométrique de l'eau brute de Bounouara à 20°C.	66
Figure III. 2 : Courbes Chronoampérométriques de l'eau brute de Bounouara à 20°C et 40°C.	67
Figure III. 3 : Diagramme d'impédance de l'eau brute de Bounouara à 20°C.	69

Figure III. 4 : Diagrammes des impédances de l'eau brute de Bounouara à 20°C et 40°C.	69
Figure III. 5 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 20°C.	71
Figure III. 6 : Courbes chronoampérométrique de l'eau de Bounouara traitée par 15 ppm et 20 ppm de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 20°C.	72
Figure III. 7 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 40°C.	72
Figure III. 8 : Courbes chronoampérométrique de l'eau de Bounouara traitée par 30 ppm et 35 ppm de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 40°C.	72
Figure III. 9 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 20°C.	75
Figure III. 10 : Courbes chronoampérométrique de l'eau de Bounouara traitée par 20 ppm et 25 ppm de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 20°C.	75
Figure III. 11 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 40°C.	75
Figure III. 12 : Courbes chronoampérométrique de l'eau de Bounouara traitée par 35 ppm et 40 ppm de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 40°C.	76
Figure III. 13 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 20°C	77
Figure III. 14 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par 25 ppm et 30 ppm de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 20°C.	78
Figure III. 15 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 40°C.	78
Figure III. 16 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par 50 ppm et 55 ppm de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 40°C.	78
Figure III. 17 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 20°C.	80
Figure III. 18 : Courbes chronoampérométrique de l'eau de Bounouara traitée par 45 ppm et 50 ppm de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 20°C.	81
Figure III. 19 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 40°C.	81
Figure III. 20 : Courbes chronoampérométrique de l'eau de Bounouara traitée par 75 ppm et 80 ppm de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 40°C.	81

Figure III. 21 : Courbes chronoampérométrique de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 20°C.	83
Figure III. 22 : Courbes chronoampérométrique de l'eau de Bounouara traitée par 60 ppm et 65 ppm de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 20°C.	83
Figure III. 23 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 40°C.	83
Figure III. 24 : Courbes chronoampérométrique de l'eau de Bounouara traitée par 90 ppm et 95 ppm de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 40°C.	84
Figure III. 25 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 20°C.	86
Figure III. 26 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée par différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 40°C.	86
Figure III. 27 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 20°C.	88
Figure III. 28 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 40°C.	88
Figure III. 29 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 20°C.	89
Figure III. 30 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 40°C.	90
Figure III. 31 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 20°C.	91
Figure III. 32 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de mandarin à 40°C.	92
Figure III. 33 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 20°C.	92
Figure III. 34 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 40°C.	93
Figure III. 35 : Photos MEB de dépôt du tartre de l'eau brute de Bounouara.	95
Figure III. 36 : Photos MEB de dépôt du tartre de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de fraise.	96
Figure III. 37 : Photos MEB de dépôt de tartre du l'eau brute de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de tomate.	96
Figure III. 38 : Photos MEB de dépôt du tartre de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des écorces de grenade.	96

Figure III. 39 : Photos MEB de dépôt de tartre de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des écorces de mandarine.	97
Figure III. 40 : Photos MEB de dépôt de tartre de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de mandarine.	97
Figure III. 41: Spectre DRX de dépôt de tartre de l'eau brute de Bounouara.	98
Figure III. 42 : Spectre DRX de la composition de dépôt du tartre obtenu de l'eau brute de Bounouara.	98
Figure III. 43 : Spectre DRX de dépôt de tartre obtenu de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de fraise.	99
Figure III. 44 : Spectre DRX de dépôt de tartre obtenu dans l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de tomate.	99
Figure III. 45 : Spectre DRX du dépôt du tartre obtenu de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de grenade.	100
Figure III. 46 : Spectre DRX du dépôt du tartre obtenu de l'eau du Bounouara traitée par l'extrait aqueux des écorces de mandarine.	101
Figure III. 47 : Spectre DRX de la composition du dépôt du tartre obtenu de l'eau du Bounouara traitée par l'extrait aqueux des écorces de mandarine.	101
Figure III. 48 : Spectre DRX du dépôt de tartre obtenu de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de mandarine.	102
Figure III. 49 : Spectre DRX de la composition de dépôt du tartre obtenu de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de mandarine.	102
Figure III. 50 : Structure chimique de l'acide ellagique (a) et l'acide gallique (b).	103
Figure III. 51 : Variation de la DCO en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 40 ppm de l'extrait des feuilles de fraise, I= 0.3 A.	105
Figure III. 52 : Variation de COT en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 40 ppm de l'extrait des feuilles de fraise, I= 0.3 A.	106
Figure III. 53: Spectres UV-visible de l'eau de Bounouara brute et traitée par 40 ppm de l'extrait des feuilles de fraise obtenu après 4h d'essai d'EO, I= 0,3 A.	107
Figure III. 54 : Variation de la DCO en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 40 ppm de l'extrait des feuilles de tomate, I= 0.3 A.	108
Figure III. 55 : Variation de TOC en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 45 ppm de l'extrait des feuilles de tomate, I= 0.3 A.	108
Figure III. 56 : Spectres UV-visible de l'eau de Bounouara brute et traitée par 45 ppm de l'extrait des feuilles de tomate obtenus après 3h d'essai d'électro-oxydation, I= 0.3A.	109

Figure III. 57 : Variation de la DCO en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 60 ppm de l'extrait des écorces de grenade, I= 0.4 A.	110
Figure III. 58 : Variation de COT en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 60 ppm de l'extrait des écorces de grenade, I= 0.4 A.	110
Figure III. 59 : Spectres UV-visible de l'eau de Bounouara brute et traitée par 60 ppm de l'extrait des écorces de grenade obtenu après 4h d'essai d'électro-oxydation, I = 0.4A.	111
Figure III. 60 : Variation de la DCO en fonction du temps d'essai d'EO de l'eau de Bounouara traitée par 85 ppm de l'extrait des écorces de mandarine, I= 0.5 A.	112
Figure III. 61 : Variation de COT en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 85 ppm de l'extrait des écorces de mandarine, I= 0.5 A.	112
Figure III. 62 : Spectres UV-visible de l'eau de Bounouara brute et traitée par 85 ppm de l'extrait des écorces de mandarine obtenu après 4h d'essai d'EO, I= 0.5 A.	113
Figure III. 63 : Variation de DCO en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 95 ppm de l'extrait des feuilles de mandarine, I= 0.5 A.	114
Figure III. 64 : Variation de COT en fonction du temps d'essai d'électrodéposition pour l'eau de Bounouara traitée par 95 ppm de l'extrait des feuilles de mandarine, I= 0.5 A.	114
Figure III. 65 : Spectres UV-visible de l'eau de Bounouara brute et traitée par 95 ppm de l'extrait des feuilles de mandarine obtenu après 3h d'essai EO, I= 0.5 A .	114
Figure III. 66 : Effet de la composition des électrolytes (Tableau II. 5) sur l'élimination du carbone inorganique pendant les expériences électrochimiques : I= 0.3 A, cathode SS 10 cm ² ; anode BDD 20 cm ² ; volume 200 ml ; vitesse d'agitation 300 tr/min.	117
Figure III. 67 : Variation du pH pendant les expériences électrochimiques. I = 0,3 A; cathode SS 10 cm ² ; BDD 20 cm ² anode ; volume 200 ml ; vitesse d'agitation 300 tr /min.	118
Figure III. 68 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination de Cl ⁻ , Ca ²⁺ et Mg ²⁺ pendant l'électrolyse (I= 0,1 A ; anode—BDD 20 cm ² ; cathode—SS 10 cm ² ; 4 h).	118
Figure III. 69 : Courbes chronoampérométriques exécuté avec la solution S (solution initial) avant et après les essais électrolytiques effectués à différentes vitesses d'agitation.	119
Figure III. 70 : Influence de la surface de la cathode sur l'élimination du carbone inorganique, ions calcium (Ca ²⁺) et magnésium (Mg ²⁺) pendant l'électrolyse (I = 0,1 A; Anode—BDD 20 cm ² ; Cathode—SS, 10 ou 20 cm ² ; Vitesse d'agitation—1000 tr/min ; 4 h).	120
Figure III. 71 : Courbes chronoampérométriques exécutées avec la solution S, avant et après les essais électrolytiques effectués en utilisant différentes surfaces de cathode.	120

Figure III. 72 : Influence de l'intensité du courant sur (a) les prélèvements Cl, Ca ²⁺ et Mg ²⁺ pendant l'électrolyse (I = 0,025 à 0,2 A ; anode — BDD 20 cm ² ; cathode — SS 20 cm ² ; vitesse d'agitation — 1000 tr/min; 4 h.	121
Figure III. 73 : Courbes chronoampérométriques) obtenues de la solution S avant et après les essais électrolytiques à différentes intensités de courant.	122
Figure III. 74 : Consommation d'énergie spécifique par rapport au pourcentage d'élimination de (a) Cl, (b) Ca ²⁺ et (c) Mg ²⁺ , pendant les essais effectués à différentes intensités de courant. I = 0,025 à 0,2 A ; Anode — BDD 20 cm ² ; Cathode — SS20 cm ² ; Vitesse d'agitation — 1000 tr/min ; 4 h.	124
Figure III. 75 : Influence du type matériau de l'anode et de l'intensité du courant sur l'éliminations de Cl, Ca ²⁺ et Mg ²⁺ , pendant l'électrolyse avec l'Anode de BDD 20 cm ² ou Ti/Pt/PbO ₂ 10 cm ² ; Cathode - SS 10 cm ² ; Vitesse d'agitation - 1000 rpm ; 4 h.	125
Figure III. 76 : Courbes chronoampérométriques réalisées avec une solution S avant et après les essais électrolytiques exécutés à 0,1 A, avec différents matériaux d'anode.	125
Figure III. 77 : Pourcentage d'élimination de Cl dans des essais électrochimiques successifs exécutés sans nettoyer le dépôt formé à la surface de la cathode. Solutions S ; I = 0,1 A ; Anode—BDD 20 cm ² ; Cathode-SS 20 cm ² ; Vitesse d'agitation =1000 tr/min.	127
Figure III. 78 : Diffractogrammes des rayons X du dépôt collecté de la surface des deux faces de la cathode après les essais d'électrodéposition.	129
Figure III. 79 : Photos MEB des dépôts collectés (a) de la face avant et (b) de la face arrière de la cathode.	129

Liste des tableaux

Chapitre I : synthèse bibliographique

Tableau I. 1 : Solubilité des différentes formes de CaCO_3 dans l'eau pure.	18
Tableau I. 2 : Classification de l'eau par l'indice d'entartrage.	21

Chapitre II : partie expérimentale

Tableau II. 1 : Qualité des eaux selon leurs degré de dureté.	41
Tableau II. 2 : Les concentrations des inhibiteurs naturels utilisées à 20°C.	50
Tableau II. 3 : Les concentrations des inhibiteurs naturels utilisées à 40°C.	50
Tableau II. 4 : Concentration des inhibiteurs, courant appliqué et temps des essais d'oxydation anodique.	55
Tableau II. 5. Composition des solutions aqueuses utilisées dans les expériences, avec des fractions molaires pour $\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} = 1$.	58

Chapitre III : résultats et discussion

Tableau III. 1 : Analyses physico - chimiques de l'eau brute de Bounouara.	64
Tableau III. 2 : Classification de l'eau par l'indice d'entartrage.	67
Tableau III. 3 : Courant initiale, courant résiduel, temps d'entartrage et l'indice d'entartrage des courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara à deux températures différentes.	68
Tableau III. 4 : Résistances de transfert de la charge obtenues des courbes d'impédancemétrie de l'eau brute de Bounouara à 20°C et 40°C.	70
Tableau III. 5 : Variation du courant résiduel (I_R), temps d'entartrage (t_E), indice d'entartrage (I_E) et indice d'efficacité (I_{eff}) en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 20°C.	73
Tableau III. 6 : Variation du courant résiduel (I_R), temps d'entartrage (t_E), indice d'entartrage (I_E) et indice d'efficacité (I_{eff}) en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 40°C.	74
Tableau III. 7 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 20°C.	76
Tableau III. 8 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 40°C.	76

Tableau III. 9 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 20°C.	79
Tableau III. 10 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 40°C.	79
Tableau III. 11 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 20°C.	82
Tableau III. 12 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 40°C.	82
Tableau III. 13 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 20°C.	84
Tableau III. 14 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 40°C.	85
Tableau III. 15 : Résistance de transfert de la charge, pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 20°C.	87
Tableau III. 16 : Résistance de transfert de la charge, pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 40°C.	87
Tableau III. 17 : Résistance de transfert de la charge, pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 20°C.	88
Tableau III.18 : Résistance de transfert de la charge, pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 40°C.	89
Tableau III. 19 : Résistance de transfert de la charge, pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 20°C.	90
Tableau III. 20 : Résistance de transfert de la charge, pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 40°C.	90
Tableau III. 21 : Résistance de transfert de la charge, pourcentage d'inhibition d'entartrage en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 20°C.	93
Tableau III. 22 : Résistance de transfert de la charge, pourcentage d'inhibition d'entartrage en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 40°C.	93

Tableau III. 23 : Résistance de transfert de la charge, pourcentage d'inhibition d'entartrage en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 20°C	94
Tableau III. 24 : Résistance de transfert de la charge, inhibition d'entartrage en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 40°C.	94
Tableau III. 25 : Variation de carbone totale (CT), carbone inorganique, carbone organique totale (COT) et demande chimique d'oxygène (COD) avec le temps d'essai EO effectué pour l'eau de Bounouara traitée à 40 ppm d'extrait des feuilles de fraise, I= 0,3 A.	107
Tableau III. 26 : Variation de carbone totale (CT), carbone inorganique (CI), carbone organique totale (COT) et demande chimique en oxygène (DCO) avec le temps d'essai d'OA effectué pour l'eau de Bounouara traitée à 45 ppm d'extrait des feuilles de tomate, I= 0.3 A.	109
Tableau III. 27 : Variation de carbone totale (CT), carbone inorganique (CI), carbone organique totale (COT) et demande chimique en oxygène (DCO) en fonction du temps d'essai d'oxydation anodique effectué pour l'eau de Bounouara traitée à 60 ppm des écorces de grenade, I= 0.4 A.	111
Tableau III. 28 : Variation de carbone totale (CT), carbone inorganique (CI), carbone organique totale (COT) et demande chimique en oxygène (DCO) en fonction du temps d'essai EO effectué pour l'eau de Bounouara traitée à 85 ppm des écorces de mandarine, I= 0.5 A.	113
Tableau III. 29 : Variation de carbone, carbone organique totale (COT) et demande chimique d'oxygène (DCO) en fonction du temps d'essai d'EO effectué pour l'eau de Bounouara traitée à 95 ppm des feuilles de mandarine, I= 0.5 A.	115
Tableau (III. 30) : Résultats du pH final, différence de la conductivité et la consommation d'énergie spécifique par masse de carbone inorganique, de calcium et magnésium éliminés, lors d'essais électrolytiques effectués à différentes intensités de courant. Anode -BDD 20 cm ² ; Cathode-SS 20 cm ² ; vitesse d'agitation-1000 tr/min; 4 h.	123
Tableau III. 31 : Résultats du pH final, différence de la conductivité et les énergies de consommation spécifique par la masse du CI, Ca ²⁺ et Mg ²⁺ éliminés, lors des essais électrolytiques effectués à différentes intensités de courant avec l'anode de BDD 20 cm ² ou de Ti/Pt/PbO ₂ 10 cm ² ; Cathode-SS 10 cm ² ; Vitesse d'agitation—1000 tr/min ; 4h.	126
Tableau III. 32 : Composition moyenne du solide déposé sur les deux faces de la cathode pendant 3 essais électrochimiques. Solution S ; I = 0,1 A ; Anode—BDD 20 cm ² ; Cathode—SS 20 cm ² ; Vitesse d'agitation 1000 tr/min.	128

Introduction générale

Introduction générale

Les eaux souterraines représentent la plus grande réserve en eau potable de l'humanité (30 % de l'eau potable disponible dans le monde). Les eaux souterraines sont considérées comme une richesse inépuisable qu'elles jouent un rôle important pour réaliser du développement durable, en particulier pour les pays en voie de développement à climat aride ou semi-aride, où le rôle des eaux souterraines est d'autant plus important qu'elles constituent souvent la seule source d'approvisionnement en eau potable.

L'Algérie est l'un des pays semi-arides avec des précipitations comprises entre 200 et 400 mm d'eau par an. Les ressources en eau sont faibles, irrégulières et localisées dans la bande côtière [1]. Les ressources en eaux souterraines sont estimées à 7,6 milliards de mètres cubes, mais la demande est beaucoup plus élevée dans le nord du pays. Les grands bassins d'eau souterraine dans le désert du Sahara répondent à 96% de la demande en eau dans le sud [2].

En fait, dans les écosystèmes aquatiques naturels, la plupart des eaux souterraines sont caractérisées par une dureté considérablement élevée, car ces eaux contiennent de très fortes concentrations de bicarbonates, de calcium et de magnésium.

Les eaux dures provoquent la précipitation spontanée des dépôts indésirables sur les surfaces métalliques et non métallique, ces dépôts de tartre sont souvent constitués principalement de carbonate de calcium [3–5] et d'autres sels peu solubles. La précipitation de ces sels minéraux insolubles (CaCO_3) entraîne un colmatage progressif des canalisations de distribution d'eau, et donc une diminution importante du débit d'eau, des bouchures et même des blocages des systèmes de distribution de l'eau. Les eaux dures endommagent également les appareils électroménagers ainsi que les robinets et les systèmes d'arrêt des eaux. Par conséquent, ce phénomène d'entartrage causé par la dureté de l'eau entraîne chaque année de grandes pertes économiques et techniques pour le gouvernement et le citoyen.

Il est donc très important de trouver des procédés de traitement économiques et fiables qui permettent l'exploitation des ressources naturels en eau en réduisant les problèmes techniques et économiques résultant de leurs utilisation.

Le phénomène d'entartrage est l'un des problèmes qui occupe une grande partie des études environnementales aquatiques depuis des décennies. Différentes méthodes de traitement de la dureté ont été proposées afin d'empêcher la formation du tartre; des méthodes chimiques, des méthodes physiques et des méthodes thermiques.

La méthode la plus courante qui a été étudiée pour éviter la formation du tartre est la méthode chimique qui est fondée sur l'ajout de substances chimiques (polyacides, polymères

synthétiques, cations métalliques et anions, etc.) aux eaux dures [1,5–10], connues sous le nom "inhibiteurs chimiques". Les études ont prouvé qu'une petite quantité de ces substances peut fortement réduire la précipitation du tartre et modifier la cinétique du processus de la formation du tartre. Mais ces inhibiteurs chimiques sont destinés au traitement des eaux non potables car ils ont un effet néfaste sur la santé.

Récemment, la biotechnologie et ses utilisations dans divers domaines sont devenues la meilleure alternative aux substances chimiques en raison de leurs effets indésirables sur l'environnement et sur la santé humaine. Par conséquent, plusieurs travaux sont développés afin de trouver de nouveaux inhibiteurs naturels "dits inhibiteurs verts" qui n'ont pas d'effet sur la santé humaine et qui sont compatibles avec l'environnement. Le choix de ces inhibiteurs verts est selon trois critères : toxicité, bioaccumulation et biodégradation [11-13].

Dans le présent travail, nous avons pour objectif à traiter une eau naturelle dure, l'eau de Bounouara, soit par des produits alimentaires naturels ou par élimination sélective électrochimique des paramètres responsables de la dureté dans cette eau.

Tout d'abord, nous avons réalisé une étude analytique et morphologique du phénomène d'entartrage des eaux du forage de Bounouara (cite de prélèvement de notre étude) qui est une importante ressource en eau potable, industrielle et agronomique pour la région du sud-est de la ville du Constantine. Malheureusement, l'eau de Bounouara est l'une des eaux souterraines en Algérie (forage) qui se caractérise par une dureté très élevée de l'ordre de (58-60°f) et une forte minéralisation.

Ensuite, nous avons utilisé deux méthodes compatibles avec l'environnement susceptibles d'empêcher la formation spontanée des dépôts du tartre dans cette eau. Pour accéder à ces procédés, nous avons utilisé deux méthodes dont la première est :

- l'inhibition du tartre par des inhibiteurs naturels : on a utilisé l'extrait aqueux de cinq déchets agricoles :

- les feuilles de Fraise (*Fragaria vesca*),
- les feuilles de Tomate (*Solanum lycopersicum*),
- les écorces de Grenade (*Punica granatum*),
- les écorces de Mandarine (*Citrus reticulata*),
- les feuilles de Mandarine (*Citrus reticulata*).

L'utilisation de l'extrait aqueux de ces déchets comme des inhibiteurs naturels permet de les valoriser et d'inhiber la formation de carbonate de calcium et des sels non soluble dans l'eau potable de manière biologique et à moindre coût, en plus c'est une protection de

l'environnement.

Comme étude complémentaire à la première méthode et pour éliminer les inhibiteurs naturels après traitement, nous avons utilisé l'électro-dégradation par oxydation anodique des bioinhibiteurs utilisés.

La deuxième méthode adaptée dans cette étude est :

- l'inhibition du tartre par l'électrodéposition de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium des eaux dures simulant l'eau de Bounouara sur une électrode en acier inoxydable. Cette méthode a ciblé la récupération du dépôt du tartre par une méthode électrochimique simple qui élimine les éléments responsables de la dureté par l'électrodéposition contrôlée des dépôts des ions calcium (Ca^{2+}) et des ions magnésium (Mg^{2+}) à une intensité de courant appliquée.

L'élimination des ions calciques et des ions magnésiens par l'électrodéposition peut être la meilleure solution pour l'adoucissement de l'eau potable, en évitant l'ajout des produits chimiques ou naturels à l'eau qui peuvent changer la composition de l'eau ainsi que ses propriétés de potabilité.

Avant d'appliquer le traitement à l'eau de Bounouara (traitement par bioinhibiteurs et par électrodéposition), une étude détaillée sur la composition et le comportement de l'eau à étudier a été réalisée (propriétés physico-chimiques, pouvoir entartrant, etc.).

Les analyses physico-chimiques de l'eau brute de Bounouara ont montré que cette eau est fortement minéralisée et d'une dureté importante de l'ordre de (58-60 °f)

L'évaluation du pouvoir entartrant des eaux dures de Bounouara et l'effet antitartre des inhibiteurs naturels utilisés en fonction de la température a été réalisée par l'utilisation des techniques suivantes :

- les techniques électrochimiques :
 - la chronoampérométrie (les essais d'entartrage accéléré) : elle a été créée par Ledion et al (1985) [14] et développée par LIN (1991) [15]. Cette méthode est basée sur la précipitation contrôlée de carbonate de calcium sur une surface métallique (électrode de travail), en appliquant un potentiel cathodique négatif (-1V/ECS). Elle représente la variation du courant en fonction du temps au cours de l'application d'un potentiel imposé.
 - la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) : elle permet la mesure des impédances des dépôts formés à l'interface (métal-dépôt du tartre-électrolyte) qui permet d'apprécier globalement, au moyen de la résistance haute fréquence, l'importance et l'adhérence du dépôt de carbonate de calcium.

Enfin, un travail détaillé de caractérisation morphologique des dépôts de tartre obtenus lors de la réalisation des études électrochimiques a été mené, par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX) afin de confirmer l'effet des inhibiteurs naturels utilisés, en déterminant et en comparant la différence de la morphologie et la forme cristalline entre les dépôts du tartre obtenus par l'eau brute de Bounouara et l'eau traitée.

Les propriétés antitartres d'électrodéposition de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium sur une électrode en acier inoxydable à une intensité de courant constante ont été suivies par la mesure des concentrations de carbone inorganique, des ions de calcium et de magnésium et par la chronoampérométrie. Les dépôts formés sur la cathode ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (SDE).

Notre manuscrit comporte trois chapitres.

Après une introduction générale, dans le premier chapitre qui se rapporte à une synthèse bibliographique où on a donné des généralités sur les eaux souterraines en Algérie et les effets du phénomène d'entartrage. Ensuite nous avons détaillé quelques rappels des équilibres calco-carboniques. Nous avons également présenté les différentes méthodes étudiées de lutte contre le phénomène d'entartrage et les principales techniques chimiques et électrochimiques utilisées pour évaluer le pouvoir incrustant de l'eau et l'effet antitartre des méthodes appliquées (chimiques, physiques, etc.).

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit les protocoles suivis et les techniques expérimentales utilisées au cours de la réalisation de notre étude.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons rapporté les résultats obtenus. Nous avons présenté les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de Bounouara. Nous avons également évalué le pouvoir entartrant de l'eau de Bounouara, l'effet antitartre des inhibiteurs naturels étudiés et la méthode d'électrodéposition.

Notre mémoire s'achève par une conclusion générale où on a apporté les objectifs atteints par cette étude ainsi que l'impact de nos résultats sur l'adoucissement des eaux dures et le développement durable.

Références

- [1] Ketrane, R.; Leleyter, L.; Baraud, F.; Jeannin, M.; Gil, O.; Saidani, B. Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation. *Desalination*, 2010, 262(1–3), 21–30.
- [2] Bouchekima, B.; Bechki, D.; Bouguettaia, H.; Boughali, S.; Tayeb Meftah, M. The underground brackish waters in South Algeria: Potential and viable resources. *Laboratoire de Développement des Energies Nouvelles et Renouvelables dans les Zones Arides Sahariennes*, Université de Ouargla, 2008.
- [3] Rosset, R.; Sok, P.; Poindessous, G.; Ben Amor, M.; Walha, K. Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du sud tunisien par impédancemétrie. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t.1, Série IIC, 1998, 751–759.
- [4] Bouchkima, B. L'eau de la nappe albienne du sud algérien. *Journées techniques et scientifiques sur la qualité des eaux du sud*, El-Oued, 19–20 Mai, Vol. III, 39–51, 2003.
- [5] Rakitin, A.R.; Kichigin, V.I. Electrochemical study of calcium carbonate deposition on iron. Effect of the Anion. *Electrochimica Acta*, 2009, 54, 2647–2654.
- [6] Kettab, A. Les ressources en eau en Algérie: Stratégies, enjeux et vision. *Desalination*, 2001, 136, 25–33.
- [7] Zeppenfeld, K. Prevention of CaCO₃ scale formation by trace amounts of copper (II) in comparison to zinc (II). *Desalination*, 2010, 252, 60–65.
- [8] Gritli, M.; Cheap-Charpentier, H.; Horner, O.; Perrot, H.; Ben Amor, Y. Scale inhibition properties of metallic cations on CaCO₃ formation using fast controlled precipitation and a scaling quartz microbalance. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 167, 113–121.
- [9] Gu, X.; Qiu, F.; Zhou, X.; Qi, J.; Zhou, Y.; Yang, D.; Guo, Q.; Guo, X. Synthesis and application of terpolymer scale inhibitor in the presence of β-cyclodextrins. *J. Pet. Sci. Eng.* 2013, 109, 177–186.
- [10] Ghizellaoui, S.; Lédion, 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*, 2004, 166, 315–327.
- [11] Anastas, P.T.; Warner, J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University press, New York, 1998.
- [12] Darling, D.; Rakshpal, R. Green chemistry applied to corrosion and scale inhibitors. *Materials Performance*, 1998, 37, 42–45.

- [13] Thatcher, M.; Payne, G. Impact of the OSPAR Decision on the Harmonised Mandatory Control Scheme on the Offshore Chemical Supply Industry, RSC & EOSCA, Manchester, 2005.
- [14] Ledion, J.; Leroy, P.; Labbe, J.P. Détermination du pouvoir incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. T.S.M. L'eau, Juillet-Août, 1985, 323-328.
- [15] 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.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I. 1. Les eaux naturelles en Algérie

L'eau est une source précieuse et essentielle pour tous les organismes vivants. C'est l'une des bénédictions les plus importantes qu'Allah a accordées à l'humanité. La vie ne continue pas sans elle, elle est à l'origine de la vie sur terre.

Les eaux souterraines sont un approvisionnement essentiel en eau, pour l'eau potable, l'agriculture et l'industrie dans le monde entier [1]. Environ un tiers de la population mondiale dépend des eaux souterraines pour boire [2]. Dans certaines régions arides et semi-arides, les eaux souterraines sont la seule source d'eau potable [3,4].

L'Algérie est un pays semi-aride avec des précipitations comprises entre 200 et 400 mm d'eau par an. Les ressources en eau sont faibles, irrégulières et localisées dans la bande côtière [5].

En 2018, le ministère algérien des ressources en eau a déclaré que 5000 sources d'eaux naturelles disséminées à travers le territoire national ont été recensées, notamment dans les zones montagneuses, dont de grandes sources jouant un grand rôle dans la distribution de l'eau, ajoutant que 5 à 6% de ces sources seulement sont contrôlées de façon continue par l'entreprise "Algérienne des eaux" (ADE).

Les ressources en eaux souterraines sont estimées à 7,6 milliards de mètres cubes, mais la demande est beaucoup plus élevée dans le nord du pays. Les grands aquifères d'eau souterraine dans le désert répondent à 96% de la demande en eau dans le sud [6].

Dans la région montagneuse du nord, les aquifères sont peu profonds et exploités à l'aide de puits et de sources. Alors que ces aquifères sont naturellement rechargés avec 1,9 milliard de m³/an, les prélèvements totaux sont estimés à 2,4 milliard de m³/an. Le déficit est principalement dû à un manque de gestion efficace des eaux souterraines, lié à une mauvaise connaissance de la ressource, à une augmentation du nombre de puits illégaux et à un manque de coordination entre les autorités de l'eau [7,8].

Les eaux souterraines du sud sont majoritairement des eaux fossiles avec une très faible capacité de renouvellement. Les ressources en eau sont situées dans deux grands bassins hydrographiques qui se chevauchent, qui forment le système aquifère transfrontalier au nord-ouest du grand Sahara. Les deux bassins contiennent d'énormes réserves allant de 30 000 à 40 000 milliards de m³. L'eau est extraite des aquifères profonds principalement à l'aide de puits profonds, tandis que l'eau est extraite des aquifères peu profonds à l'aide du système traditionnel Faqara.

I. 2. Les eaux naturelles dures et l'entartrage

La nature de la structure géologique du sol qui recueille, draine et stocke l'eau contribue à déterminer la composition minérale de celle-ci.

La dureté d'une eau est due à la présence d'ions cationiques bivalents Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} etc, dont les plus abondants étant les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Les eaux dures et douces sont classées selon les concentrations en différents éléments tels que les cations calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}), ions hydronium (H_3O^+) et les anions bicarbonate (HCO_3^-), carbonate (CO_3^{2-}) et hydroxyde (OH^-).

Les paramètres qui permettent de quantifier les différentes concentrations de ces principaux ions sont les suivants :

- le titre alcalimétrique (TA) correspond à la somme des teneurs en ions hydroxyde et carbonate exprimé en degré français (°f) ou en quantité équivalente de carbonate de calcium :

$$\text{TA} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (\text{I. 1})$$

- le titre alcalimétrique complet (TAC) correspond à la somme des teneurs en ions hydroxyde, bicarbonate et carbonate exprimé en degré français (°f) :

$$\text{TAC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (\text{I. 2})$$

- le pH,
- la dureté calcique : $\text{TCa} = [\text{Ca}^{2+}]$ exprimée en degré français (°f),
- la dureté magnésienne : $\text{TMg} = [\text{Mg}^{2+}]$ exprimée en degré français (°f),
- le titre hydrotimétrique (TH) ou dureté totale est égal à la somme des duretés calcique et magnésienne $\text{TH} = \text{TCa} + \text{TMg}$.

La plupart des eaux souterraines sont caractérisées par une dureté élevée, car elles contiennent de forte concentration de calcium et de magnésium. Les eaux dures provoquent la précipitation spontanée des dépôts indésirables sur les surfaces métalliques et non métalliques, c'est le phénomène d'entartrage. Ces dépôts du tartre sont souvent constitués principalement de carbonate de calcium [9–11]. Elles peuvent aussi contenir divers sels peu solubles CaSO_4 , SiO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ etc.), selon la température et l'origine de l'eau [12].



Figure I. 1: Photos des dépôts du tartre sur les surfaces.

I. 3. Effet de l'entartrage des eaux dures

la précipitation de ces sels minéraux insolubles (CaCO_3) entraîne des conséquences néfastes aux différents domaines : conséquences techniques, économiques, technologiques et bactériologiques.

❖ Conséquences techniques et économiques

- Dans les réseaux de distribution des eaux potables, les précipitations et l'accumulation des cristaux du tarte au fil du temps endommage les canalisations en diminuant progressivement leur diamètre interne, qui peut atteindre jusqu'à 90 % après quelques temps d'utilisation [5]. Cette réduction dans le diamètre des tuyaux bloque et diminue le débit d'eau.
- La formation du tartre endommage également les appareils électroménagers et les outils électriques utilisés quotidiennement. Par conséquent, ce phénomène entraîne chaque année de grandes pertes économiques et techniques pour le gouvernement et le citoyen.
- Dans l'industrie pétrolière et gazière, la formation du tartre peut obstruer les puits et les pipelines et, dans les cas extrêmes, entraîner la fermeture du puits. Dans les centrales nucléaires, l'efficacité des systèmes de refroidissement peut être gravement affectée par la formation du tartre [13].

❖ conséquences technologiques de l'entartrage :

Le carbonate de calcium est le sel minéral entartrant le plus répandu, sa déposition a toujours été un problème pour de nombreuses industries. Par exemple dans les applications industrielles de la technologie d'osmose inverse, qui est considérée parmi les technologies les plus efficaces dans le traitement des eaux usées et la purification de l'eau de mer [14–17]. La formation des dépôts du tartre sur la surface des membranes est considérée comme l'un des principaux facteurs conduisant à la réduction de l'efficacité des applications de l'osmose [18–20].

❖ Effets bactériologiques de l'entartrage :

La formation du tartre en grande quantité dans les réservoirs, sur les robinets et dans les systèmes de refroidissement est un agent favorisant le développement de bactéries pathogènes comme *Legionella* [21,22]. Ceci conduit à des opérations régulières de détartrage nécessaires avant toute désinfection.

I. 4. L'entartrage et mécanismes de précipitation du carbonate de calcium

I. 4. 1. Equilibres du système calco-carbonique

Le système calco-carbonique est un équilibre triphasique (Figure I.1):

- phase gazeuse (l'atmosphère): le gaz carbonique CO_2 .
- phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques: les espèces d'acide carbonique (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-})
- phase solide constituée par le dépôt en cours de formation: les minéraux carbonatés des roches calcaires (CaCO_3 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

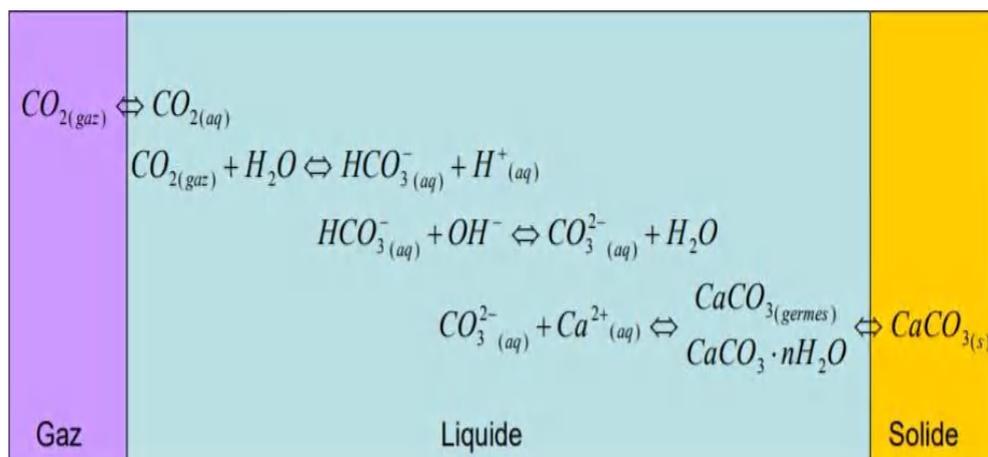


Figure I. 2: Représentation du système calco-carbonique [23].

Lors de son passage dans l'atmosphère, l'eau dissout les gaz contenus dans l'air (oxygène, azote, dioxyde de carbone). Au cours de son infiltration dans le sol, l'eau solubilise des ions en quantité d'autant plus importante que ceux-ci sont solubles ($\text{Na}^+ / \text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+} / \text{Fe}^{2+} / \text{Cl}^- / \text{SO}_4^{2-} / \text{HCO}_3^- / \text{NO}_3^-$).

Pour une eau constituant la phase liquide, contenant des ions calcium et des espèces carboniques en solution, en équilibre avec du carbonate de calcium solide, on a l'équilibre calco-carbonique:



Cet équilibre est caractérisé par la constante du produit de solubilité (K_s) du carbonate de calcium donnée par la loi d'action de masses :

$$K_s = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \quad (I. 3)$$

La constante de produit de solubilité (K_s) dépend de la température, de la force ionique de la solution et elle dépend également de la variété cristallographique du carbonate de calcium [12].

Le carbonate de calcium est peu soluble, la solubilité apparente du $CaCO_3$ dépend du pH. Elle est représentée sur la Figure (I. 3). Elle est faible dans l'eau exempte de dioxyde de carbone CO_2 . Elle augmente notablement en présence de CO_2 selon l'équilibre fondamental :



La présence de dioxyde de carbone dans l'eau entraîne donc une dissolution des carbonates ; mais la quantité de carbonate dissoute dépend de la dissolution du gaz carbonique, et donc de son équilibre avec l'atmosphère.

Ainsi la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue avec l'augmentation de la température du fait du dégazage du dioxyde de carbone [24].

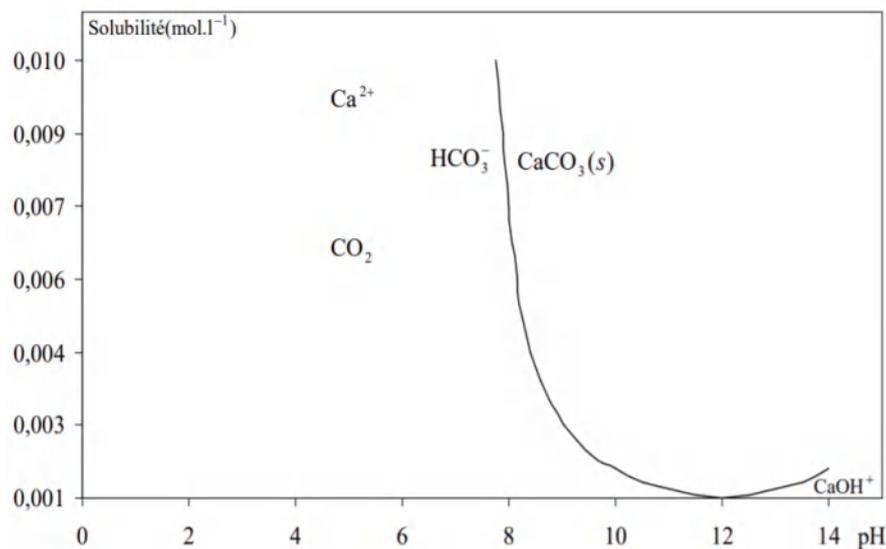


Figure I. 3: Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH [25] in [12] .

I. 4. 1. 1. Model de Legrand-poirier

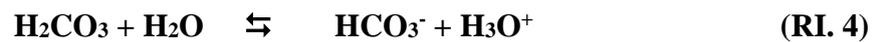
A une température donnée, des eaux ayant les mêmes éléments caractéristiques à la même concentration ne diffèrent que par la concentration des six éléments fondamentaux [26]. Afin de représenter la variation d'une eau par la variation des concentrations des éléments

fondamentaux, Legrand et Poirier ont défini une représentation graphique biaxiale de l'anhydride carbonique total (CO_2)_T en fonction de la concentration en ions calcium:

CO_2 total = f(Ca^{2+}) [27]. Il prend en compte les relations entre les éléments fondamentaux comme le montre les suivantes:



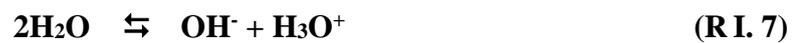
$$K_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} \quad (\text{I. 3})$$



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (\text{I. 4})$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (\text{I. 5})$$



$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (\text{I. 6})$$



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{I. 3})$$

L'application des relations entre les éléments fondamentaux permet de déterminer la concentration en CO_2 totale :

$$[\text{CO}_2]_{\text{total}} = [\text{CO}_2]_{\text{Libre}} + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{I. 7})$$

Alors que la représentation graphique de ces données est possible [28].

Le point représentatif de l'eau est ensuite placé pour définir sa position par rapport à sa courbe d'équilibre calco-carbonique (voir Figure I. 4):

- le point est sur la courbe d'équilibre calco-carbonique, l'eau est à l'équilibre calco-carbonique,
- le point est à droite de la courbe, l'eau est incrustante,
- le point est à gauche de la courbe, l'eau est agressive.

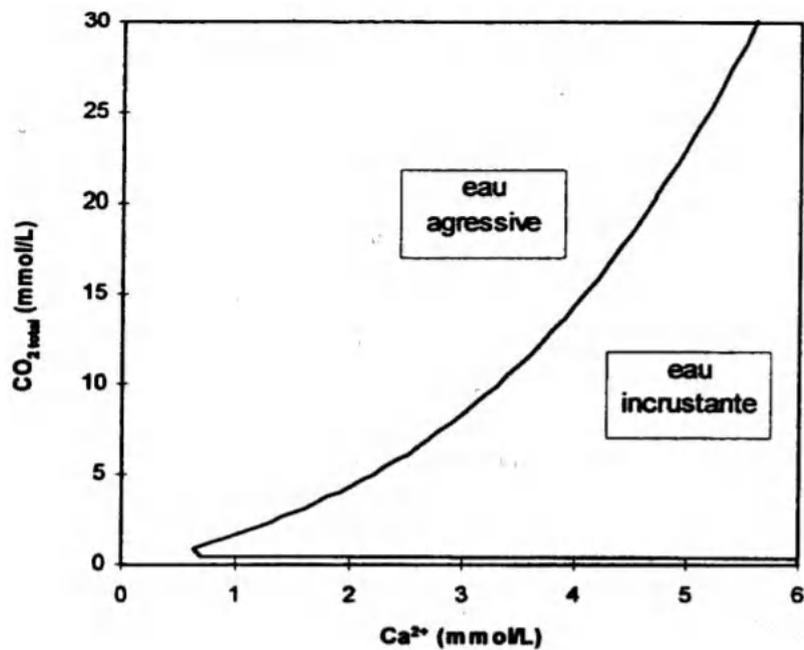


Figure I. 4 : Représentation d'un diagramme de Legrand-Poirier in [28].

I. 4. 1. 2. La sursaturation (Le coefficient de sursaturation)

On dit que l'eau est saturée si le produit de solubilité est dépassé, l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium. Donc on a la formation spontanée de carbonate de calcium. On définit alors un coefficient de sursaturation (δ) par [29]:

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

Le coefficient δ c'est une valeur qui caractérise la déviation d'un système par rapport à son état d'équilibre [23]. Il permet de déterminer l'agressivité ou bien la sursaturation de l'eau comme suite :

- ✓ Si $\delta < 1$ \longrightarrow l'eau est dite agressive, elle peut dissoudre du carbonate de calcium.
- ✓ Pour $\delta > 1$ \longrightarrow l'eau est calcifiante, elle est sursaturée en carbonate de calcium et elle peut potentiellement précipiter.

Donc, si le produit $[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$ est inférieur à K_s il ne pourra pas y avoir précipitation. En revanche, le produit $[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$ est doit être supérieur à K_s pour avoir la précipitation du carbonate de calcium.

I. 4. 2. Précipitation du carbonate de calcium

Dans le système calco-carbonique, le degré de sursaturation de la solution est un paramètre important qui conditionne tous les processus de cristallisation (précipitation) de carbonate de calcium [30]. Si le degré de sursaturation est atteint (le produit ionique $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ est supérieur à K_s), c'est la cristallisation de carbonate de calcium [31,32].

La cristallisation de carbonate de calcium comprend généralement deux étapes: la germination et la croissance.

I. 4. 2. 1. La germination

La germination est un processus selon lequel les ions ou les molécules libres en une solution saturée se regroupent et s'organisent, formant ce qu'il est convenu d'appeler un germe, d'une taille ne dépassant pas les quelques nanomètres [33]. Les germes forment une phase condensée au sein d'une eau initialement exempte de phase solide de carbonate de calcium. C'est donc la première étape de la précipitation du carbonate de calcium au sein même de la phase mère [12]. .

L'étape de germination résulte de deux processus en parallèle : la germination homogène et la germination hétérogène.

- **La germination homogène**

Dans le cas où la précipitation des germes se produit spontanément au sein d'une phase liquide saturée sans intervention de corps étrangers, on dit germination homogène [12]. La germination homogène est caractérisée par une croissance nécessaire des germes et une agglomération organisée en un même lieu, les germes formés ne sont pas adhérents, les impuretés n'influencent pas sur la germination homogène [34].

- **La germination hétérogène**

Une germination dite hétérogène, se produit sur un support étranger (solide en suspension ou interface séparant l'eau et l'atmosphère) [35]. Il doit avoir, au même temps et au même lieu de l'interface solide (support)/solution (eau) sursaturée, d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer du futur tartre [36]. Alors que la germination hétérogène est beaucoup plus rapide que la germination homogène, c'est le phénomène d'entartrage ce qui passe dans les installations [30].

I. 4. 2. 2. La croissance :

La croissance intervient en fin de processus, après l'étape de germination. Les germes stables développent pour être des cristaux, au niveau des échanges de matière à l'interface liquide/solide dans une solution saturée.

Le processus de la croissance se fait en fonction du taux de la sursaturation et l'air de la surface de contact solide /solution [37]. Elle est rapide et l'énergie consommée est faible par rapport à l'énergie de germination.

L'étape de croissance des germes comprend deux processus [38]:

- 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.

Les mécanismes qui régissent la croissance cristalline ont été expliqués par plusieurs théories [39]:

- la théorie de l'énergie de surface de Gibbs qui postule que la forme prise par un cristal est celle pour laquelle l'énergie de surface sera minimale,
- la théorie de diffusion fondée à la déposition continue du soluté sur la surface de cristal en croissance à une vitesse proportionnelle à la différence de concentration existant entre le point de dépôt et le sein de la solution,
- la théorie d'adsorption par couche, due à Volmer, postule que la croissance est un processus discontinu qui se déroule par adsorption de soluté jusqu'au recouvrement complet de la surface par une couche avant que ne s'amorce une couche suivante [40].

I. 4. 3. Les différentes formes cristallines de carbonate de calcium

A l'interface solide/liquide, le carbonate de calcium peut précipiter sous différentes formes qu'on peut diviser en deux groupes, les formes anhydres et les formes hydratées sous le nom d'Ikaite.

- Les formes anhydres: le carbonate de calcium se rencontre dans plusieurs phases polymorphes. elles sont peu solubles et caractérisées par une structure cristalline, trois formes cristallines peuvent être distinguées : la calcite et deux autres structures, l'aragonite (orthorhombique) et la vaterite (hexagonale) peuvent être obtenues sous forme métastable en relation avec les conditions de nucléation/croissance [41].
- Les formes hydratées : elles sont rarement étudiées, leur stabilité est faible dans les conditions ordinaires. la forme la plus instable de carbonate de calcium c'est la forme amorphe qui contient une molécule d'eau par molécule de CaCO_3 [42]. Les variétés monohydratée ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et hexahydraté ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont plus stables que la forme amorphe, elles sont des formes transitoires dont la persistance en phase aqueuse reste de courte durée [43,44]. Elles peuvent conserver cet état à des températures voisines de 0°C pendant quelques jours [45].

La présence d'espèces minérales peut exercer une influence majeure sur le processus de croissance des cristaux de carbonate de calcium [30].

I. 4. 3. 1. La forme cristalline de la calcite :

La forme cristalline de la calcite est la variété la plus fréquemment trouvée dans la nature, elle est thermodynamiquement la plus stable à la température ambiante, sa stabilité reste jusqu'aux plus hautes températures, subissant seulement une cristallisation et une augmentation de la taille des grains. Elle est la plus insoluble des trois formes, présente de très nombreux faciès, la maille élémentaire de la calcite rencontre parfaitement sous forme de cristaux quasi-cubiques dans une structure rhomboédrique à faces centrées. La couleur de la calcite varie, elle prend souvent une teinte blanche, incolore, avec toutes les nuances de jaune tirant sur le brun, le bleu et le vert. Sa couleur provient d'inclusion d'impureté ou d'oxydes entre les cristaux de calcite.

L'augmentation de la concentration des ions Mg^{2+} dans l'eau provoque la précipitation des cristaux de calcite déformés, qui sont transformés en magnésium aragonite à des concentrations plus élevées de Mg^{2+} [46].



Figure I. 5: Structure de la calcite.

I. 4. 3. 2. La forme cristalline d'aragonite

L'aragonite est aussi un polymorphe du carbonate de calcium anhydre. Elle est différente et moins stable que la calcite, elle cristallise ordinairement aux hautes températures (supérieures à 60°C) en présence des ions magnésium sous la structure rhomboédrique pseudo-hexagonale [24]. Sa maille élémentaire contient quatre motifs $CaCO_3$ et ses cristaux ont généralement l'aspect de bouquet d'aiguilles. Elle est métastable à la température ordinaire [29].

Cette forme métastable du carbonate de calcium constitue le principal composant de la perle, du corail, et des coquilles de nombreux êtres vivants. La couleur de l'aragonite varie, elle peut prendre une teinte blanche, incolore, grise, jaunâtre, verte, bleue, violette, rougeâtre ou brune. Elle sera souvent transparente à translucide avec un éclat vitreux (Figure I. 6).



Figure I. 6: Structure de l'aragonite.

I. 4. 3. 3. La forme cristalline de la vatérite

La vatérite est la variété la moins stable des trois formes anhydres de carbonate de calcium, pratiquement inexistante à l'état naturel et n'est observable qu'à des températures basses, ses caractéristiques sont mal connues. Il est facile d'observer la transformation de la vatérite en aragonite ou en calcite [23]. Sa maille cristallise dans le système hexagonal. Ses cristaux se présentent sous forme d'aiguilles, de fleurs, ou encore de lentilles. Sa structure cristallographique est représentée dans (Figure I.7).



Figure I. 7: Les différentes formes de la vatérite [34].

Le tableau (I.1) rassemble les solubilités du carbonate de calcium dans l'eau pure à deux températures [40].

Tableau I. 1 : Solubilité des différentes formes de CaCO₃ dans l'eau pure [40].

Forme cristalline	Solubilité (mg/L)	
	à 25 °C	à 60 °C
Calcite	14.33	15.04
Aragonite	15.28	16.17
Carbonate de calcium	14.4	15.15

I. 5. Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux dures

Dans certaines régions de la terre, l'eau est très dure et présente des problèmes à différents niveaux d'utilisation, tels que les applications industrielles, il devient important d'évaluer le potentiel d'entartrage de ces eaux dures, d'essayer de trouver des solutions qui permettent son utilisation sans causer de dommages à chaudières, tuyaux, robinets, etc.

De nombreux chercheurs ont étudié les dépôts de tartre des eaux naturelles, industrielles ou synthétiques afin de développer et appliquer des méthodes permettant à l'échelle du laboratoire et dans un temps assez court d'évaluer le processus de tartre, le potentiel d'entartrage des eaux dures, l'efficacité d'un traitement appliqué (chimique ou physique) et l'influence de certains paramètres sur la précipitation des dépôts de carbonate de calcium (pH, température, composition de l'eau ,etc.).

Hui et Ledion (2002) ont classés ces méthodes en deux catégories [47].

- des méthodes électrochimiques,
- des méthodes non électrochimiques.

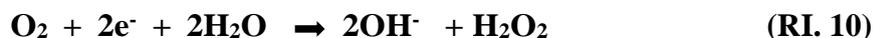
I. 5. 1. Les méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques ont été largement utilisées pour étudier le pouvoir entartrant de l'eau et l'efficacité de traitement. Elles sont composées de la chronoampérométrie, de la chronoélectrogravimétrie et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Toutes ces méthodes sont basées sur la précipitation contrôlée de carbonate de calcium sur une surface métallique (cathode), en appliquant un potentiel cathodique suffisamment négatif pour réduire électrochimiquement l'oxygène dissous dans l'eau d'essai, conduisant à la production d'ions hydroxydes (RI .9):



Généralement, la réduction de l'oxygène peut être décomposée en deux étapes élémentaires [21]:



D'autre part, l'oxygène est généré en continu in situ par l'oxydation de l'eau à l'anode selon:



La génération des ions hydroxydes au voisinage de l'électrode augmente la valeur du pH local [48] ce qui force le carbonate de calcium à précipiter en phase cristalline solide en deux étapes:



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 [49].

La formation contrôlée du tartre (CaCO_3) sur la surface métallique est d'abord suivie par la chronoampérométrie et/ou la chronoélectrogravimétrie et elle est ensuite évaluée par l'impédancemétrie.

I. 5. 1. 1. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie (essai d'entartrage accéléré) est l'une des méthodes électrochimiques qui est basée sur la formation de manière accélérée, du carbonate de calcium sur une électrode métallique, immergée dans l'eau à analyser et portée à un potentiel de (-1V/ECS) de la réduction de l'oxygène dissous.

Lors de la précipitation électrochimique de carbonate de calcium à potentiel négatif constant, l'intensité de courant résiduel est proportionnelle à la surface d'électrode et elle diminue lorsque la surface active diminue. La densité du courant résiduel atteint une valeur proche de zéro lorsque la surface est entièrement recouverte de carbonate de calcium, provoquant l'arrêt de la déposition.

L'enregistrement du courant en fonction du temps $i=f(t)$ constitue le chronoampérogramme (Figure I. 8). Il permet d'évaluer un "temps d'entartrage" au bout duquel le courant résiduel est considéré comme négligeable [33].

Selon Hui et Ledion [47], la morphologie des dépôts de carbonate de calcium et leur porosité sont liées au courant résiduel.

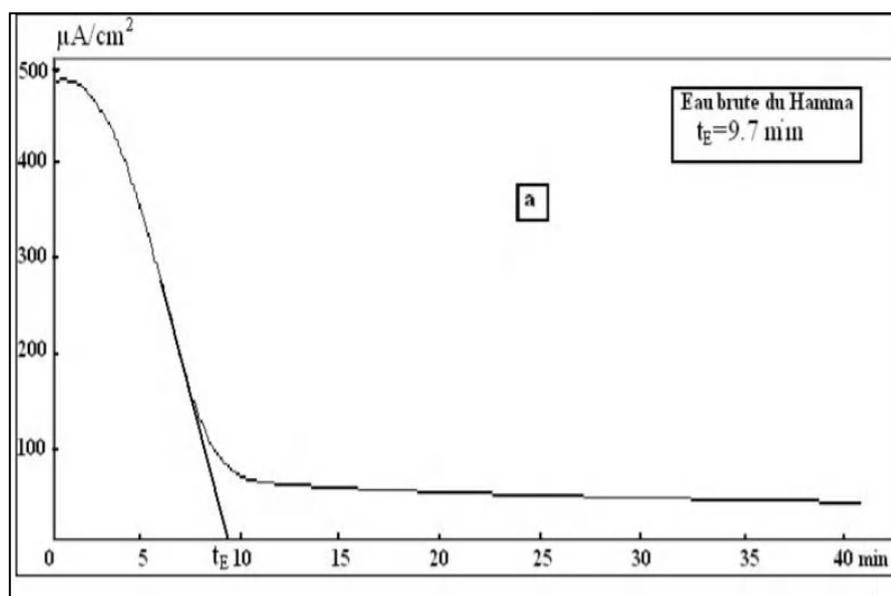


Figure I. 8: Allure de courbe chronoampérométrique de l'eau brute du Hamma à 30°C[34].

Il peut utiliser la méthode de chronoampérométrie pour caractériser le pouvoir entartrant de l'eau et l'effet de traitement antitartre en analysant la courbe chronoampérométrique, basant sur deux paramètres principaux:

- **Le temps d'entartrage (t_E):** il est défini par l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe d'entartrage accéléré (chronoampérométrie) et l'axe du temps. Il est une estimation du temps nécessaire au recouvrement total de l'électrode par le carbonate de calcium qui est un isolant électrique, plus le temps d'entartrage est court, plus l'eau est entartrante.
- **Le courant résiduel (i_r):** Le courant résiduel dépend des caractéristiques du dépôt du tartre formé, plus le dépôt est compact et adhérent, plus le courant résiduel est faible.

Le pouvoir entartrant d'une eau est peut être caractérisé en déterminant le temps d'entartrage (t_E min). Ce paramètre est utilisé pour calculer l'indice d'entartrage (I_E min⁻¹), qui permet de classer une eau selon son pouvoir entartrant. Ledion et al ont défini l'indice d'entartrage par l'équation (I. 9) [50] :

$$I_E = \frac{1000}{t_E (min)} \quad (I. 9)$$

Plus la valeur de l'indice d'entartrage est grande plus l'eau étudiée est entartrante.

Tableau I. 2 : Classification de l'eau par l'indice d'entartrage.

Indice d'entartrage (min^{-1})	Type de l'eau
$0.5 < I_E < 5$	Eau peu entartrante
$5 < I_E < 15$	Eau moyennement entartrante
$15 < I_E < 100$	Eau très entartrante
$100 < I_E < 1000$	Eau extrêmement entartrante

Le temps d'entartrage peut être utilisé pour évaluer l'effet d'un processus antitartre qui est caractérisé par l'indice d'efficacité (I_{eff}), défini par l'équation (I. 10) [51] :

$$I_{\text{eff}}(\%) = 200 \times \frac{t_E(\text{eau traitée}) - t_E(\text{eau brute})}{t_E(\text{eau traitée}) + t_E(\text{eau brute})} \quad (\text{I. 10})$$

- ❖ $I_{\text{eff}} > 0$ le traitement antitartre est efficace,
- ❖ $I_{\text{eff}} = 0$ il n'y a pas d'efficacité,
- ❖ $I_{\text{eff}} < 0$ l'eau est plus entartrante après le traitement qu'avant.

I. 5. 1. 2. La chronoélectrogravimétrie

La méthode de chronoélectrogravimétrie a été développée et adaptée à l'entartrage par (Khalil et al,1992) [52]. Cette technique est un couplage de la chronoampérométrie à potentiel contrôlé avec la mesure en continu de la masse du tartre, elle permet de suivre en fonction du temps la variation de la masse de carbonate de calcium déposée sur l'électrode de travail.

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 [33].

L'électrode indicatrice est constituée par un disque de quartz recouvert sur sa face externe, d'une pellicule d'or en contact avec un oscillateur [33], 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, elle diminue en présence d'un dépôt.

Il a été établi une relation existante entre la variation de la masse et celle de la fréquence [53]:

$$\Delta f = - \frac{2 f_0^2}{d v S} \cdot \Delta m \quad (\text{I. 11})$$

f_0 : fréquence de vibration du quartz en absence du dépôt,

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

d : densité du quartz.

S : surface active du quartz.

Le montage expérimental de la chronoélectrogravimétrie constitue d'une électrode indicatrice (électrode de travail) dans un système potentiostatique classique à trois électrodes (Figure I. 9):

- une électrode d'auxiliaire en platine,
- une électrode de référence au calomel saturé,
- une sonde MAXTEK PM700/MPS-700, comportant à son extrémité le quartz.

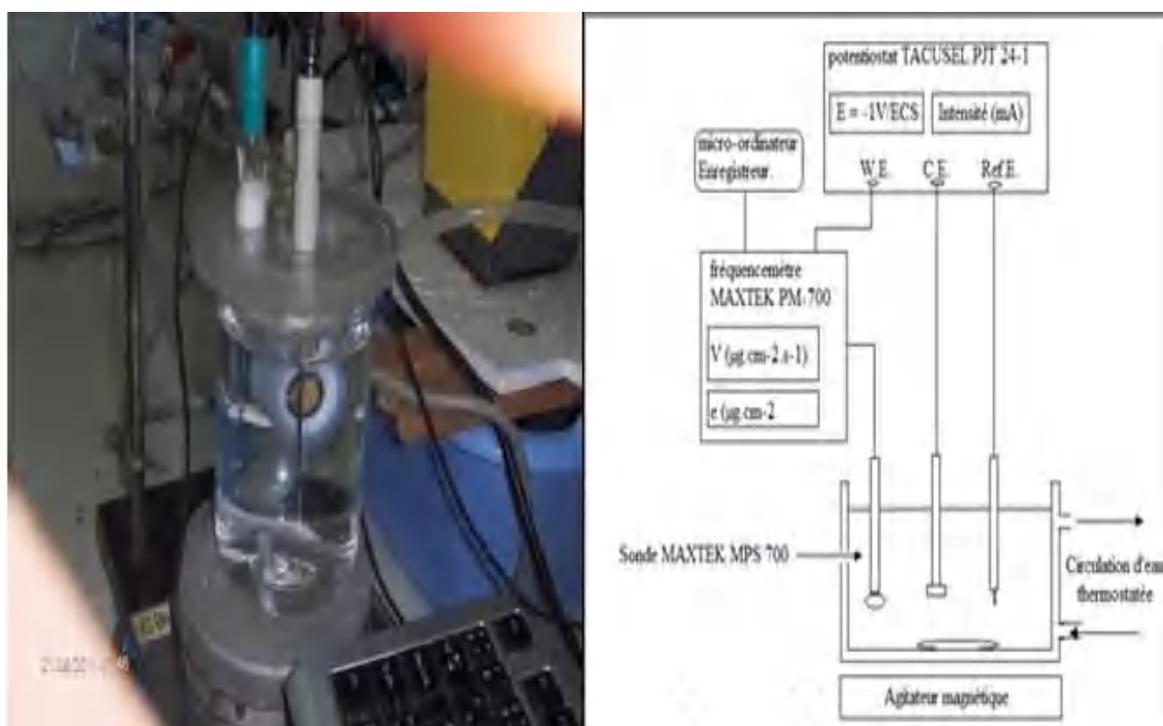


Figure I. 9: Montage expérimental de la chronoélectrogravimétrie.

Quand on impose un potentiel suffisamment réducteur à l'électrode de travail ($-1V/ECS$), le carbonate de calcium se dépose sur la microbalance en quartz et on mesure la masse du tartre de carbonate de calcium en fonction du temps (Figure I. 10). On peut accéder à des variations de masse extrêmement faibles, inférieures au $\mu g/cm^2$.

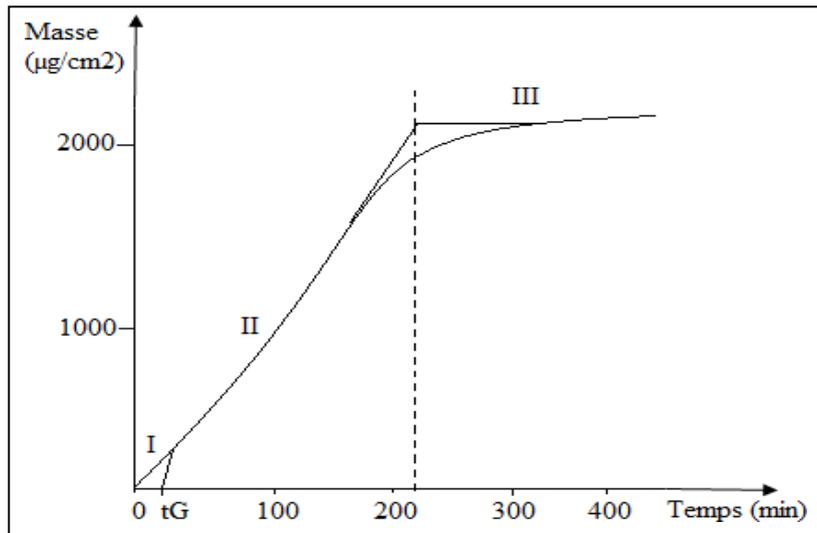


Figure I. 10: Courbe chronoélectrogravimétrique obtenue sur l'électrode d'or (d'air 1.25 cm²). Potentiel imposé à -1V/ECS.

L'analyse d'une courbe de la chronoélectrogravimétrie (CEG) permet de déterminer les paramètres suivants:

- ✓ t_G (s) : le temps de germination, il est le point d'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses.
- ✓ V_E ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$): la vitesse d'entartrage, c'est la pente de la partie linéaire.
- ✓ t_E (s): le temps d'entartrage : c'est l'abscisse du point d'intersection de la partie linéaire avec le palier.

En générale, dans une courbe chronoélectrogravimétrique, on peut observer trois parties [49]:

- * partie (I): il s'agit de la phase de germination des premiers cristaux de carbonate de calcium, la masse de tartre croît très lentement,
- * partie (II): c'est la phase de croissance, les cristaux de CaCO_3 se développent à partir des cristaux déjà formés. Durant cette étape, la masse de tartre croît linéairement en fonction du temps,
- * partie (III), la surface de l'électrode est entièrement recouverte du dépôt de CaCO_3 , si celui-ci est suffisamment compact pour s'opposer à la réduction de l'oxygène dissous, la production d'ions hydroxydes (OH^-) cesse et la masse du dépôt n'augmente plus ce qui conduit à un palier horizontal ou très légèrement incliné.

I. 5. 1. 3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette méthode est maintenant l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la caractérisation surface-interface et pour étudier leurs propriétés électriques [54]. Il peut être utilisé pour étudier la dynamique de la charge liée ou mobile dans la masse ou les régions interfaciales des électrodes. Cette méthode consiste à mesurer l'impédance en appliquant une tension ou un courant à fréquence unique à l'interface et en mesurant l'amplitude, ou les parties réelles et imaginaires du courant résultant à cette fréquence appliquée [54].

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} : la résistance de la solution,
- R_{hf} : la résistance haute fréquence associée au processus de transfert de charge.

Lorsque la fréquence varie, la courbe obtenue dite diagramme d'impédance 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} [50].

La mesure de l'impédance électrochimique à l'interface: « électrode-carbonate de calcium-électrolyte » nous permet d'apprécier le caractère adhérent, la compacité et le caractère plus ou moins électrochimiquement isolant des dépôts de $CaCO_3$ [9,47].

La Figure (I. 11) représente les diagrammes d'impédance des dépôts de carbonate de calcium obtenus avec l'eau du Hamma (Constantine, Algérie) brute et traitée à différentes concentrations d'HEDP.

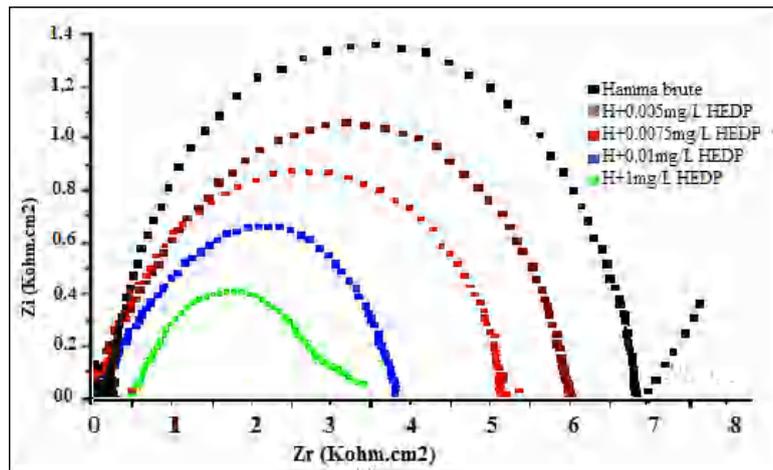


Figure I. 11: Diagrammes d'impédance obtenus avec l'eau du Hamma brute et traitée à différentes concentrations d'HEDP [34].

I. 5. 2 . Méthodes non électrochimiques

Parmi les méthodes non électrochimiques, on peut énumérer:

- la méthode de précipitation contrôlée rapide,
- le test de potentialité à l'entartrage,
- évaluation gravimétrique.

I. 5. 2. 1. Test de précipitation contrôlée rapide (PCR)

Hui et Ledion (2002) ont développé la méthode de précipitation contrôlée rapide afin de caractériser précisément le pouvoir entartrant de l'eau [47]. Cette technique est basée sur le dégazage du CO_2 pour amener le degré de sursaturation compris entre 20 et 30 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 naturel que l'on rencontre lors d'un entartrage sur surfaces métalliques ou sur surfaces en matière plastique.

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. Le montage expérimental de la méthode de la précipitation contrôlée est montré par la Figure (I. 12) .

Les essais PCR sont basés sur la mesure du pH et de la résistivité (conductivité) pour suivre l'évolution des solutions testées, pour caractériser les étapes de germination et le point de précipitation. Donc, cette technique permet 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 (Figure (I. 13)).

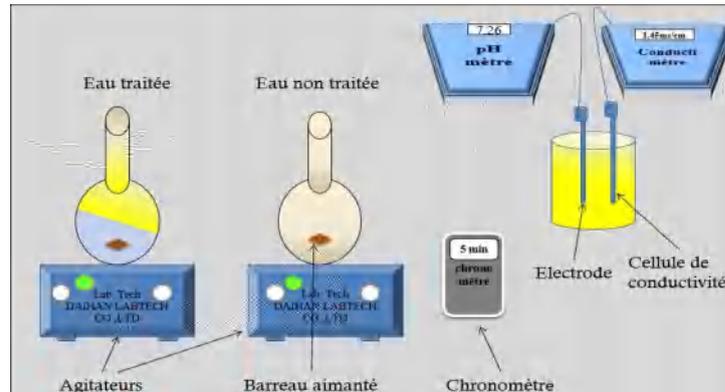


Figure I. 12 : Montage expérimental de la précipitation contrôlée rapide.

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 (traitée – non traitée) et l'aire correspondant à la variation de la résistivité de l'eau non traitée .

$$E(\%) = \frac{\int_0^t (\rho_{NT} - \rho_0) dt - \int_0^t (\rho_T - \rho_0) dt}{\int_0^t (\rho_{NT} - \rho_0) dt} \times 100 \tag{I. 12}$$

ρ_0 : résistivité initiale

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

ρ_T : résistivité de l'eau traitée

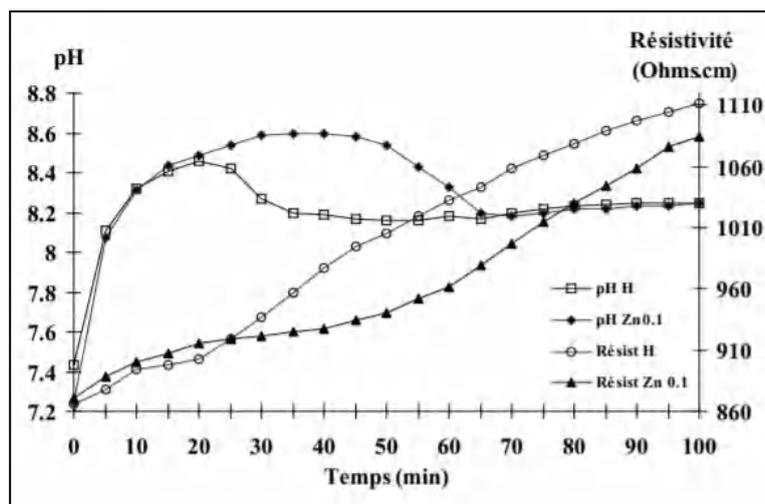


Figure I. 13: Exemple de courbe PCR (pH et résistivité en fonction du temps) [55].

I. 5. 2. 2. Test de potentialité à l'entartrage:

Le test de potentialité consiste à l'évaluation du nombre de cristaux de carbonate de calcium (N), présents dans les échantillons d'eau sursaturée [56].

D'abord, l'eau est concentrée dans un évaporateur rotatif sous vide avec une pression de 20 mbar. Ensuite, elle 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. Enfin le précipité obtenu est ensuite filtré et séché [28].

Les cristaux sont montés entre lame et lamelle. Différents analyses (chimique et morphologique) sont effectués consécutivement pour déterminer la masse de CaCO₃ précipitée et leurs caractéristiques.

Afin de déterminer le taux de précipitation du carbonate de calcium M%, la teneur en calcium est mesurée dans l'eau avant concentration et dans l'eau filtrée.

$$M \% = \frac{[Ca_i^{2+}] - [Ca_f^{2+}]}{[Ca_i^{2+}]} \times 100 \quad (\text{I. 13})$$

[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 cristaux sont connues, il est possible de calculer le nombre de cristaux précipités N par mg de carbonate de calcium:

$$N = \frac{M \%}{4/3\pi r^3 d Q_a} \quad (\text{I. 14})$$

N : nombre de cristaux présents par mole de Ca²⁺.

M : masse précipitée (g).

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

r : rayon moyen des particules (cm).

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

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.

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.

$$E \% = \frac{N_t - N_n}{N_n} \times 100 \quad (\text{I. 15})$$

Sachant que:

N_t : le nombre de cristaux présents dans un échantillon d'eau traitée.

N_n : le nombre de cristaux présents dans un échantillon d'eau non traitée.

L'effet de traitement antitartre est positif si elle augmente la formation de cristaux dans le liquide, c'est à dire si N_t est plus grand que N_n ($E \% > 0$) [47].

I. 5. 2. 3. Evaluation gravimétrique

Cette méthode permet de simuler un processus réel d'entartrage dans les circuits d'eau chaude. Elle ne demande aucun appareil compliqué. Elle permet d'évaluer la vitesse d'entartrage sur les tubes témoins, qui sont montés en série avec des joints en matière plastique [57].

L'eau étudiée est thermostatée et circule dans des tubes avec un débit constant. Après une durée donnée d'exposition des tubes, ceux-ci sont démontés, rincés à l'eau déminéralisée et séchés au four pendant 20 minutes à 50°C. Après refroidissement, les tubes sont pesés à température ambiante. L'évolution de la masse de tartre déposée en fonction du temps est atteinte en regardant l'évolution de la masse.

Les inconvénients majeurs de cette méthode sont [23]:

- la durée de manipulation assez longue, qui est nécessaire pour observer le phénomène d'entartrage naturel (8h/jour, pendant plusieurs semaines),
- le grand volume de l'eau nécessaire pour les expériences (35L/h).

I. 6. Méthodes d'inhibition d'entartrage

Afin d'éviter la formation des dépôts du tartre sur les surfaces, de nombreuses études ont été rapportées en utilisant différentes méthodes, physiques et chimiques.

I. 6. 1. Les méthodes chimiques antitartre

Les méthodes chimiques sont divisées en deux types [58]:

- les méthodes chimiques fondées sur l'élimination d'un ou des ions responsables de la formation du dépôt de carbonate de calcium (procédés soustractifs). On peut citer:
 - ❖ l'utilisation des résines échangeuses de cations: l'adoucissement par le remplacement des ions Ca^{2+} par les ions Na^+ .
 - ❖ la décarbonatation à la chaux, à la soude et au carbonate de sodium: l'adoucissement consiste à éliminer complètement ou partiellement les ions carboniques (CO_3^{2-}) et les ions bicarboniques (HCO_3^-) qui sont la cause fondamentale de la formation de tartre des eaux naturelles.
- les méthodes d'addition des inhibiteurs de tartre: ces méthodes jouent sur la diminution de produit de solubilité du carbonate de calcium ou l'influence sur le processus de croissance

des premiers germes du dépôt (procédés additifs), tel que :

- la vaccination acide: elle joue principalement sur la baisse du pH et ensuite sur la baisse du TAC en transformant les ions CO_3^{2-} et HCO_3^- en CO_2 dissous, par l'addition d'un acid fort (l'acide sulfurique est le plus souvent utilisé) selon la réaction (RI. 14). Donc, elle permet de diminuer la valeur du coefficient de sursaturation vis-à-vis de l'équilibre calco-carbonique.



- la séquestration: elle est basée sur la formation des complexes très stables avec l'EDTA (éthylénediaminetétraacétique) et le NTA (Nitrilotriacétique) et les cations responsables de la formation du tartre existant dans l'eau (des ions calcium), empêchant ainsi la précipitation du carbonate de calcium. Cette méthode est très efficace pour les eaux ayant un pH alcalin.
- l'addition des produits dispersants antitartre: les produits couramment utilisés sont les phosphates inorganiques, les phosphates organiques tels que les acides phosphoniques et les polymères organiques. Ces produits jouent, soit sur la déformation des germes de carbonate de calcium, ils ont donc moins de tendances à s'agglomérer, soit sur l'augmentation de temps de la précipitation de carbonate de calcium avec la concentration des additifs.

I. 6. 2. Les Méthodes physiques antitartre

Les procédés physiques peuvent être la meilleure méthode antitartre et la plus applicable aux eaux de distribution (eaux potables), car elles ne modifient pas la composition chimique de l'eau (critères de potabilité) et ils n'exercent aucune influence sur ses propriétés physico-chimiques (pH, résistivité...), ils ont aucun impact négatif sur l'environnement [12]. Ils sont quatre types [24]:

- les procédés magnétiques: ils consistent à faire passer l'eau à traiter avec un mouvement hélicoïdal à travers une série d'aimants permanents disposés d'une manière adéquate. Le champ magnétique augmente la dimension des particules de carbonate de calcium et par conséquent, les gros cristaux ont moins de tendance à s'agglomérer, donc la vitesse de croissance des cristaux diminue.
- les procédés électromagnétiques: ils sont basés sur la génération d'ondes électromagnétiques de moyenne fréquence (quelques kHz) envoyées dans des antennes de bobines autour des canalisations.

- les procédés microélectrolyse de l'eau : l'eau à traiter passe à travers une cuve en acier inoxydable fonctionnant en cathode et traversée par une anode en titane. On applique aux bornes de cette cellule d'électrolyse une tension électrique.
- les procédés ultrasoniques: ce traitement s'effectue par l'envoi des ondes ultrasonores dans une cuve traversée l'eau à traiter.

I. 7. Inhibiteurs chimiques d'entartrage

De nombreuses études ont été effectuées pour caractériser les dépôts du tartre et étudier les mécanismes de précipitation du carbonate de calcium, afin de trouver des méthodes efficaces pour contrôler ou réduire la formation de ces dépôts, la méthode la plus couramment utilisée pour empêcher la formation du tartre consiste à ajouter des substances chimiques (inhibiteurs chimiques ou tartrifuges) aux eaux dures à traiter, les études ont montré que ces substances peuvent réduire considérablement la formation de tartre à des teneurs très faibles (quelques ppm). Le mode d'action proposé pour ces inhibiteurs chimiques est suivant :

Ces composés ont des propriétés de s'adsorber sur les sites de croissance de cristaux. Cette adsorption influe sur les mécanismes de croissance, elle retarde le développement des cristaux et elle entraîne la déformation des cristaux formés, ce qui diminue le taux de précipitation du tartre sur les surfaces. La formation des cristaux déformés diminue l'adhérence des dépôts ainsi précipités.

Beaucoup de travaux ont été effectués sur le traitement des eaux dures par les tartrifuges. Il est trouvé que l'efficacité de ces inhibiteurs (tartrifuges) dépend de plusieurs paramètres à savoir :

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

Les tartrifuges sont regroupés en plusieurs familles, on peut citer:

- **Les phosphates inorganiques:**

Ils sont les premiers inhibiteurs de l'entartrage qui ont été employés à l'échelle industrielle et ils sont parmi les plus efficaces. Ces composés doivent être utilisés à des températures inférieures à 70°C à cause de leur instabilité et leur hydrolyse rapide. On peut les classer par leur pouvoir entartrant comme suit :

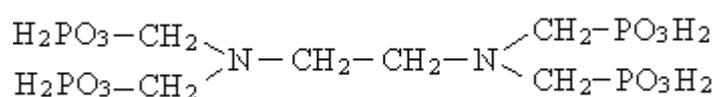
- * les monophosphates ou orthophosphates tels que Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 ,
- * les phosphates linéaires : tels que $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$,
- * les phosphates cycliques : tel que $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$.

- **Les phosphates organiques:**

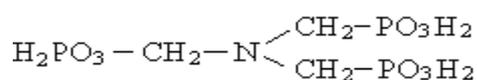
Ils sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupements acide phosphonique (H_2PO_3) associés à un radical organique, le plus souvent par une liaison de type : $>\text{N}-\text{CH}_2-$ [26]. Ils sont utilisés sous forme acide ou sous forme sel.

Les acides suivants sont des acides qui ont été utilisés à l'échelle industrielles :

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

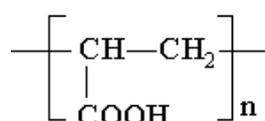


- * L'acide aminotris-(méthylèneposphonique):



- **Les polycarboxylates (PCA):**

Ce sont des polymères organiques linéaires obtenus principalement par la polymérisation de l'acide acrylique, ils sont caractérisés par la présence de très nombreux groupements carboxylique $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ conduisant aux homopolymères dont le motif de base est [59] :



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

I. 8. Inhibiteurs bio-organiques (verts) d'entartrage

Malgré la grande efficacité des tartrifuges, ils sont des produits chimiques, qui peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement, notamment dans le cas du traitement de l'eau potable ou l'eau destinée à la consommation.

Avec l'augmentation de la sensibilisation des gens à la protection de l'environnement, des recherches sont en cours pour de nouvelles formulations inhibitrices qui doivent être compatibles avec l'environnement communément appelées « inhibiteurs verts ». Un produit chimique est défini comme «vert» selon trois critères: toxicité, bioaccumulation et biodégradation.

Actuellement, des extraits de plantes sont utilisés comme inhibiteurs afin de développer de nouveaux produits pour un environnement vert. Les extraits de plantes sont considérés comme une source incroyablement riche de composés chimiques naturellement synthétisés qui peuvent être extraites par des procédures d'extraction simples à faible coût [60].

L'effet des extraits de plantes dans l'inhibition du tartre a été largement démontré par différentes études [60-62].

Abdel-Gaber et al (2008) ont étudié l'effet de l'extrait aqueux des feuilles de figue (*Ficus carica L.*) comme un inhibiteur d'entartrage dans une solution de CaCl_2 alcalin à 40°C. Ils ont trouvé que la surface occupée par les dépôts de tartre diminue avec l'augmentation des concentrations d'extrait des feuilles de figue, la concentration critique requise pour inhiber la formation de tartre était de 75 ppm. L'extrait des feuilles de figue empêche la sursaturation du CaCO_3 et augmente le temps de nucléation [60].

L'effet de l'extrait aqueux des écorces et des feuilles de grenade (*Punica granatum*), dans une solution alcaline de CaCl_2 à 40°C, en tant qu'inhibiteurs verts pour la formation de tartre de carbonate de calcium a été également étudié [61]. Selon Abdel-Gaber et al, les propriétés antitartre des extraits peuvent être attribuées à la présence d'acide ellagique en solution, l'acide ellagique retarde la précipitation du carbonate de calcium par la formation d'un complexe avec les cations de calcium. Un film non adhérent est formé sur la surface de l'acier à cause de la déposition du complexe calcium-ellagate. L'extrait des écorces a présenté de meilleures propriétés antitartre que l'extrait de feuilles de grenade.

Belarbi et al ont investigué l'effet antitartre de l'extrait aqueux de la plante *Paronychia argentea* pour une eau calcocarboniquement pure contient 120 mg/L de calcium. Une inhibition complète du tartre a été obtenue avec une concentration de 70 ppm d'inhibiteur à 20°C et 45 °C. Cependant, l'efficacité de la plante a diminué à 60°C, où l'inhibition totale a été obtenue avec 140 ppm [62].

I. 9. Electrodeposition

Comme mentionné précédemment, la méthode la plus couramment utilisée pour empêcher la formation du tartre consiste à ajouter des substances chimiques (inhibiteurs chimiques) qui peuvent retarder le processus de la formation du tartre par adsorption sur la surface de cristallisation des germes de carbonate de calcium aux eaux dures. De plus, ces dernières années, des extraits aqueux des produits naturels ont été utilisés comme alternative à ces produits chimiques.

Les inconvénients de ces méthodes sont, d'abord la nécessité d'ajouter des substances étrangères à l'eau, qui peut modifier sa composition chimique (critères de potabilité) et ses propriétés physico-chimiques (pH, résistivité...) à des concentrations élevées de ces substances, le cas des eaux de consommation. Ensuite, l'application des inhibiteurs chimiques de tartre, bien que très populaire dans l'industrie pétrolière et gazière, peut ne pas toujours être acceptable dans les infrastructures d'approvisionnement en eau ou les systèmes de refroidissement [63], en plus de son impact négatif sur la santé humaine et l'environnement.

Par conséquent, une méthode alternative a été proposée pour prévenir ou réduire la formation du tartre en évitant l'ajout des substances à l'eau, cette méthode consiste à l'élimination des ions calcium de l'eau dure par l'électrodéposition de carbonate de calcium. Ainsi, la récupération du CaCO_3 de l'eau dure avant d'être distribuée et utilisée peut être la meilleure solution pour éviter la formation du tartre.

L'inhibition de la formation naturelle du tartre par l'électrodéposition de carbonate de calcium a été rapporté par plusieurs auteurs.

Dirany et al ont rapporté l'électrodéposition de carbonate de calcium pour prévenir la formation de tartre [21]. L'électrodéposition du carbonate de calcium a été réalisée sur des échantillons réels d'un système d'eau de refroidissement (à 40°C) en imposant des potentiels différents et en testant deux matériaux de cathode différents, l'acier inoxydable (inox) et le titane (Ti). Des potentiels de (-0,78, -1,0 et -1,2 V/Ag/AgCl) ont été appliqués pour la cathode en inox, et de (-1,1, -1,3 et -1,4 V/Ag/AgCl) pour la cathode de Ti, afin de déterminer le potentiel optimal d'électrodéposition de CaCO_3 pour chaque matériau cathodique. Ils ont constaté que le potentiel et le matériau de la cathode étaient les paramètres les plus influents sur l'électrodéposition du carbonate de calcium dans les conditions expérimentales étudiées.

Amzert et al ont également étudié l'électrodéposition du carbonate de calcium, en utilisant une électrode rotative en acier inoxydable comme cathode. Ils ont apporté l'effet de la dureté de l'eau (50, 100, 300, 600 mg.L^{-1}), de la vitesse de rotation (0, 600, 1500, 3000 tr/min) et l'effet de la température (25, 30, 40 et 70 °C) sur l'électrodéposition de carbonate de calcium [64]. Les résultats ont montré que tous les paramètres étudiés affectent significativement la cinétique de la déposition du carbonate de calcium sur l'électrode d'acier inoxydable.

D'autres études ont rapporté l'électrodéposition des ions calcium et magnésium en appliquant différentes intensités de courant pour l'eau de mer artificielle et naturelle et pour les eaux usées domestiques contenant du phosphore [65,66].

Références

- [1] Iqbal, J.; Su, C.; Rashid, A.; Yang, N.; Baloch, M.Y.J.; Talpur, S.A.; Ullah, Z.; Rahman, G.; Rahman, N.U.; Earjh; et al. Hydrogeochemical Assessment of Groundwater and Suitability Analysis for Domestic and Agricultural Utility in Southern Punjab, Pakistan. *Water* 2021, 13, 3589.
- [2] Vincy, M.V.; Brilliant, R.; Pradeepkumar, A.P. Hydrochemical characterization and quality assessment of groundwater for drinking and irrigation purposes: A case study of Meenachil River Basin, Western Ghats, Kerala, India. *Environ. Monit. Assess.* 2014, 187,1–19.
- [3] Baloch, M.Y.J.; Talpur, S.A.; Talpur, H.A.; Iqbal, J.; Mangi, S.H.; Memon, S. Effects of Arsenic Toxicity on the Environment and Its Remediation Techniques: A Review. *J. Water Environ. Technol.* 2020, 18, 275–289.
- [4] Rashid, A.; Farooqi, A.; Gao, X.; Zahir, S.; Noor, S.; Khattak, J.A. Geochemical modeling, source apportionment, health risk exposure and control of higher fluoride in groundwater of sub-district Dargai, Pakistan. *Chemosphere*, 2020, 243, 125409.
- [5] Ketrane, R.; Leleyter, L.; Baraud, F.; Jeannin, M.; Gil, O.; Saidani, B. Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation. *Desalination*, 2010, 262, 21–30.
- [6] Bouchekima, B.; Bechki, D.; Bouguettaia, H.; Boughali, S.; Tayeb Meftah, M.,. The underground brackish waters in South Algeria: Potential and viable resources. *Laboratoire de Développement des Energies Nouvelles et Renouvelables dans les Zones Arides Sahariennes, Université de Ouargla.* 2008.
- [7] British Geological Survey, *Africa Groundwater Atlas: Hydrogeology of Algeria*, 2018.
- [8] Food and Agriculture Organization of the United Nations, *Groundwater Management in Algeria: Draft Synthesis Report.* 2009.
- [9] Rosset, R.; Sok, P.; Poindessous, G.,. Ben Amor, M.; Walha, K. Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du sud tunisien par impédancemétrie. *C. R. Acad. Sci. Paris, t.1, Série IIc*,1998, 751–759.
- [10] Bouchkima, B. L'eau de la nappe albienne du sud algérien. *Journées techniques et scientifiques sur la qualité des eaux du sud, El-Oued*, 19–20 Mai 2003, Vol. III, 39–51.
- [11] Rakitin, A.R.,. Kichigin,; V.I. Electrochemical study of calcium carbonate deposition on iron. Effect Anion. *Electrochimica Acta*, 2009, 54 ,2647–2654.
- [12] Hadfi, A. Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand Agadir

et mise en évidence l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés. Thèse de doctorat de l'université de AGADIR, 2012.

[13] Gabrielli, C.; Keddou, M.; Rosset, R.; Zidoune, M. Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica. Acta*, 1997, 42, 1207–1218.

[14] Zhang, P.; Hu, J.; Li, W.; Qi, H. Research progress of brackish water desalination by reverse osmosis. *J. Water Resour. Prot.* 2013, 5, 304–309.

[15] Badruzzaman, M.; Voutchkov, N.; Weinrich, L.; Jacangelo, J.G. Selection of pretreatment technologies for seawater reverse osmosis plants: A review. *Desalination*, 2019, 449, 78–91.

[16] Li, X.; Hasson, D.; Semiat, R.; Shemer, H. Intermediate concentrate demineralization techniques for enhanced brackish water reverse osmosis water recovery—A review. *Desalination* 2019, 466, 24–35.

[17] Anis, S.F.; Hashaikh, R.; Hilal, N. Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review. *Desalination*, 2019, 452, 159–195.

[18] Matin, A.; Rahman, F.; Shaf, H.Z.; Zubair, S.M. Scaling of reverse osmosis membranes used in water desalination: Phenomena, impact, and control; future directions. *Desalination*, 2019, 455, 135–157.

[19] Goh, P.S.; Lau, W.J.; Othman, M.H.D.; Ismail, A.F. Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies. *Desalination*, 2018, 425, 130–155.

[20] Demadis, K.D.; Neofotistou, E.; Mavredaki, E.; Tsiknakis, M.; Sarigiannidou, E.-M.; Katarachia, S.D. Inorganic foulants in membrane systems: Chemical control strategies and the contribution of “green chemistry”. *Desalination*, 2005, 179, 281–295.

[21] Dirany, A.; Drogui, P.; El Khakani, M.A. Clean electrochemical deposition of calcium carbonate to prevent scale formation in cooling water systems. *Environmental Chemistry Letters*. 2016, 14, 507–514.

[22] Koubar, M.; Rodier, M.H.; Frère, J. Involvement of minerals in adherence of *Legionella pneumophila* to surfaces. *Current Microbiology*, 2013, 66 (5), 437–442.

[23] Chao, Y ; Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, 2013.

[24] Rosset, R. Les procédés physiques antitartre: mythe ou réalité. *L'actualité chimique*, Janvier – Février, 1992, 125 - 148.

[25] 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.

- [26] Walha, K. Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien. Thèse de doctorat, Université de Sfax, 1999.
- [27] Legrand, L. Poirier, G. Chimie des eaux naturelles : Agressivité, Traitements, Applications numériques, Collection « Techniques des Sciences municipales » Edition Eyrolles, 1976, 312.
- [28] Semineras, H. Contribution à l'évaluation du pouvoir entartrant et l'inhibition des eaux dures par plusieurs procédés, Mémoire de magister, Université de Constantine. 2009.
- [29] Zidoune, M. Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques. Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, Novembre 1996.
- [30] 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, Béjaïa-Caen-Basse Normandie, 2010.
- [31] 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.
- [32] Amrein, C.; Zahow, M F.; Suerz, D. L. Calcite supersaturation in soil suspensions. Soil Science, 1993,156,163 - 170.
- [33] Tlili, M. Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage. Thèse de doctorat, université de Sfax, Tunisie, 2002.
- [34] Bendaoud-Boulahlib, Y. Contribution à l'étude des procédés électrochimiques d'adoucissement des eaux dures. Chimie analytique. Thèse de doctorat de l'université des frères Mentouri Constantine, chimie analytique, 2015.
- [35] 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.
- [36] Koriba, B. Prevention et Lutte Contre le phenomene d'entartrage dans les conduites d'eau dans la région de Ouargla – Touggourt : Etude Sur Site. Mémoire de magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2007.
- [37] Leroy, P. Mécanisme de la précipitation du carbonate de calcium. Tribune de l'eau, vol 47, n°567/1, 12 réf, 1994, 37 - 42.
- [38] Dedieu, L.; Hort, C.; Martin,; Dominguez, A.; Rola, M.; Roques, H. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1ere partie : Généralités et méthode d'étude LCGE. La tribune de l'eau, 1994, 571(5), 3-19.
- [39] Audubert, R "Les ions en solutions", P.U.F Paris 1955, Tome 1, p.90.

- [40] Volmer, M.; Weber, A. Z. Phys. Chem, 1926, 119; p. 277.
- [41] Plumber, L.N.; Busenberg, E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 to 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46, 1011-1040.
- [42] Brecevic, L.; Nielsen, A.E. Solubility of amorphous calcium carbonate, *J. Crystal Growth*, 1989, 98, 504 - 510.
- [43] Ogino, T.; Suzuki, T.; Sawada, K. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Géochimica and Cosmochimica Acta*, 1987, 51, 2757-2767.
- [44] Tlili, M.; Ben Amor, M.; Gabrielli, C.; Joiret, S.; Maurin, G.; Rousseau, P. Characterization of CaCO₃ hydrates by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2001, 33, 10-16.
- [45] 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.
- [46] Ben Amor, Y.; Bousselmi, L.; Tribollet, B.; Triki, E. Study of the effect of magnesium concentration on the deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior. *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 4820-4826.
- [47] Hui, F.; Ledion, J. Evaluation methods for the scaling power of water, *European Journal of water quality*, 2002, 33, 41-52.
- [48] Gabrielli, C.; Keddami, M.; Khalil, A.; Maurin G.; Perrot, H.; Rosset, R.; Zidoune, M. Quartz crystal microbalance investigation of electrochemical calcium carbonate scaling. *Journal of Electrochemical Society*, 1998, 145, 2386-2396.
- [49] Rosset, R.; Colin, C.; Zidoune, M.; Mise en évidence de l'effet anti-incrustant d'une vaccination acide par chronoampérométrie et chronogravimétrie, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 316, Série II, 1993, 1711 - 1715.
- [50] Ledion, J.; Leroy, P.; Labbe, J.P. Détermination du pouvoir incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. *T.S.M. L'eau*, Juillet-Août. 1985, 323-328.
- [51] Lin, W.; Colin, C.; Rosset, R.. Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage. *T.S.M. L'eau*. 1990, 613-620.
- [52] Khalil, A.; Sassi, P.; Colin, C.; Meignen, C.; Garnier, C.; Gabrielli, C.; Keddami, 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.

- [53] Sauerbrey, G.Z. Use of quartz vibration for weighing thin films on a microbalance, *European Physical Journal A*, 1959, 155, 206 - 222.
- [54] Barsoukov, E.; Macdonald, J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications, Second Edition. History, 2005, 1:8.
- [55] 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*. 2004, 166, 315 - 327.
- [56] Euvrard, M.; Ledion, J.; Leroy, P. Effects and consequences of electric treatment in preventing scaling in drinking water systems, *J. Water SRT-Aqua*, 1997, 46, 71 - 83.
- [57] Hui, F.; Yang, J.; Lédion, J. Evaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins *Journal européen d'hydrologie*, 2003, 34(2), 221-233.
- [58] Duvier, L. *Traitement des eaux de refroidissement*, Lavoisier, Edition TEC, 2006.
- [59] Hui, F.; Carcia-Camacho, P.; ROSSET, R. "Propriétés, chimie analytique et impact sur l'environnement des polycarboxylates utilisés dans les détergents", *Analysis*, 1995, 23, 58-65.
- [60] Abdel-Gaber, A.M.; Abd-El-Nabey, B.A.; Khamis, E.; Abd-El-Khalek, D.E. Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO₃ calcareous deposits. *Desalination*, 2008, 230, 314–328.
- [61] Abdel-Gaber, A.M.; Abd-El-Nabey, B.A.; Khamis, E.; Abd-El-Rhmann, H.; Aglan, H.; Ludwick, A. Green Anti-scalent for Cooling Water Systems. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012, 7, 11930 – 11940.
- [62] Belarbi, Z.; Gamby, J.; Makhoulfi, L.; Sotta, B.; Tribollet, B. Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea*. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 386, 208–214 .
- [63] Edvardsen, L.; Gawel, K.; Wenner, S.; Gawel, B.; Torsæter, M. Electrochemical enhancement and inhibition of calcium carbonate deposition. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8, 104239.
- [64] Amzert, S.A.; Arbaoui, F.; Boucherit, M.N.; Selmi, N.; Hanini, S. Electrodeposition of CaCO₃ on stainless steel 316 L substrate: Influence of thermal-hydraulics and electrochemical parameters. *Alger. J. Eng. Technol.* 2021, 4, 90–98.
- [65] Park, J.M.; Lee, M.H.; Lee, S.H. Characteristics and Crystal Structure of Calcareous Deposit Films Formed by Electrodeposition Process in Artificial and Natural Seawater. *Coatings* 2021, 11, 359.

[66] Lei, Y.; Hidayat, I.; Saakes, M.; van der Weijden, R.; Buismana, J.N. Fate of calcium, magnesium and inorganic carbon in electrochemical phosphorus recovery from domestic wastewater. *Chem. Eng. J.* 2019, 362, 453–459.

Chapitre II

Partie expérimentale

II. 1. Etude de l'inhibition d'entartrage par des inhibiteurs naturels

II. 1. 1. Site d'étude

Notre étude a porté sur l'eau du forage de Bounouara caractérisée par une dureté très élevée [1,2]. Le forage de Bounouara est situé au sud-est de la wilaya de Constantine - Algérie, qui a été achevé en 1993 à une profondeur de 130 mètres avec un débit d'exploitation de 20 litres par seconde. Ce forage alimente l'ensemble de toutes les régions: Bounouara, Massinissa, la zone industrielle de Bounouara et El Mechta, en eau potable, industrielle et en eau d'irrigation agricole.

II. 1. 2. Condition d'échantillonnage et conservation des échantillons

Le prélèvement des échantillons a été effectué à partir de la station de pompage du forage de Bounouara dans les conditions suivantes:

- les échantillons d'eau doivent être prélevés dans des récipients en polyéthylène propres et fermés en évitant les bulles d'air dans les flacons.
- les échantillons d'eau doivent être conservés à 4°C pour éviter ou ralentir les transformations chimiques, physiques ou microbiologiques qui peuvent avoir lieu entre le temps du prélèvement et l'analyse [2].
- il est préférable de faire les analyses sur les échantillons dès que possible, au maximum 72 heures après la prise d'échantillons.

II. 1. 3. Généralité sur la composition chimique de l'eau

L'eau naturelle contient naturellement une très grande variété de matières dissoutes, vivantes ou inertes : des substances minérales ou organiques, des gaz, des microorganismes (bactéries, virus, plancton), ainsi que des particules en suspension (fines particules d'argiles, limons et déchets végétaux).

II. 1. 3. 1. Paramètres de qualité et normes de potabilité

L'eau est caractérisée par de nombreux paramètres qui permettent d'assurer sa potabilité.

A. Les paramètres organoleptiques

➤ Couleur

La couleur de l'eau est due aux différents éléments qui s'y trouvent (substances humiques, métaux ou rejets industriels), à l'état dissous ou en suspension. On dit qu'elle est vraie (ou réelle) lorsqu'elle est due aux substances dissoutes et apparente lorsqu'elle provient de substances contenues en suspension [3].

➤ **Odeur et saveur**

Une eau potable de bonne qualité doit posséder un bon goût et ne pas présenter d'odeur. Une mauvaise saveur peut être le résultat d'une croissance de micro-organismes occasionnelle ou d'une contamination de substances organochlorées. Toute odeur est signe de pollution ou de présence de matières organiques en décomposition.

B. Les paramètres chimiques

➤ **La dureté totale ou titre hydrotimétrique TH**

La dureté ou titre hydrotimétrique d'une eau correspond à la somme des concentrations en cation métallique à l'exception de ceux des métaux alcalins et de l'ion hydrogène [4].

On appelle dureté totale, la somme des concentrations des ions Calcium (Ca^{2+}) et Magnésium (Mg^{2+}) dans l'eau.

La dureté carbonatée correspond à la teneur en hydrogénocarbonate et carbonate de calcium et de magnésium. Elle est égale au TAC si le TH est supérieur au TAC et au TH si le TAC est supérieur au TH [5].

La dureté s'exprime en milligrammes par litre de carbonate de calcium ou calcaire (CaCO_3), mais parfois en degrés hydrotimétriques français ($^{\circ}\text{H}$ ou $^{\circ}\text{f}$). Un degré français équivaut à 10 mg/L de CaCO_3 . La dureté de l'eau est aussi appelée TH doit idéalement être comprise entre 10 et 20 $^{\circ}\text{f}$. Le tableau (II. 1) permet d'évaluer l'eau selon son degré de dureté.

Tableau II. 1 : Qualité des eaux selon leurs degré de dureté.

Dureté en $^{\circ}\text{f}$	Dureté en mg/L de CaCO_3	Qualité de l'eau
0 – 7	0 – 70	Très douce
7 – 15	71 – 150	Douce
15 – 25	151 – 250	Moyennement douce
25 – 35	251 – 350	Dure
> 35	> 350	Très dure

➤ **L'alcalinité (TA et TAC)**

L'alcalinité d'une eau correspond à la teneur en hydrogénocarbonates, carbonates et Hydroxydes. Le titre alcalimétrique (TA) mesure la teneur de l'eau en hydroxydes libres et en carbonates ($\text{TA} = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$). Le titre alcalimétrique complet (TAC) correspond à la teneur en hydroxydes libres, carbonates et hydrogénocarbonates :

$$\text{TAC} = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \quad (\text{II. 1})$$

➤ **L'oxygène dissous**

L'eau absorbe autant d'oxygène que nécessaire pour que les pressions partielles d'oxygène dans l'eau et dans l'air soient en équilibre. La solubilité de l'oxygène dans l'eau est fonction de la pression atmosphérique, de la température et de la minéralisation de l'eau. La saturation en oxygène diminue lorsque la température et l'altitude augmentent. La concentration en oxygène (O_2) en équilibre avec la pression atmosphérique est de 8,8 mg/L d'oxygène (O_2) à saturation.

➤ **La demande biochimique en oxygène (DBO)**

La demande biochimique en oxygène exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour la dégradation de la matière organique biodégradable d'une eau par le développement de micro-organismes, dans des conditions données. Elle est exprimée en mg/L d'oxygène consommé.

➤ **La demande chimique en oxygène (DCO)**

La demande chimique en oxygène (DCO) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'une eau à l'aide d'un oxydant. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon, elle s'exprime en mg/L d'oxygène.

➤ **Le carbone organique totale (COT)**

Le carbone organique totale est un paramètre qui peut être aussi utiliser pour déterminer la quantité de la matière organique dans l'eau. On parle aussi parfois de carbone organique dissous (COD). Pour une eau de surface, la concentration du COT d'une eau de surface varie de 2 à 10 mg/L.

➤ **Les résidus secs**

Les résidus secs représentent le taux des éléments minéraux recueillis après l'évaporation d'un litre d'eau à une température de 180°. Une eau contient plus de 1500 mg/L de résidu sec est une eau riche en sels minéraux, si les résidus secs sont inférieurs à 50 mg/L : l'eau est très faiblement minéralisée.

➤ **Les ions majeurs**

La minéralisation de la plupart des eaux est dominée par des ions appelés couramment les ions majeurs. On distingue donc deux types des ions majeurs:

❖ Les cations :**▪ Le calcium**

Le calcium est généralement l'élément dominant des eaux potables. Les eaux potables de bonne qualité renferment de 100 à 140 mg/L de calcium ou 250 à 350 mg/L en CaCO₃.

Le calcium est l'un des composants majeurs de la dureté de l'eau, la grande quantité de calcium dans l'eau « eau dure », provoque la formation des dépôts de carbonate de calcium sur les surfaces et dans les canalisations.

▪ Le magnésium

Le magnésium est un élément essentiel à l'organisme mais à des teneurs qui ne dépassent pas les normes OMS (50 mg/L). Cependant, si le magnésium est présent en très forte concentration dans l'eau (eau dure), il peut être responsable de la formation de dépôts dans les canalisations.

▪ L'ammonium

Il provient de la dégradation de la matière organique présente dans l'eau. La teneur doit être inférieure à 0,5 mg/L.

❖ Les anions**▪ Les chlorures**

C'est un paramètre caractéristique dû à la désinfection de l'eau au chlore dont l'objectif est d'éliminer tous les micro-organismes pathogènes. La teneur en chlorures ne doit pas dépasser 250 mg/L pour une eau potable.

▪ Les sulfates

Cet élément est présent à l'état naturel dans le sol et la roche. Ils peuvent aussi être drainés par des rejets industriels. La concentration maximale autorisée pour l'eau potable est de 400 mg/L.

▪ Les phosphates

Associés aux nitrates, ils participent au phénomène d'eutrophisation (prolifération d'algues vertes microscopiques) dans les milieux naturels. La concentration maximale admissible pour l'eau potable est de 0.5 mg/L.

- **Les nitrates**

Les nitrates proviennent de la nitrification de l'azote organique (contamination par la matière organique ou des engrais nitriques). Des teneurs élevées en nitrates font courir un risque pour la santé humaine et animale. La teneur maximale autorisée est de 50 mg/L.

- **Les nitrites**

Les nitrites peuvent causer un problème d'oxygénation du sang. La teneur maximale autorisée est de 0.1 mg/L.

- **Les métaux lourds**

- **Le fer**

La norme réglementaire est de 0,2 mg/L pour une eau potable. Une eau riche en fer aura tendance à prendre une couleur rouille.

- **Le cuivre**

Le cuivre dans l'eau potable provient le plus souvent de l'attaque des canalisations par une eau agressive.

- **Le zinc :**

Peu toxique au niveau de traces mais sa présence dans les eaux indique souvent celles d'autres métaux ou polluants toxiques industriels. Dans les sols agricoles, il peut s'accumuler à la suite des épandages de lisiers de porcheries [6].

- **Le cadmium :**

Le cadmium est un élément assez rare. La teneur maximale autorisée est de 0.1 mg/L.

C. Les paramètres physiques

- **La température :**

La température a une grande importance dans l'étude et la surveillance de la qualité des eaux qu'elles soient souterraines ou superficielles. Une température supérieure à 15°C peut provoquer un risque de croissance accélérée de micro-organismes, d'algues, entraînant des goûts et des odeurs désagréables. Cependant, une température inférieure à 10°C ralentit les réactions chimiques et biochimiques dans les différents processus de traitement d'une eau potable, elle doit être inférieure en été et supérieure en hiver à la température de l'air [7].

- **Le potentiel d'hydrogène (pH) :**

Le pH des eaux naturelles est lié à la nature géologique des terrains traversés. Généralement, il est compris entre 5 et 8.

En régions granitiques, en zones de tourbières ou forestières, les eaux ont un pH acide. En régions calcaires, les eaux ont un pH basique. Une eau acide et agressive corrode les parties métalliques des canalisations de distribution. Une eau basique ou alcaline diminue l'efficacité de la désinfection au chlore. Le pH est un facteur important dans le traitement de l'eau car certains procédés nécessitent d'être réalisés avec un pH spécifique pour être efficace.

➤ **La conductivité et la minéralisation :**

La conductivité une origine naturelle due au lessivage des terrains lorsqu'il pleut. Ce lessivage entraîne naturellement la dissolution d'un certain nombre de sels minéraux. Elle peut également avoir pour origine l'activité humaine causée par les effluents agricoles, industriels ou domestiques qui contiennent des sels qui contribuent aussi à l'accroissement de la conductivité.

La conductivité d'une eau représente le passage d'un courant électrique dans cette eau, c'est l'opposé de la résistance d'une eau. Elle est proportionnelle à la minéralisation de l'eau. Plus l'eau est riche en sels minéraux ionisés, plus la conductivité est élevée.

La conductivité est également fonction de la température de l'eau: elle est plus importante lorsque la température augmente.

• **La turbidité :**

La turbidité d'une eau est due à la présence des particules en suspension notamment colloïdales : argiles, limons, grains de silice, matière organique [8].

Lorsque cette teneur est élevée, l'eau se trouble et forme d'importants dépôts dans les tuyauteries et les réservoirs.

La turbidité peut être évaluée par plusieurs méthodes. Pour une eau potable il faut maintenir une turbidité inférieure à 5 unités de turbidité néphélométrique (UTN).

D. Paramètres Bactériologique

Les analyses microbiologiques réalisées pour évaluer la présence de microbes pathogènes dangereux pour l'homme dans les eaux: eau potable, eaux de baignade, ..etc. Ces analyses reposent sur la recherche dans les eaux de bactéries indicatrices de leur éventuelle contamination, les *Escherichia coli* (E. coli) et les *Entérocoques*. Ces organismes, d'origine intestinale sont naturellement présents dans les déjections animales ou humaines. Les Entérocoques sont pathogènes de même que certains colibacilles. L'eau potable du robinet doit être exempte de la présence de ces bactéries.

Une présence très importante de germes fécaux dans une eau indique une pollution fécale importante d'origine humaine ou animale en amont.

II. 1. 4. Les analyses physico-chimiques effectuées sur l'eau de Bounouara

Pour évaluer la qualité de l'eau de Bounouara, des analyses physico-chimiques ont été effectués. Généralement, les paramètres mesurés sont les paramètres qui contribuent à la formation des dépôts du tartrage dans une eau :

- les hydrocarbonates (HCO_3^-) ou titre alcalimétrique complet (TAC),
- la dureté totale ou titre hydrométrique (TH),
- la dureté calcique (Ca^{2+}) et dureté magnésienne (Mg^{2+}).

En plus d'autres paramètres qui influent sur l'entartrage :

- la température ($^{\circ}\text{C}$), pH, conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$),
- l'oxygène dissous,
- la turbidité.

Ainsi que :

- les chlorures (Cl^-),
- les sulfates (SO_4^{2-}),
- les phosphates (PO_4^{3-}),
- les nitrates (NO_3^-) et les nitrites (NO_2^-).

Les analyses physico-chimiques de l'eau de Bounouara ont été effectuées au niveau de laboratoire des analyses physico-chimiques et biologiques de la station du traitement des eaux potables de Sidi Khelifa; wilaya de Mila.

II. 1. 5. Matériels et mode d'opérateur des paramètres mesurés

Les mesures sont effectuées en utilisant les méthodes suivantes :

- mesure du pH, mesure de la température, mesure de la conductivité et la mesure de la concentration de l'oxygène dissous,
- méthodes volumétriques (TAC, dureté totale, calcium..),
- méthodes spectrophotométriques ou méthode de pré dosé : (sulfates, chlorures, nitrates, nitrites ...).

❖ pH et température

Après avoir lavé l'électrode et la sonde du pH mètre (DR 5000) avec de l'eau distillée, on les plonge dans un bécher contenant l'échantillon. On lit la valeur du pH et de la température (en $^{\circ}\text{C}$) sur l'écran de l'appareil.

❖ La conductivité électrique

Principe

Le passage du courant électrique est en fonction directe de la concentration ionique de la solution, sa détermination donne la quantité des sels dissous.

Mode opératoire

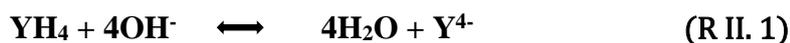
La mesure de la conductivité est réalisée à l'aide d'un conductimètre (Inolab. cend 7310). On plonge l'électrode dans le bécher contenant l'eau à analyser ; on tapote la sonde sur le fond du bécher pour évacuer toutes les bulles d'air. On laisse stabiliser l'électrode pendant quelques secondes puis on lit les valeurs indiquées sur l'écran de l'appareil.

❖ La dureté totale (TH)

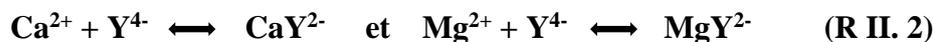
Principe

Formation des complexes des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} avec une solution titrée de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) en milieu tamponné à pH 10.

En milieu basique (pH =10), l'EDTA (YH_4) réagit selon la réaction :



En présence de Ca^{2+} et Mg^{2+} on obtient :



La fin de la réaction est indiquée par le noir ériochrome ou le NET : virage de la couleur de la solution du rose vers le bleu.

Mode opératoire

On remplit une burette graduée avec la solution d'EDTA jusqu'à la jauge, on introduit 100 mL d'eau à analyser dans un erlenmeyer de 250 mL. On ajoute 20 gouttes environ du tampon K10 et environ 5 gouttes de NET (ou une pincée de NET en poudre), la solution vire au rose en présence de NET. On verse la solution d'EDTA goutte à goutte jusqu'à l'apparition d'une couleur bleu foncé (la réaction est accélérée par chauffage à 45°C).

Expression des résultats

Si l'analyse est effectuée à l'aide d'une burette graduée en mL et si V est le volume d'EDTA utilisé, la dureté totale TH s'exprime :

- En degré français (°f) :

$$\text{TH} = V_{(\text{mL})} \times 2$$

- En milliéquivalent par litre :

$$\text{TH} = V_{(\text{mL})} \times 4$$

- En ppm de CaCO_3 :

$$\text{TH} = V_{(\text{mL})} \times 20$$

❖ Dureté calcique (Ca^{2+})

Principe

Pour déterminer la dureté calcique, on utilise l'EDTA comme complexant. D'abord on précipite le magnésium sous forme de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ par addition de la soude pour obtenir un pH = 12, l'indicateur utilisé doit être sensible aux seuls ions de calcium, c'est le murexide qui répond à cette condition.

Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 250 ml, on prélève 100 ml d'eau à analyser, on ajoute 1g de NaOH et une pincée de murexide, puis on fait le titrage par la solution d'EDTA jusqu'au virage du rose au pourpre.

❖ Titre alcalimétrique complet (TAC)

Principe

Dosage de l'alcalinité par un acide fort. La fin de la réaction est indiquée par le méthyl orange (ou hélianthine).

Mode opératoire

On remplit une burette graduée avec la solution titrante. On introduit 100 mL d'eau à analyser dans l'erlenmeyer. On ajoute quelques gouttes d'hélianthine : la solution vire au jaune. On verse la solution titrante jusqu' à virage à l'orange.

Le TAC s'exprime :

- en degrés français : $\text{TAC} = V_{(\text{ml})} \times 2$ (en °f),
- en milliequivalent par litre : $\text{TAC} = V_{(\text{ml})} \times 4$ (en meq/L),
- en ppm de CaCO_3 : $\text{TAC} = V_{(\text{ml})} \times 20$ (en ppm de CaCO_3).

❖ Matière organique

Principe

Le permanganate de potassium fournit en milieu acide la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation totale des matières organique d'origine diverses contenues dans l'eau.

Mode opératoire

On introduit 100 mL d'eau à analyser dans un erlenmeyer de 250 ml. On y ajoute 2.5 mL d'acide sulfurique 0.5%, puis on porte à ébullition. On introduit alors 10 mL de KMnO_4 (N/80), on maintient à ébullition pendant 10 mn très exactement. On refroidit rapidement, puis on introduit 10 mL de solution de sel de MOHR. On remplit la burette avec la solution de permanganate N/80. On verse le permanganate goutte à goutte dans l'erlenmeyer jusqu'à l'apparition d'une légère teinte rose.

Expression des résultats :

La teneur en matières organique dans l'eau analysée exprimée en mg/L d'oxygène correspond au volume de KMnO_4 .

❖ Nitrites, Sulfates, Phosphates, Chlorures (Méthode de pré- dosée)

Le dosage des nitrates, des nitrites, des sulfates, phosphates, chlorures a été fait par la méthode de pré-dosée.

Principe

Les tests en cuve Lange reposent sur le même principe que les tests normalisés. Les seules modifications concernent les quantités d'échantillon et des réactifs mis en œuvre ainsi que la méthode de mesure (mesure photométrique plutôt que titrage). Ainsi les tests en cuve nécessitent moins de 10% de la quantité du réactif utilisée pour une détermination à l'aide d'une méthode normalisée.

II. 1. 6. Les Inhibiteurs naturels étudiés

Dans notre travail on a étudié l'effet de l'extrait aqueux de cinq déchets des produits naturels sur l'inhibition du tartre formé par l'eau du Bounouara.

- les feuilles de Fraise (*Fragaria vesca*)
- les feuilles de Tomate (*Solanum lycopersicum*)
- les écorces de Grenade (*Punica granatum*)
- les écorces de Mandarine (*Citrus reticulata*)
- les feuilles de Mandarine (*Citrus reticulata*)

Pour étudier l'effet des inhibiteurs naturels, deux principaux paramètres ont été évalués; la concentration en inhibiteur et l'effet de la température.

Tableau II. 2 : Les concentrations des inhibiteurs naturels utilisées à 20°C.

L'eau à traiter	Inhibiteur naturel	Concentrations (ppm)
L'eau de Bounouara	les feuilles des Fraises	1-2,5-5-7,5-15-20
	Les feuilles des Tomates	2,5-5-7,5-10-20-25
	les écorces des Grenades	2,5-5-10-15-20-25-30
	les écorces des Mandarines	5-7,5-10-25-35-45-50
	les feuilles des Mandarines	10-15-25-50-70-75

Tableau II. 3 : Les concentrations des inhibiteurs naturels utilisées à 40°C.

L'eau à traiter	Inhibiteur naturel	Concentrations (ppm)
L'eau de Bounouara	les feuilles des Fraises	2,5-5-10-20-30-35
	les feuilles des Tomates	5-10-20-30-35-40
	les écorces des Grenades	5-15-30-45-50-55
	les écorces des Mandarines	10-25-35-50-60-75-80
	les feuilles des Mandarines	20-40-50-75-90-95

II. 1. 6. 1. Préparation des extraits aqueux des inhibiteurs

Les inhibiteurs naturels qu'on a utilisés sont récoltés de :

- les mandarines proviennent du nord de l'Algérie, la région des plaines de la Mitidja.
- les grenades ont été apportés de la région de Djelfa (Daïra de Messâad).
- les feuilles des tomates et les feuilles des fraises ont été apportées de la région de Jijel (Belghimouz, la commune Alanser).

Nos produits naturels ont été bien lavés et les mandarines et les grenades ont été pelés, en évitant la couche interne blanche.

Les extraits aqueux des déchets des produits naturels ont été obtenus en séchant les écorces ou les feuilles à température ambiante à l'ombre jusqu'au séchage complet et ils ont été broyés en poudre. 5 g de la poudre des feuilles ou des écorces ont été infusés dans 100 mL d'eau distillée chaude pendant 20 minutes. Les solutions infusées ont été filtrées avec un papier filtre de porosité de 0.5 μm . Pour déterminer la concentration des extraits, on évapore le filtrat dans un évaporateur rotatif sous vide et on pèse le résidu. Les concentrations ont été exprimées en termes de ppm.

II. 1. 7. Essais électrochimiques

L'étude électrochimique de l'effet des cinq inhibiteurs naturels était caractérisée par la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédancemétrie électrochimique (SIE).

La chronoampérométrie et l'impédancemétrie ont été largement utilisées pour évaluer le pouvoir entartrant des eaux naturelles ou synthétiques et l'efficacité des différents inhibiteurs [9-14].

II. 1. 7. 1. Dispositif électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés dans une cellule électrochimique thermostatée en verre pyrex cylindrique à double parois et à couvercle à trois électrodes, d'une contenance de 500 mL. Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée.

A. Electrodes

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide de trois électrodes :

- **Electrode de référence** : l'électrode utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS), schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}_{\text{sat}}$. L'ECS présente un potentiel de 0,241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.
- **Electrode auxiliaire (La contre-électrode)** : l'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine.
- **Electrode de travail** : une électrode en acier inoxydable en XC10 avec 1 cm² de surface active, noyée dans une résine inerte a été utilisée comme électrode de travail (Figure II. 1). Cette dernière a été polarisée à un potentiel négatif (-1V par rapport à l'électrode du calomel saturé), une valeur de potentiel correspond à la réduction de l'oxygène dissous, lorsque le courant de réduction de l'eau est négligeable à ce potentiel [15]. Le courant mesuré lors des essais était le courant de diffusion limitant de la réduction de l'oxygène [16].

La surface de l'électrode du travail a été polie avant chaque essai avec du papier abrasif (P #400 puis P #800), nettoyée à l'acétone et enfin lavée à l'eau distillée.



Figure II. 1 : Electrode du travail utilisé.

B . Montage expérimental

Les trois électrodes étaient centrées dans une cellule électrochimique en verre double cylindrique d'un volume de 500 ml d'une façon que l'électrode de travail doit être en face et le plus proche possible de l'électrode de platine et à une distance constante. La cellule était reliée à un Potentiostat-Galvanostat "ZRA" (Référence 3000), contrôlé par le logiciel d'analyse Gamery. Les essais ont été opérés à des températures de 20°C et 40°C pour 400 mL de l'eau de Bounouara brute ou traitée à différentes concentrations d'extraits aqueux des inhibiteurs. Les solutions ont été agitées en continu à 500 rpm pendant les essais avec un barreau magnétique et un agitateur magnétique.

La Figure (II. 2) représente le montage expérimental utilisé dans les mesures électrochimiques de l'eau de Bounouara brute et traitée à différentes concentrations des inhibiteurs naturels. Voir les tableaux précédents (Tableau II. 2 et Tableau II. 3).

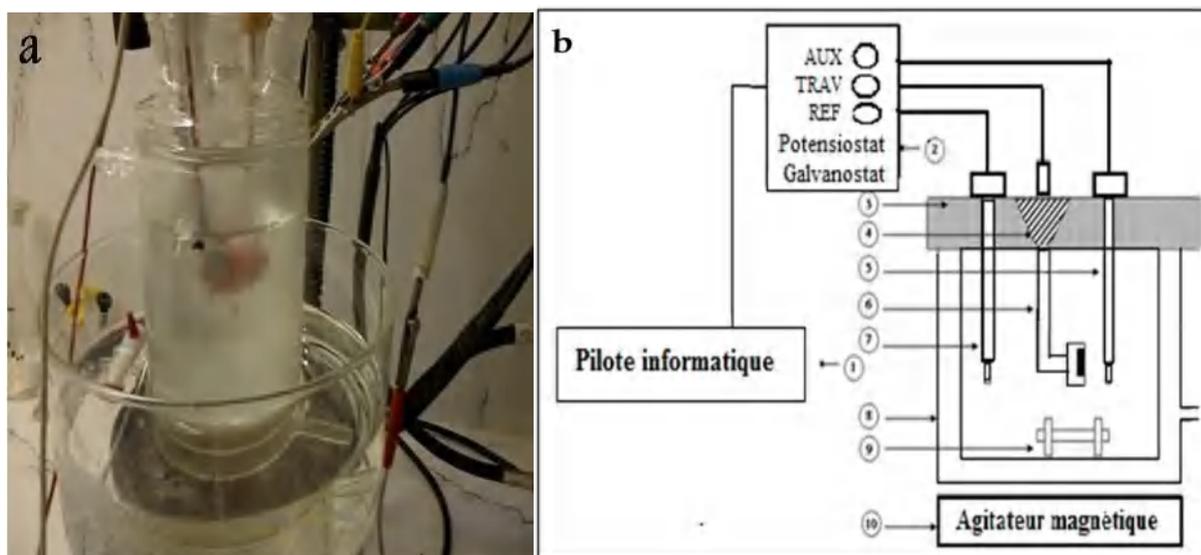


Figure II. 2 : (a) Dispositif expérimental et (b) schéma détaillé [17] du montage utilisé pour les essais de chronoampérométrie et d'impédancemétrie.

- 1-pilote informatisé munie d'un logiciel,
- 2-potentiostat-galvanostat (GAMRY),
- 3-couvercle porte-électrode,
- 4-bouchon porte-échantillon,
- 5-électrode de platine,
- 6-électrode de travail: pastille en acier XC10 (surface 1cm²) noyée dans une résine chimiquement inerte,
- 7-électrode de référence au calomel saturée (ECS),
- 8-cellule thermostatée en verre de contenance 500 ml
- 9-barreau aimanté,
- 10-agitateur magnétique.

II. 1. 7. 2 . Mesures électrochimiques (Chronoampérométrie et Impédancemétrie)

La caractérisation électrochimique par chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée avec le même montage expérimental et les mêmes conditions (Figure II. 2). Le potentiel de polarisation est de (-1V/ECS) et la température est fixée soit à 20 °C ou à 40°C. Dans le cas des mesures des impédances, le balayage en fréquence a été réalisé entre 100 kHz et 100 mHz et une amplitude de perturbation de 10 mV (10 points/décade).

L'étude de l'efficacité d'inhibition d'entartrage par l'impédancemétrie a été caractérisée par les valeurs de résistance de transfert de charge (R_{ct}) qui ont été obtenues après polarisation de l'électrode du travail pendant 50 min des essais d'entartrage accélérés.

Une résistance de transfert de charge (R_{ct}) plus élevée indique que le tartre formé est plus compact et que la surface de l'électrode en acier inoxydable est plus recouverte par les cristaux du tartre.

Le pourcentage d'inhibition $E(\%)$ du tartre peut être déterminé à partir de l'équation suivante (Eq II. 2) [18]:

$$E(\%) = \frac{R_{ct(0)} - R_{ct(i)}}{R_{ct(0)}} \times 100 \quad (\text{II. 2})$$

Les paramètres (R_{ct})₀ et (R_{ct})_i représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge après polarisation de la surface de l'électrode en absence (R_{ct})₀ et en présence (R_{ct})_i d'inhibiteur.

II. 1. 8. Analyses morphologiques des dépôts du tartre

L'étude morphologique des dépôts formés dans l'eau brute de Bounouara et traitée par les cinq inhibiteurs naturels a été effectuée par la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II. 1. 8. 1. Les analyses de diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de rayons X ont été étudiés en utilisant le diffractomètre Rigaku, modèle DMAX III/C avec acquisition automatique de données (APD Philips v3.5B), avec un rayonnement Cu α monochromatisé ($\lambda = 0,15406$ nm), fonctionnant à 40 mA et 30 kV. Conditions d'enregistrement : 2θ entre 10° et 90° , vitesse de balayage $1,2^\circ/\text{min}$.

II. 1. 8. 2. Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB)

Les photos du MEB sont obtenues au microscope électronique à balayage, système Hitachi S-(3400N) fonctionnant à 20 keV.

II. 2. Électro-dégradation des inhibiteurs naturels (Les essais d'oxydation anodique)

Malgré l'efficacité prouvée de ces inhibiteurs naturels, l'analyse de la matière organique après l'utilisation des inhibiteurs a confirmé une augmentation significative des valeurs de la demande chimique en oxygène (DCO), du carbone organique totale (COT) et un changement de couleur marqué, notamment pour les concentrations correspondant à l'inhibition totale.

Ainsi, il est nécessaire d'éliminer ces inhibiteurs après avoir étudié leur efficacité surtout dans le cas de l'eau potable. Pour cela nous avons appliqué la méthode d'oxydation électrochimique (l'oxydation anodique), qui a également prouvé son efficacité dans l'élimination de la matière organique produite par ces inhibiteurs et la restauration de la couleur transparente de l'eau de Bounouara.

Les essais d'oxydation anodique ont été réalisés pour des concentrations correspondant à l'inhibition totale de chaque inhibiteur à 40°C .

II. 2. 1. Montage expérimentale des essais de l'oxydation anodique

Le montage expérimental comprend deux électrodes :

- **Anode** : Une électrode commerciale Si/BDD (Une électrode en diamant dopé au bore) achetée chez Neocoat, avec une surface immergée de 20 cm^2 .
- **Cathode** : on a utilisé une électrode en acier inoxydable avec une surface immergée de 10 cm^2 .
- **Générateur de courant** : notre source de courant est un générateur de type GW, Lab DC, modèle GPS3030D (0-30 V, 0-3 A).

II. 2. 2. Conditions du travail

Les essais d'oxydation anodique ont été menés en mode batch, dans une cellule en verre non divisée et cylindrique avec vitesse d'agitation de 400 rpm, en utilisant 250 ml de solution (eau de Bounouara + inhibiteur) dans des conditions standards. Les électrolyses ont été effectuées à un courant appliqué avec densité de (0.3 ,0.4 et 0.5 A/cm²), en utilisant un GW, Lab DC, modèle GPS3030D (0-30 V, 0-3 A) comme générateur. Les tests avaient des durées de 3 à 4 h. Dans tous les essais, des échantillons ont été prélevés chaque 1h, afin d'effectuer des déterminations analytiques et de suivre les expériences.

Tableau II. 4 : Concentration des inhibiteurs, courant appliqué et temps des essais d'oxydation anodique.

Inhibiteur naturel	Concentrations (ppm)	Courant appliqué (A)	Durée d'essai (h)
Les feuilles de fraise	40	0.3	3
Les feuilles des tomates	45	0.3	3
Les écorces de grenade	60	0.4	4
Les écorces des mandarines	85	0.5	4
Les feuilles des mandarines	95	0.5	3



Figure II. 3 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'oxydation anodique.

II. 2. 3. Paramètres mesurés et matériels utilisés

Les essais d'oxydation anodique ont été réalisés à température ambiante ($25\pm 2^\circ\text{C}$). Les tests de dégradation des inhibiteurs ont été suivis par la variation des paramètres suivants :

- le carbone totale (CT), le carbone organique total (COT) et le carbone inorganique (CI). Ces paramètres ont été mesurés dans un analyseur Shimatzu TOC-V CPH.
- la demande chimique en oxygène (DCO) qui a été effectuée en utilisant le reflux fermé et la méthode de titrimétrie [19].
- les spectres d'absorption UV-visible ont été réalisés pour suivre l'élimination de la couleur, avec des mesures effectuées entre 200 et 800 nm, en utilisant un spectrophotomètre Shimatzu UV-1800.

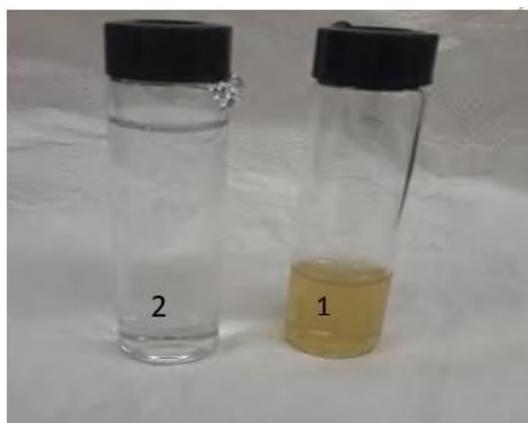


Figure II. 4 : L'eau de Bounouara traitée par l'un des bio inhibiteurs (85 ppm de l'extrait des EM) avant (1) et après (2) l'oxydation anodique.

II. 3. L'inhibition d'entartrage par électrodéposition de CaCO_3 et MgCO_3

Tous les inhibiteurs d'entartrage, chimiques ou naturels ont des effets néfastes sur la qualité de l'eau ainsi que la santé. Le traitement de l'eau de Bounouara par les bio inhibiteurs a donné une très importante efficacité mais on était obligé de réaliser une électro élimination de la matière organique restantes dans l'eau de Bounouara après traitement.

Dans le but de réduire la dureté de l'eau de Bounouara et éviter tout ajout à une eau destinée à la consommation, on a réalisé une électrodéposition des ions responsables de la dureté (calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+}) sous forme de carbonate de calcium CaCO_3 et carbonate de magnésium MgCO_3 sur une électrode en acier inoxydable (Figure II. 3).

Selon Edvardsen et al (2020) [20], deux mécanismes moléculaires ont été proposés pour l'électrodéposition de carbonate de calcium par [21]:

1- le potentiel dépasse la réduction de l'oxygène dissous et atteint l'électrolyse des molécules d'eau.

Dans le cas de l'électrolyse de l'eau, deux réactions ont lieu. La réaction (R II. 3) se manifeste à l'anode et la réaction (R II. 4) à la cathode .

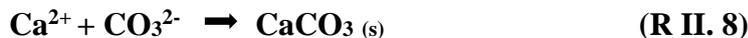
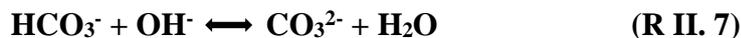


2- si le potentiel n'est pas assez suffisant et inférieur au potentiel de l'électrolyse de l'eau, une réduction de l'oxygène dissous dans l'eau peut avoir lieu à la cathode, comme décrit dans les réactions (R II. 5) et (R II. 6).



Tous ces processus modifient le pH local à proximité des électrodes. Le pH proche de l'anode devient acide, tandis que près de la cathode, il devient alcalin [22,23]. Les variations de pH à proximité des électrodes provoquent la déposition de carbonate de calcium.

La solubilité du carbonate de calcium dépend du pH [24]. La production d'ions hydroxydes à proximité de la cathode entraîne une augmentation de la concentration d'ions carbonates (CO_3^{2-}) qui favorise la précipitation du carbonate de calcium (CaCO_3) selon les Eqs (R II. 7) et (R II. 8).



Lorsque les ions calcium de la solution se précipitent sous forme de carbonate de calcium sur la cathode, la concentration de calcium dans la solution diminue. Par conséquent, les autres surfaces en contact avec la solution sont protégées contre l'entartrage, tandis que la cathode agit comme un matériau sacrificiel [15,25].

Les essais d'électrodéposition ont été effectués avec des solutions modèles d'eau dure, simulant l'eau de Bounouara. L'influence du matériau de l'anode (BDD ou Ti/Pt/PbO₂), la surface active de la cathode, la vitesse d'agitation et l'intensité du courant sur l'élimination du carbone inorganique (CI), du Ca^{2+} et du Mg^{2+} a été étudié.

II. 3. 1. Produits utilisés et solutions préparées

Pour réaliser les essais d'électrodéposition des ions de la dureté (Ca^{2+} , Mg^{2+}) sous forme de carbonate de calcium et de magnésium, des solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau ultrapure, obtenue avec le système Milli-Q, en utilisant de l'hydrogénocarbonate de sodium (numéro CAS 144-55-8), du chlorure de magnésium hexahydraté (numéro CAS 7791-18-6) et du chlorure de calcium (numéro CAS 10035-04-8). La concentration en HCO_3^- , Mg^{2+} et Ca^{2+} des différentes solutions est présentée dans le Tableau (II. 5). Solution S destinée à simuler l'eau de Bounouara. Les solutions de A à E ont été utilisées pour comprendre l'effet du

rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ sur l'élimination par électrodéposition des carbonates de calcium et carbonate de magnésium.

Tableau II. 5. Composition des solutions aqueuses utilisées dans les expériences, avec des fractions molaires pour $\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} = 1$.

Paramètres		Solution					
		S	A	B	C	D	E
$[\text{HCO}_3^-]$		350	200	200	200	200	200
$[\text{Mg}^{2+}]$	/mg L ⁻¹	40	200	150	100	50	0
$[\text{Ca}^{2+}]$		170	0	50	100	150	200
HCO_3^-		0.49	0.28	0.30	0.33	0.36	0.40
Mg^{2+}	Fraction molaire	0.14	0.72	0.58	0.42	0.23	0
Ca^{2+}		0.37	0	0.12	0.25	0.41	0.60

II. 3. 2. Matériels et conditions de travail

Les essais d'électrodéposition ont été effectués en mode batch, en utilisant deux cellules en verre différentes, non divisées et cylindriques, avec un volume de travail de 500 mL. Au cours de chaque essai, on a fixé l'agitation de la solution à 300, 500 ou 1000 rpm, à température ambiante, afin d'augmenter le transport massique entre les espèces (réactifs et produits) et les électrodes.

Une alimentation CC de type GW, Lab DC, modèle GPS-3030D (0-30 V, 0-3 A) a été utilisée, pour atteindre les intensités du courant de 0,025 à 0,5 A. Les expériences ont été réalisées pendant une durée de 4h. Les échantillons ont été collectés chaque 60 min pour les tests de 4h.

II. 3. 3. Electrodes

Une électrode commerciale Si/BDD (BDD), avec une surface immergée de 20 cm², et un Ti/Pt/PbO₂ (désormais appelé PbO₂), avec une surface de 10 cm², préparé en laboratoire [26,27], ont été utilisées comme anodes. L'anode était centrée dans la cellule et parallèle à une cathode en acier inoxydable avec des surfaces immergées de 10 et 20 cm², car l'un des objectifs est également d'étudier l'influence de la surface cathodique (le même dispositif expérimental utilisé pour les essais d'électrodégradation (Figure II.3)) .

II. 3. 4. Paramètres mesurés

Les échantillons collectés (10 mL) ont été utilisés pour les déterminations du calcium, du magnésium, du carbone inorganique, du pH et de la conductivité.

Le carbone inorganique a été mesuré dans un analyseur Shimadzu TOC-V CPH. Les concentrations en ions calcium et magnésium ont été suivies par chromatographie ionique (HPLC), en utilisant un système HPLC Shimadzu 20A Prominence, équipé d'un détecteur de conductivité CDD 10Avp. La colonne était une IC YK-A Shodex (4,6 mm ID x 100 mm) et la température de la colonne était de 40°C. La phase mobile était constituée d'une solution aqueuse d'acide tartrique 5,0 mM, d'acide dipicolinique 1 mM et d'acide borique 24 mM, à un débit de 1 mL min⁻¹. Le volume d'injection était de 20 µL. Tous les produits chimiques utilisés étaient de qualité HPLC, fournis par Sigma-Aldrich, et les solutions ont été préparées avec de l'eau ultrapure obtenue à partir d'un système Milli-Q.

Le pH a été mesuré avec un pH-mètre HANNA (HI 931400) et la conductivité a été mesurée à l'aide d'un conductimètre Mettler Toledo (Seven Easy S30K).

II. 3. 5. Essais d'entartrage accéléré

Afin d'évaluer l'efficacité de la méthode d'électrodéposition, on a réalisé des essais d'entartrage accéléré sur les solutions initiaux (avant les essais d'électrodéposition) et finaux (après les essais d'électrodéposition). Les essais chronoampérométriques ont été réalisés à l'aide d'une cellule électrochimique thermostatée à double parois et à couvercle à trois électrodes, d'un volume de 500 ml, ayant Ag/AgCl comme électrode de référence. Un fil de platine était utilisé comme électrode auxiliaire et l'électrode de travail était en acier inoxydable en XC10 avec 1 cm² de surface active, noyée dans une résine inerte. Un potentiel de -0,96 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl a été appliqué pendant 60 minutes, en utilisant un équipement Potentiostat-Galvanostat Autolab B.V avec le logiciel NOVA 1.10 (2013) (Référence 3526 KM Utrecht). Les tests d'entartrage accéléré ont été réalisés avec 400 ml des solutions, sous agitation continue de 500 rpm.



Figure II. 5: Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'entartrage accéléré.

II. 3. 6. Analyses morphologiques des dépôts formés

Les solides déposés sur la cathode pendant les essais d'électrodéposition ont été analysés par la diffraction des rayons X, dans un diffractomètre Rigaku, modèle DMAX III/C, avec acquisition automatique des données (APD Philips v3.5B), équipé d'un rayonnement Cu $k\alpha$ monochromatisé ($\lambda = 0,15406$ nm), fonctionnant à 30 mA et 40 kV. La caractérisation par spectroscopie à dispersion d'énergie (SDE) a été réalisée dans un système Hitachi (S-2700)/Oxford (60-74), fonctionnant à 20 keV.

Références

- [1] Bendaoud-Boulahlib, Y.; Ghizellaoui, S. Study of Inhibiting Effect of Orange peel on Hard Growth Water. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2017, 8 (3), 1076-1081.
- [2] 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.
- [3] OMS, Directives de qualité de l'eau de boisson, 2000.
- [4] Standard method for water and waste water analysis .21st édition ; Washington, 2005.
- [5] Rodier, J.; Legube, B.; Merlet, N et all. L'analyse de l'eau. 9^e édition, Dunod, Paris, 2009, Dunod Paris, 1959, pour la 1^{re} édition.
- [6] Benedetto, M.Di. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds), 1997.
- [7] Nalco. Manuel de l'eau, 1983.
- [8] Rejesk, F. Analyse des eaux ; aspects réglementaires et techniques, 2005 ; centre régional de documentaires techniques pédagogique d'aquitaine.
- [9] Rakitin, A.R.; Kichigin.; V.I. Electrochemical study of calcium carbonate deposition on iron. Effect of the anion. *Electrochimica Acta*, 2009, 54 ,2647–2654.
- [10] Ledion, J.; Leroy, P.; Labbe, J.P. Détermination du pouvoir incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. *T.S.M. L'eau*, Juillet-Août, 1985, 323-328.
- [11] Gabrielli, C.; Keddou, M.; Maurin, G.; Perrot, H .; Rosset, R.; Zidoune, M. Estimation of the deposition rate of thermal calcareous scaling by the electrochemical impedance technique. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, 412, 189-193.
- [12] 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*. 2004, 166, 315 - 327.
- [13] Menzri, R.; Ghizellaoui, S.; Tlili, M. Calcium carbonate inhibition by green inhibitors: Thiamine and Pyridoxine. *Desalination*, , 2017, 404, 147–154.
- [14] Rosset, R.; Sok, P.; Poindessous, G.; Amor, M.B.; Walha, K. Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du Sud tunisien par impédancemétrie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Séries IIC. Chemistry*, 1998 1, 751–759.

- [15] Gabrielli, C.; Maurin, G.; Poindessous, G.; Rosset, R. Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 200 (1), 236–250.
- [16] Belarbi, Z.; Gamby, J.; Makhoulfi, L.; Sotta, B.; Tribollet, B. Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea*. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 386, 208–214.
- [17] Boulahlib-Bendaoud, Y.; Ghizellaoui, S.; Tlili, M. Inhibition of CaCO_3 scale formation in ground waters using mineral phosphates. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 38, 271–277.
- [18] Abdel-Gaber, A.M.; Abd-El-Nabey, B.A.; Khamis, E.; Abd-El-Khalek, D.E. Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO_3 calcareous deposits. *Desalination*, 2008, 230, 314–328.
- [19] Eaton, A.; Clesceri, L.; Rice, E.; Greenberg, A.; Franson, M.A. *Standard Methods for Examination of Water and Waste water*; Twenty-first ed; American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
- [20] Edvardsen, L.; Gawel, K.; Wenner, S.; Gawel, B.; Torsæter, M. Electrochemical enhancement and inhibition of calcium carbonate deposition; *J. Environ. Chem. Eng*, 2020, 8, 104239.
- [21] Karoui, H et al., Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: role of experimental conditions on CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formation, *Desalination*, 2013, 311, 234–240.
- [22] James, H.; Dickerson, A.R.B. *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*; Springer Science & Business Media, 2011.
- [23] Deslouis, C.; Frateur, I.; Maurin, G.; Tribollet, B. Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell. *J. Appl. Electrochem*, 1997, 27, 4, 482–492.
- [24] Hart, P.; Colson, G.; Burris, J. Application of carbon dioxide to reduce water side lime scale in heat exchanges; *J. Sci. Technol. For. Prod. Process*, 2012, 1, 67–70.
- [25] Dirany, A.; Drogui, P.; El Khakani, M.A. Clean electrochemical deposition of calcium carbonate to prevent scale formation in cooling water systems. *Environmental Chemistry Letters*. 2016, 14, 507–514.
- [26] Andrade, L.S.; Rutuolo, L.A.M.; Rocha-Filho, R.C.; Bocchi, N.; Biaggio, S.; Iniesta, J.; García-García, V. Montiel, V. On the performance of Fe and Fe,F doped Ti–Pt/PbO₂

electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater; *Chemosphere*, 2000, 66, 2035–2043.

[27] Ciríaco, L.; Anjo, C.; Correia, J., Pacheco, M.J.; Lopes, A. Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochimica. Acta*, 54, 2009, 1464–1472.

Chapitre III

Résultats et discussion

III. 1. Inhibition d'entartrage dans l'eau de Bounouara par des inhibiteurs naturels

III. 1. 1. Evaluation de la qualité de l'eau de Bounouara

Dans le but d'étudier la composition chimique de l'eau de Bounouara et d'avoir une idée générale sur la dureté de cette eau, des analyses physico-chimiques ont été effectuées sur l'eau brute de Bounouara. Les résultats des analyses physico-chimiques de l'eau de Bounouara sont mentionnés dans le Tableau (III. 1).

Tableau III. 1 : Analyses physico - chimiques de l'eau brute de Bounouara.

Paramètres	L'eau de Bounouara	Les normes OMS
Température	19 - 20 °C	25 °C
pH	7,25 – 7.30	6,5-8,5
Conductivité	1490 - 1500 $\mu\text{S/cm}$	2800 $\mu\text{S/cm}$
O ₂ dissous	7,83 – 8,12 mg/L	/
Turbidité	0.53 UTN	5 UTN
Dureté totale	580 - 600 mg/L de CaCO ₃	500 mg/L de CaCO ₃
Calcium	460 mg/L de CaCO ₃	250 mg/L de CaCO ₃
Magnesium	40 mg/L	50 mg/L
HCO ₃ ⁻	290 mg/L	200 mg/L
Sulfates	200 mg/L	400 mg/L
Chlorures	149 mg/L	250 mg/L
Nitrites	00 mg/L	0.1 mg/L
Nitrates	71,6 mg/L	50 mg/L
Fluore	0,379 mg/L	1.5 mg/L
Phosphates	0,055 mg/L	0.5 mg/L

D'après les résultats d'analyse physico-chimiques de l'eau de Bounouara :

- l'eau de Bounouara présente une température de l'ordre de 19-20°C. Cette faible valeur par rapport à la valeur guide donnée par l'OMS (25°C) peut être due aux basses températures de la saison hivernale (les analyses sont mesurées dans la période janvier-février). Ces valeurs inférieures n'ont pas d'incidence directe sur la santé de l'homme.
- le pH de l'eau de Bounouara varie entre 7,25 et 7,30 ces valeurs ont vérifiées la condition de l'OMS qui indique que l'eau potable doit avoir un pH compris entre 6,5 et 8,5.
- l'eau de Bounouara est fortement minéralisée avec une conductivité de 1500 $\mu\text{S/cm}$, ce qui permet d'apprécier la grande quantité de sels dissous dans l'eau de Bounouara.

- la concentration de l'oxygène dissous dans l'eau de Bounouara comprise entre 7.83 et 8.12 mg/L, l'oxygène dissous provient essentiellement de l'atmosphère. La saturation en oxygène dissous diminue lorsque la température et la pression augmentent.
- la mesure de la concentration des ions bicarbonates (HCO_3^-) dans les eaux de Bounouara, montre qu'elle contient 290 mg/L. Cette valeur supérieure aux normes OMS (200 mg/L) indique un comportement incrustant des eaux de Bounouara, car les ions bicarbonates peuvent se combiner avec les ions calcium et magnésium pour former des précipités de carbonate de calcium (CaCO_3) ou de magnésium (MgCO_3).
- l'eau de Bounouara contient des quantités très élevées de calcium de l'ordre de (460 mg/L de CaCO_3) sous forme de sel de bicarbonates en quantité majoritaire et sous forme de sel de sulfates ou chlorures d'une valeur minoritaire. La teneur en calcium généralement provient de l'attaque des roches calcaires par l'anhydride carbonique dissous (CO_2).
- la teneur en magnésium dans l'eau de Bounouara est de (40 mg/L) qui ne dépassent même pas les normes OMS (50 mg/L). Cette concentration en magnésium est relativement liée avec la nature géologique des terrains traversés.
- la concentration de la dureté totale dans l'eau de Bounouara (600 mg/L de CaCO_3) a fortement dépassé les normes OMS. Cette valeur élevée de la dureté était prévue des grandes quantités de calcium dans l'eau de Bounouara (460 mg/L de CaCO_3). Donc la dureté calcique peut être due aux terrains calcaires et surtout des terrains gypseux traversés.
- les teneurs en sulfates, chlorures ainsi que les fluores et phosphates et la valeur de la turbidité dans l'eau de Bounouara ne dépasse pas les normes OMS.
- l'eau de Bounouara est exempte de nitrites, mais elle contient une teneur très élevée en nitrate (71.6 mg/L). Celle-ci dépasse les normes OMS qui limitent la teneur en nitrates dans l'eau destinée à la consommation à 50 mg/L.

III .1. 2 Conclusion

L'eau de Bounouara est fortement minéralisée car elle est caractérisée par une conductivité élevée, cette conductivité due à des grandes quantités des ions bicarbonates, des ions calcium, des ions magnésium et des chlorures. Les teneurs élevées de ces paramètres conduisent à un comportement incrustant des eaux de Bounouara ce qui est confirmé par la forte concentration en dureté totale (580 mg/L de CaCO_3).

III. 1. 3. Evaluation électrochimique du pouvoir entartrant de l'eau brute de Bounouara :

III. 1. 3. 1. Essais chronoampérométriques de l'eau brute de Bounouara :

Afin d'évaluer le pouvoir entartrant de l'eau brute de Bounouara à la température de la source (20°C) et à une température plus élevée (40°C), des tests électrochimiques d'entartrage accéléré à un potentiel imposé à -1V/ECS, à des températures de 20°C et 40°C ont été opérées sur l'eau brute de Bounouara.

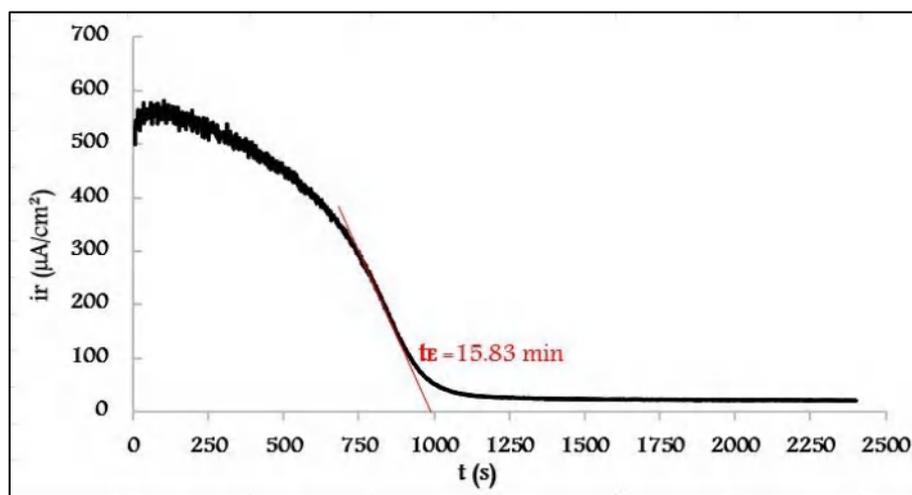


Figure III. 1 : Courbe chronoampérométrique de l'eau brute de Bounouara à 20°C.

La courbe d'essai d'entartrage accéléré de l'eau brute de Bounouara à la température de la source (20°C) (Figure III.1), elle représente la densité de courant résultante en fonction du temps lors de la déposition du tartre sur l'électrode d'acier inoxydable (électrode du travail). La courbe montre que le courant initial est de $507.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, une décroissance rapide du courant est observée à partir de la deuxième minute en raison de la formation d'une couche du tartre isolante sur la surface de l'électrode de travail. Après un temps correspondant à 15,83 min, la densité du courant atteint une valeur stable de $21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, indiquant que toute la surface de l'électrode de travail est recouverte par les cristaux du tartre. Par conséquent, on peut déterminer le temps d'entartrage de l'eau brute de Bounouara qui est de 15.83 min et le courant résiduel qui est de $21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

L'étude chronoampérométrique nous permet de caractériser le pouvoir entartrant d'une eau par l'indice d'entartrage (I_E). Ce paramètre est déterminé à partir du temps d'entartrage. Ledion et al l'ont défini par l'équation (III. 1) [1] :

$$I_E (\text{min}^{-1}) = 1000 / t_E (\text{min}) \quad (\text{III. 1})$$

Tableau III. 2 : Classification de l'eau par l'indice d'entartrage.

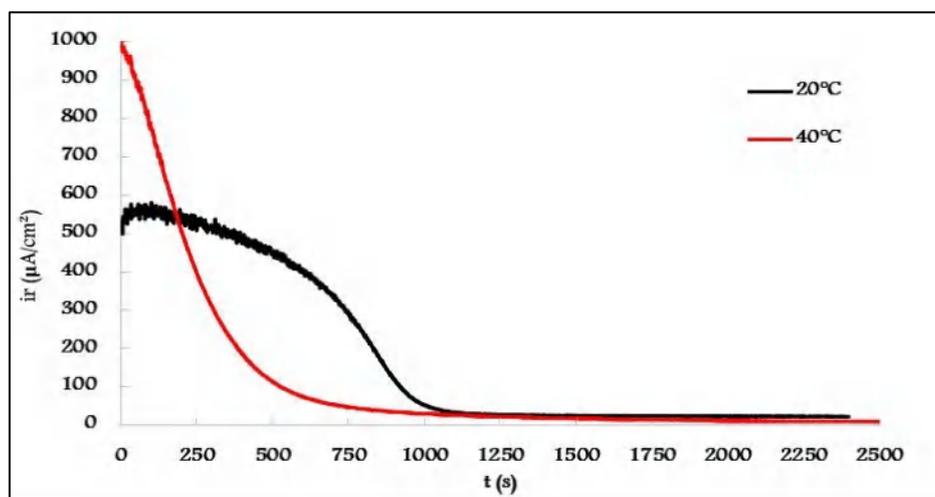
Indice (min^{-1})	Classification de l'eau
$0.5 < I_E < 5$	Eau peu entartrante
$5 < I_E < 15$	Eau moyennement entartrante
$15 < I_E < 100$	Eau très entartrante
$100 < I_E < 1000$	Eau extrêmement entartrante

A partir de la pente de la partie linéaire de la courbe chronoampérométrique (Figure III.1), le temps d'entartrage de l'eau brute de Bounouara (t_E) est de 15,83 min. En appliquant l'équation (III.1), l'indice d'entartrage sera $63,17 \text{ min}^{-1}$. D'après le Tableau (III. 2), l'eau de Bounouara est classée comme une eau très entartrante, ce qui confirme les résultats des analyses physico-chimiques.

III. 1. 3. 2. Effet de la température sur le pouvoir entartrant de l'eau de Bounouara:

Pour étudier l'effet de la température sur le pouvoir entartrant de l'eau brute de Bounouara, des tests chronoampérométriques à deux températures différentes (20°C et 40°C) ont été effectués.

La Figure (III. 2) représente les courbes des tests d'entartrage accéléré de l'eau de Bounouara à 20°C et 40°C . Les courbes d'entartrage accéléré montrent que la température favorise la déposition du tartre, car le taux d'entartrage augmente lorsque la température augmente de 20 à 40°C et par conséquent le temps d'entartrage diminue de 15,83 min à environ 7 min. Le courant résiduel est plus faible et la valeur du courant initiale est plus élevée (Tableau III. 3).

**Figure III. 2 :** Courbes Chronoampérométriques de l'eau brute de Bounouara à 20°C et 40°C .

L'explication de ce fait est décrite dans la littérature, Kunjapur et al (1987) ont montré que l'augmentation de la température accélère la réaction de réduction de l'oxygène dissous (R III. 1) [2].



Cette dernière implique l'accélération de la formation du carbonate de calcium sur la surface de l'électrode (R III. 2) et l'eau devient plus entartrante.



Ketrane et al [3] ont expliqué l'effet de la température par le produit de la solubilité (Ks) de CaCO_3 , où il a montré que la valeur de ce dernier diminue lorsque la température augmente, et l'augmentation du courant initiale 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 [3].

Donc les températures élevées augmentent la vitesse d'entartrage qui entraîne la formation du dépôt compact et adhérent et le temps d'entartrage devient plus court.

D'après la classification de Ledion et al (1985) [1], l'eau de Bounouara devient extrêmement dure à 40°C car l'indice d'entartrage est de $I_E = 133 \text{ min}^{-1}$ ($100 < I_E = 133 < 1000$).

Tableau III. 3 : Courant initiale, courant résiduel, temps d'entartrage et l'indice d'entartrage des courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara à deux températures différentes.

Température	i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_r ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	t_E (min)	I_E (min^{-1})
20°C	520	21	15.83	63.2
40°C	980	6.51	7.5	133

III. 1. 3. 3. Essais d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara à 20°C et à 40°C (diagrammes de Nyquist) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sous forme des diagrammes de Nyquist a été réalisée sur l'eau brute de Bounouara afin d'étudier le caractère adhérent des dépôts formés d'une part [4], et pour estimer le taux de recouvrement de la surface de l'électrode par les particules du dépôt d'une autre part [5].

Les diagrammes d'impédance représentent la variation des résistances imaginaires (Z_i) par rapport aux résistances réelles (Z_r). 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

dépend de l'adhérence du dépôt formé sur la surface de l'électrode (plus le dépôt est adhérent et isolant, les valeurs de R_{tc} sont élevées).

Donc, $Z_r = R_\Omega + R_{tc}/2$; quand $Z_i = 0$, R_Ω est la résistance de la solution [6].

Dans notre étude, les diagrammes d'impédance électrochimique ont été enregistrés avec les mêmes conditions opératoires de chronoampérométrie (potentiel d'entartrage de $-1V$ /ECS, et à 20°C et 40°) après 50 min de polarisation par la chronoampérométrie (un temps beaucoup supérieur au temps d'entartrage de l'eau de Bounouara) pour assurer la formation provoquée du tartre sur la surface de l'électrode en acier inoxydable. Les mesures ont été effectuées dans une gamme de hautes fréquences de (100 kHz -100 mHz).

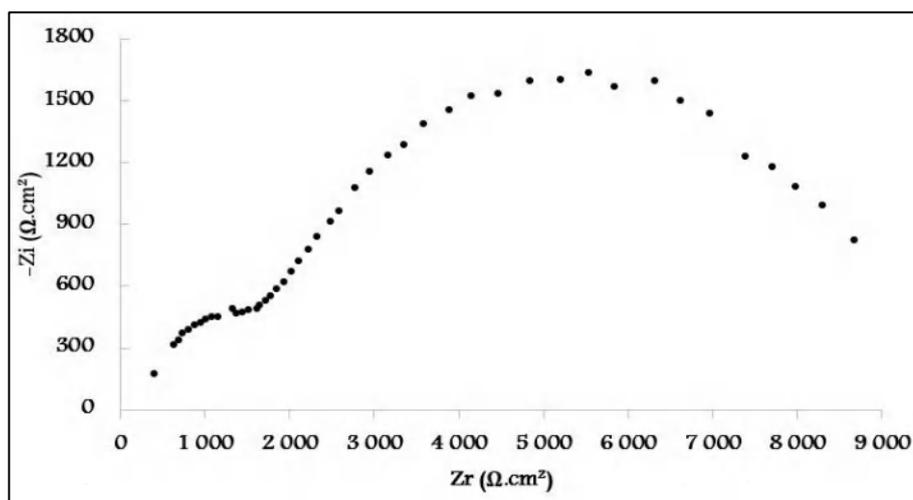


Figure III. 3. Diagramme d'impédance de l'eau brute de Bounouara à 20°C .

Les impédances de l'eau de Bounouara enregistrées à deux températures (20°C et 40°C) sont montrées dans la Figure (III. 4).

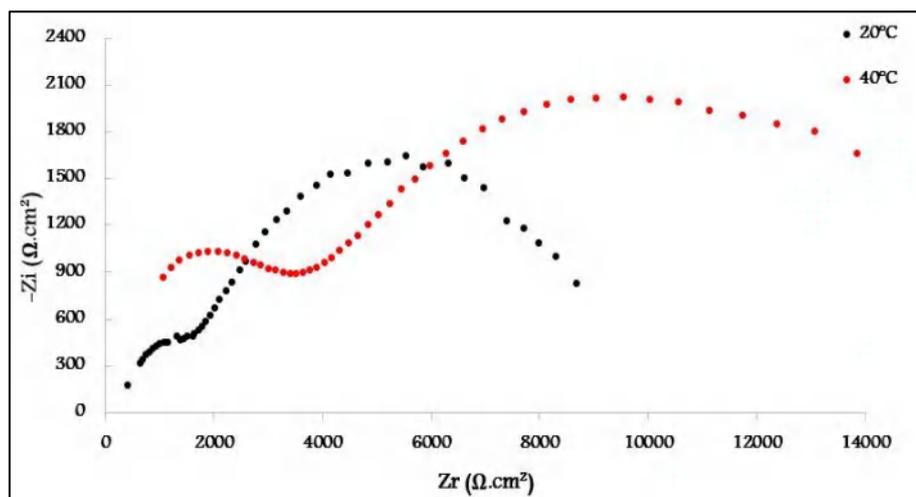


Figure III. 4. Diagrammes des impédances de l'eau brute de Bounouara à 20°C et 40°C .

Les courbes des Figures (III. 3, III. 4) montrent que les diagrammes d'impédances de l'eau brute de Bounouara sont constitués de deux boucles capacitives avec des résistances réelles allant de 398 à 2000 Ω/cm^2 et de 2000 à 8980 Ω/cm^2 à la température de la source 20°C, de 1050 à 4000 Ω/cm^2 et de 4000 à 13850 Ω/cm^2 à une température de 40°C. D'après Gabrielli et al (1997) [7], la présence de ce modèle des courbes (deux demi-boucles) indique la présence des cristaux de calcite (la forme allotropique la plus compacte et adhérente du carbonate de calcium) à la surface de l'électrode. Cette forme constitue une barrière efficace contre le transfert de masse et empêche le passage du courant résiduel en fin d'électrolyse [4]. Ce qui est confirmé par la faible valeur du courant résiduel obtenu sur la courbe chronoampérométrique de l'eau brute de Bounouara (Figure III. 1).

D'après ces résultats on peut donc confirmer que la surface de l'électrode de travail est totalement recouverte par un dépôt du tartre compacte et adhérent formé par l'eau brute de Bounouara, car les valeurs de la résistance de transfert de charge sont très élevées. L'effet de la température est remarqué sur les diagrammes d'impédancemétrie, où la valeur R_{tc} à 40°C est extrêmement plus élevée par rapport à celle obtenue à 20°C (Figure III. 4).

Le Tableau (III. 4) contient des valeurs des résistances de transfert de charge obtenues des courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara brute à deux températures 20°C et 40°C.

Tableau III. 4. Résistances de transfert de charge obtenues des courbes d'impédancemétrie de l'eau brute de Bounouara à 20°C et 40°C.

Température	R_{tc} ($\Omega.\text{cm}^2$)
20°C	8980
40°C	13850

III. 1. 4. Caractérisation électrochimique de l'effet des inhibiteurs naturels :

III. 1. 4. 1. Essais chronoampérométriques de l'eau traitée de Bounouara :

Afin d'étudier l'effet antitartre des extraits aqueux des déchets des produits naturels dans l'inhibition du tartre dans l'eau de Bounouara, de nombreux essais chronoampérométriques ont été opérés à des températures de 20°C et 40°C en présence de différentes concentrations des extraits aqueux des bioinhibiteurs (des feuilles de fraise, des feuilles de tomate, des écorces de grenade, des écorces de mandarine et des feuilles de mandarine).

L'effet antitartre des bioinhibiteurs peut être également caractérisé par l'indice d'efficacité (I_{eff}) qui est défini par l'équation (III. 2) [8]:

$$I_{\text{eff}}(\%) = 200 \times \frac{t_E(\text{eau traitée}) - t_E(\text{eau brute})}{t_E(\text{eau traitée}) + t_E(\text{eau brute})} \quad (\text{III. 2})$$

III. 1. 4. 1. 1. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des feuilles de fraise :

Les courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à deux températures 20°C et 40°C (Figures III. 5 et III. 8) montrent que le temps d'entartrage et le courant résiduel augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'extrait des feuilles de fraise, où on peut noter que 1 ppm d'extrait des feuilles de fraise était suffisante pour changer l'allure de la courbe de l'eau brute de Bounouara à 20°C (Figure III. 5). Le temps d'entartrage croît de 15.83 min à 24 min avec une efficacité d'inhibition de 31%. Le courant résiduel passe de 21 à 22,46 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ avec la même concentration.

Le temps d'entartrage et le courant résiduel ne cessent d'augmenter avec l'augmentation de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de fraise et par conséquent, l'eau de Bounouara devient de plus en plus douce. A une concentration de 15 ppm d'extrait aqueux des feuilles de fraise, le courant résiduel se stabilise, le temps d'entartrage tend vers l'infinie (Figure III. 6) et l'indice d'entartrage devient zéro. Les courbes chronoampérométriques obtenues à des concentrations égales ou supérieures à 15 ppm d'extrait aqueux des feuilles de fraise confirment l'inhibition totale de l'entartrage à la surface de l'électrode (Figure III. 6).

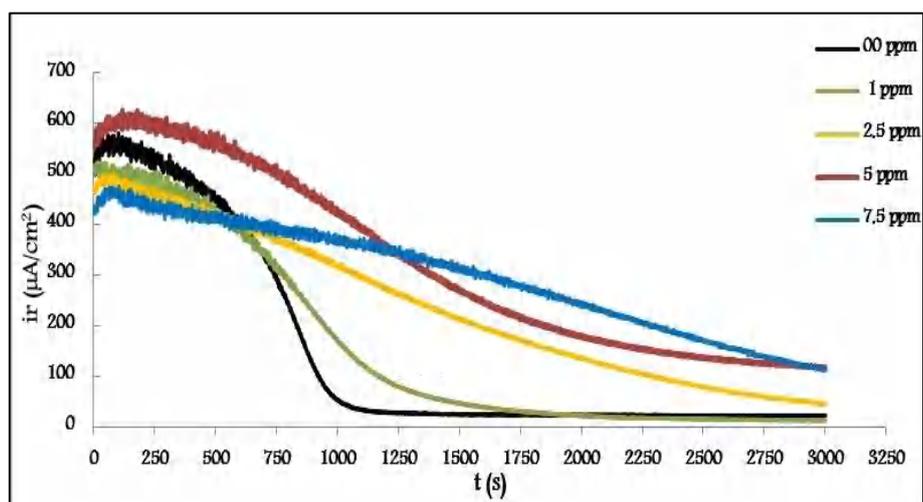


Figure III. 5 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 20°C.

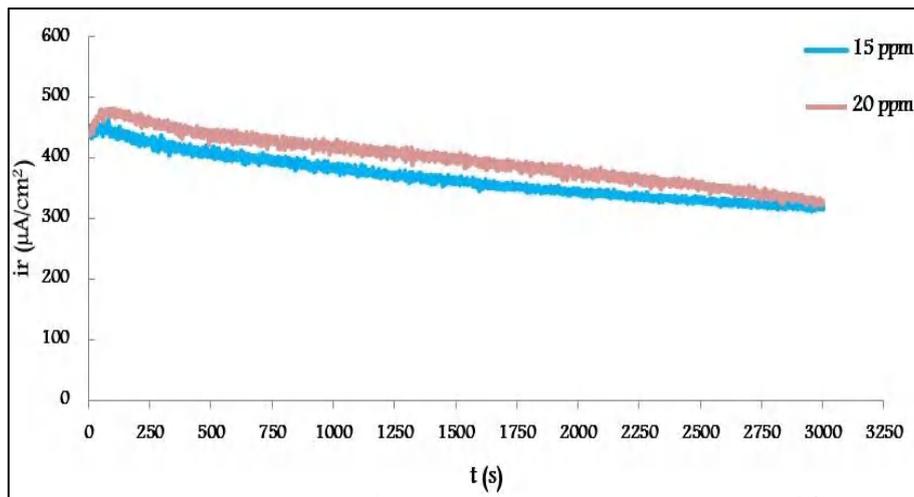


Figure III. 6 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par 15 ppm et 20 ppm de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 20°C.

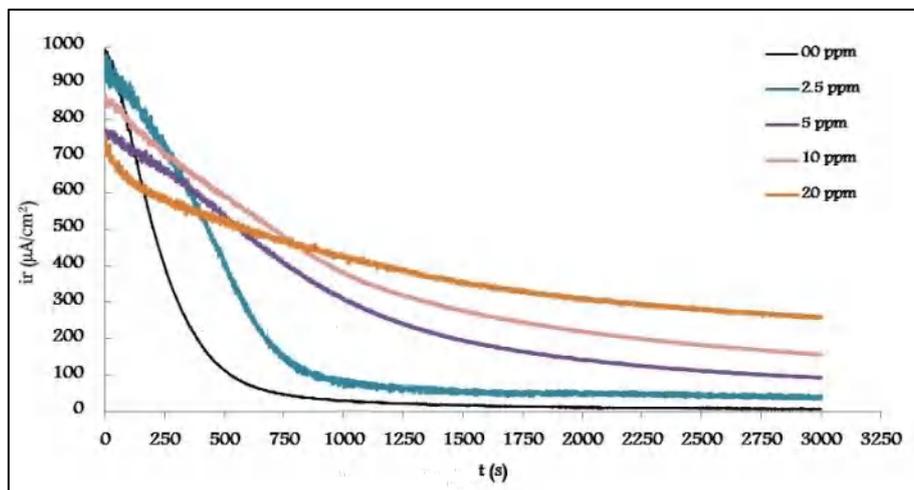


Figure III. 7 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 40°C.

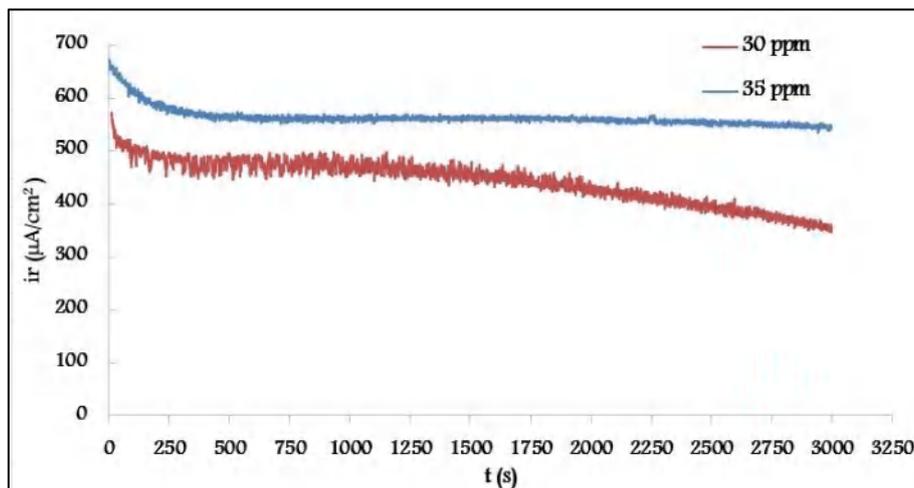


Figure III. 8 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par 30 ppm et 35 ppm de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 40°C.

D'après les Figures (III. 7, III. 8), l'extrait aqueux des feuilles de fraise est également très efficace pour adoucir l'eau dure de Bounouara à haute température de 40°C. Cet effet est confirmé par l'augmentation du courant résiduel et du temps d'entartrage en fonction de la concentration de l'extrait des feuilles. Cependant, l'extrait réagit avec des concentrations plus élevées par rapport à celles utilisées à 20°C et l'inhibition totale d'entartrage a été obtenue à une concentration égale ou supérieure à 30 ppm.

L'effet de la température a été déjà expliqué, puisque l'eau de Bounouara devient plus entartrante à une température de 40°C, ce qui nécessite d'ajouter des concentrations plus élevées pour atteindre l'inhibition totale à cette température.

Le courant résiduel, le temps d'entartrage, l'indice d'entartrage et l'indice d'efficacité obtenus des courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 20°C et à 40°C sont représentés dans les Tableaux (III. 5, III. 6).

Tableau III. 5 : Variation du courant résiduel (i_r), temps d'entartrage (t_E), indice d'entartrage (I_E) et indice d'efficacité (I_{eff}) en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 20°C.

Concentration (ppm)	i_r ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	t_E (min)	I_E (min^{-1})	I_{eff} (%)
00	21.81	15.83	63.17	/
1	22.46	25.66	46.16	31
2,5	44.83	40.5	24.69	87
5	117	45	22	95
7,5	111.9	50	20	104
15	360	∞	00	/
20	380	∞	00	/

Tableau III. 6 : Variation du courant résiduel (i_r), temps d'entartrage (t_E), indice d'entartrage (I_E) et indice d'efficacité (I_{eff}) en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 40°C.

Concentration (ppm)	i_r ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	t_E (min)	I_E (min^{-1})	I_{eff} (%)
00	6.51	7.5	133	/
2.5	43.18	14	71.43	56.53
5	93.18	25.7	40	106.6
10	155.6	31.16	32.25	119.67
20	262.3	35	28	126.87
30	353	∞	00	/
35	545	∞	00	/

III. 1. 4. 1. 2. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des feuilles de tomate :

L'étude chronoampérométrique de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de tomate a prouvé que cet inhibiteur a un effet important que celui d'extrait des feuilles de fraise (Figures III. 9-III. 12).

A une température de 20°C, l'effet inhibiteur d'extrait des feuilles de tomate commence à un ajout de 2.5 ppm, le temps d'entartrage augmente à une valeur de 23.3 min et l'indice d'entartrage diminue à une valeur de 42 min^{-1} . En présence de 10 ppm d'extrait des feuilles de tomate, le temps d'entartrage devient 50 min et le courant résiduel atteint une valeur très importante (145 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) par rapport au courant résiduel de l'eau brute de Bounouara (21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) (Tableau III. 7). L'ajout d'une concentration égale ou supérieure à 20 ppm d'extrait des feuilles de tomate empêche totalement l'adhérence du dépôt à la surface de l'électrode (Figure III. 10), car le temps d'entartrage tend à l'infini et le courant résiduel reste presque à une valeur constante en fonction du temps (395 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

L'effet de l'extrait des feuilles de tomate à 40°C apparaît à partir d'une concentration égale à 5 ppm, où le temps d'entartrage croît de 7.5 min à 13 min et l'indice d'entartrage diminue de 130 min^{-1} jusqu'à 76 min^{-1} (Tableau III .8). L'inhibition devient totale à partir de 35 ppm d'extrait aqueux des feuilles de tomate.

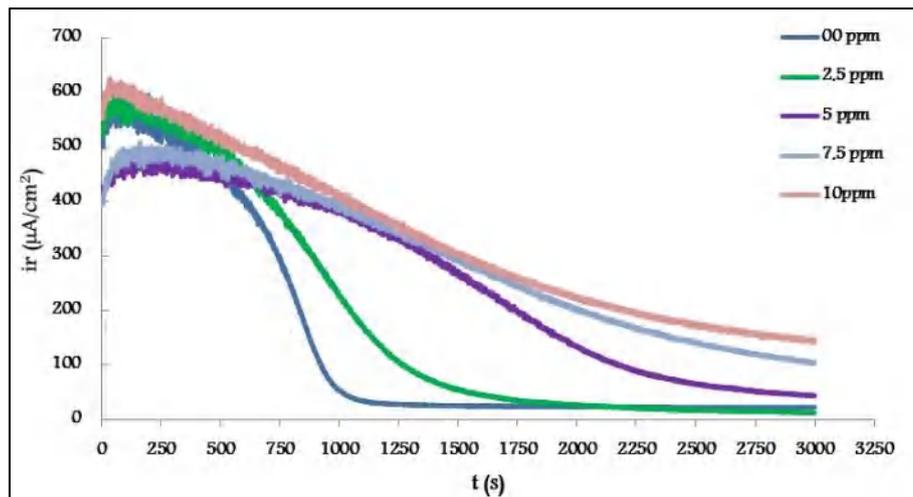


Figure III. 9 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 20°C.

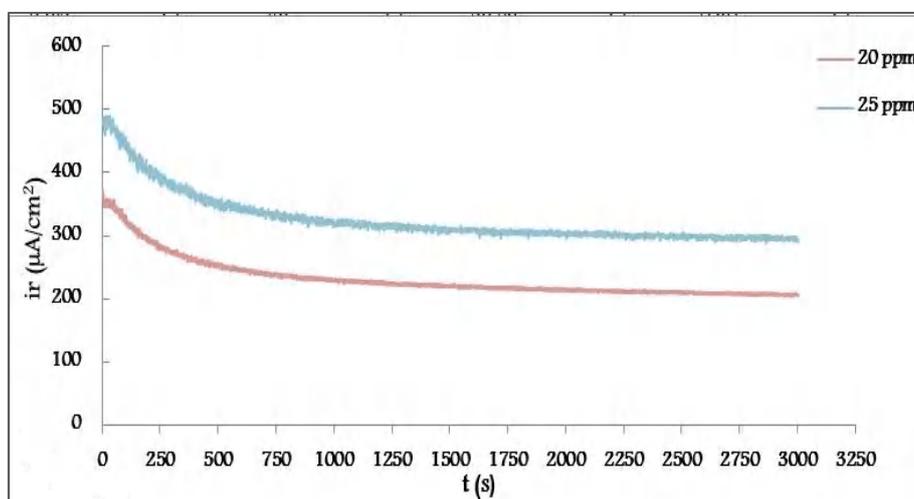


Figure III. 10 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par 20 ppm et 25 ppm de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 20°C.

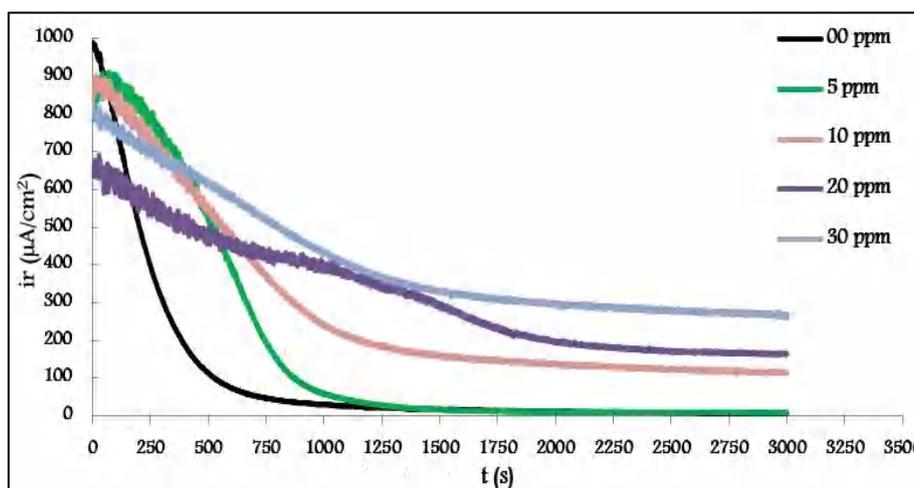


Figure III. 11 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 40°C.

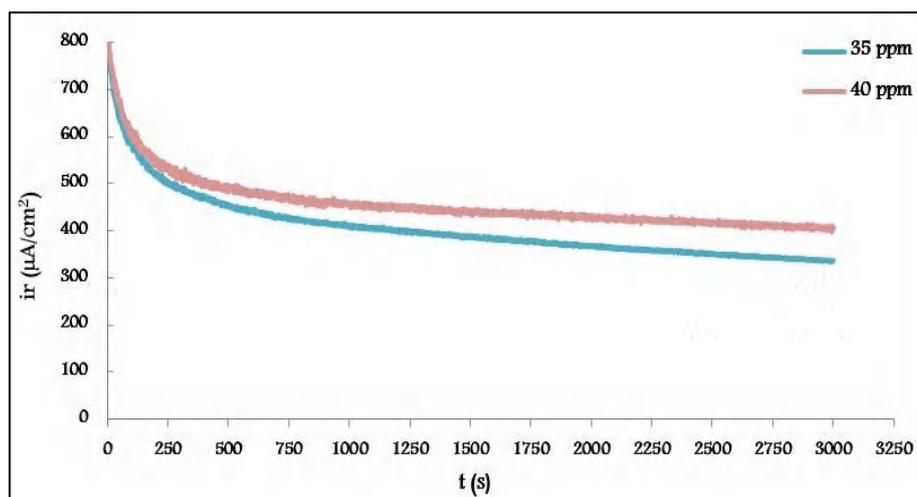


Figure III. 12 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par 35 ppm et 40 ppm de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 40°C.

Tableau III. 7 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 20°C.

Concentration (ppm)	i_r ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	t_E (min)	I_E (min^{-1})	I_{eff} (%)
00	21.81	15.83	63.17	/
2,5	26.21	23.33	42.86	36.61
5	43.19	41.16	24.29	80.03
7,5	102.4	50.33	19.07	95.96
10	145.7	50	20	102
20	207	∞	0	/
25	350	∞	0	/

Tableau III. 8 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 40°C.

Concentration (ppm)	i_r ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	t_E (min)	I_E (min^{-1})	I_{eff} (%)
00	6.51	7.5	133	/
5	18	13	76.76	63
10	114.5	20.9	47.6	91
20	163.2	46	21.74	142
30	270.8	51.2	19.6	147
35	336.5	∞	0	/
40	407	∞	0	/

III. 1. 4. 1. 3. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des écorces de grenade :

Les courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 20°C et à 40°C sont montrées dans les figures (III. 13-III. 16). L'effet d'extrait des écorces de grenade commence à apparaître à partir d'une concentration de 2.5 ppm à 20°C, où une augmentation importante du courant résiduel a été notée (de 21 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 56 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), ce qui indique que la surface recouverte de l'électrode diminue et la couche du tartre est moins adhérente en présence de cette concentration d'extrait des écorces de grenade. Le courant résiduel continue d'augmenter avec la croissance de la concentration d'extrait, accompagné d'une augmentation du temps d'entartrage et le pouvoir entartrant de l'eau de Bounouara diminue de plus en plus. Au-delà de l'ajout de 25 ppm d'extrait des écorces de grenade à l'eau de Bounouara, le temps d'entartrage atteint l'infini avec un courant résiduel très important de 350 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Tableau III. 9). Donc, il n'a plus adhérence à la surface de l'électrode. D'après le tableau (III. 10), l'inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des écorces de grenade à 40°C commence à 5 ppm et on obtient l'inhibition totale à un ajout d'une concentration égale ou supérieure à 50 ppm.

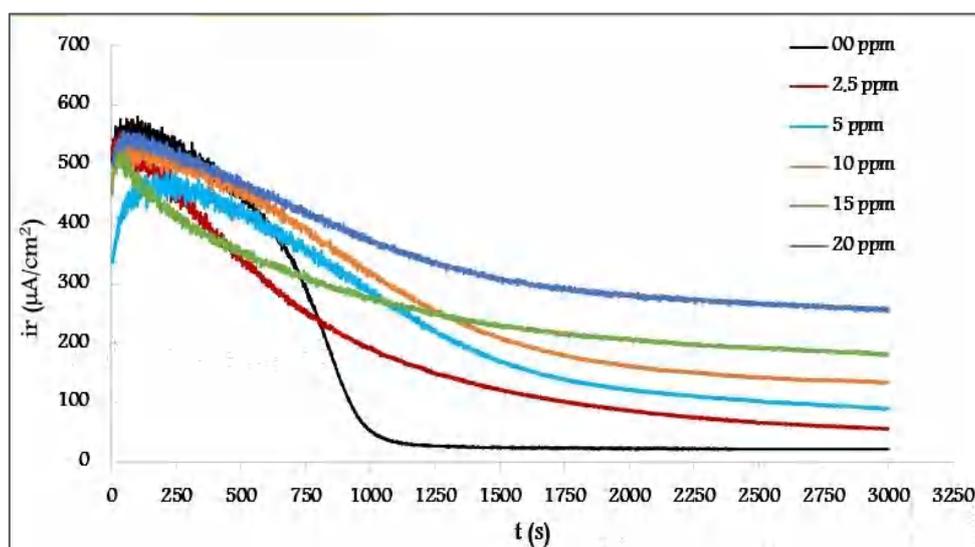


Figure III. 13 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 20°C.

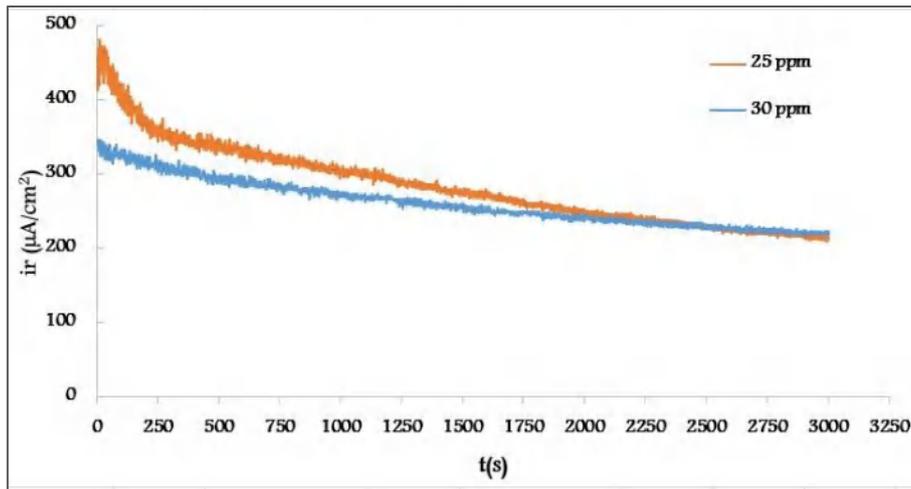


Figure III. 14 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par 25 ppm et 30 ppm de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 20°C.

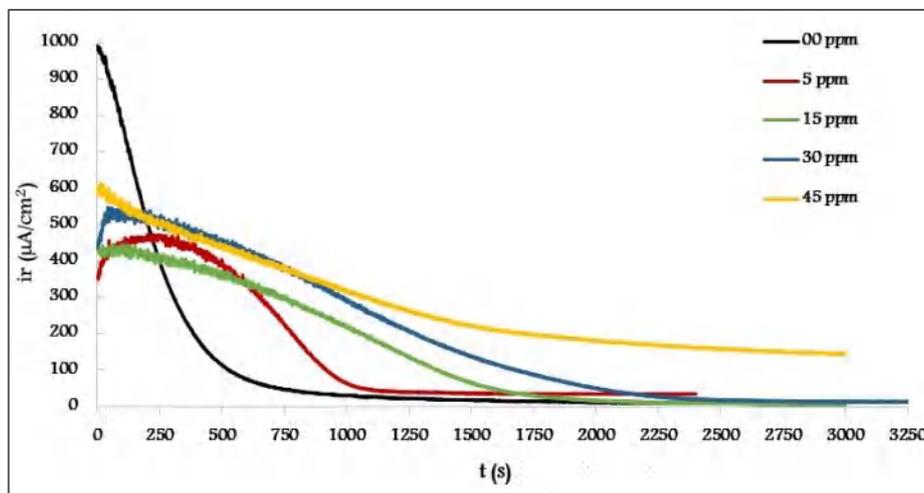


Figure III. 15 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 40°C.

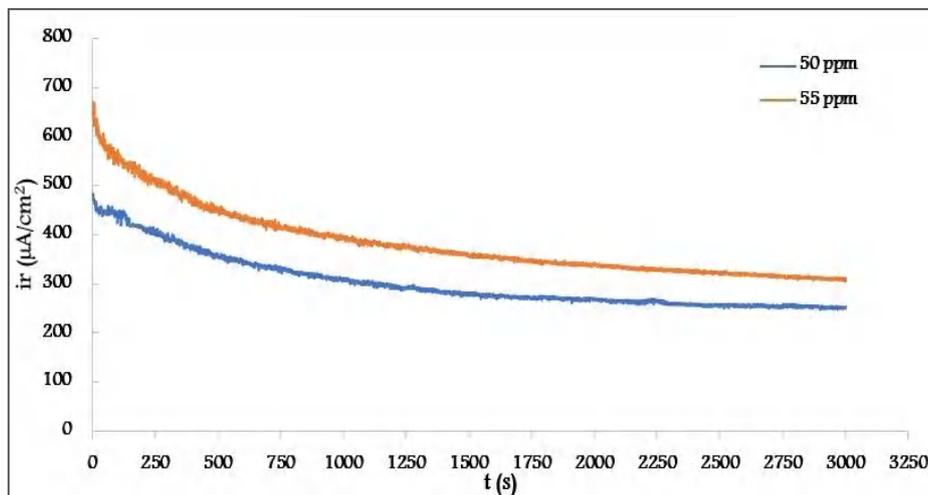


Figure III. 16 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par 50 ppm et 55 ppm de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 40°C.

Tableau III. 9 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 20°C.

Concentration (ppm)	i_r ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	t_E (min)	I_E (min^{-1})	I_{eff} (%)
00	21.81	15.83	63.80	/
2,5	56.22	20.5	48.78	25.70
5	89.34	30	29.41	49.98
10	133.3	34.16	33.33	61.83
15	179.9	50	0	103.81
20	210	60	30	116.49
25	218.2	∞	00	/
30	259.6	∞	00	/

Tableau III. 10 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 40°C.

Concentration (ppm)	i_r ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	t_E (min)	I_E (min^{-1})	I_{eff} (%)
00	6.51	7.5	133	/
5	34.24	17.75	56.33	76
15	6.18	28.16	35.51	113
30	11.53	31.67	31.5	121
45	143.5	37.83	143.5	131
50	250.7	∞	00	/
55	307.1	∞	00	/

III. 1. 4. 1. 4. Inhibition d'entartrage par les extraits aqueux des écorces et des feuilles de mandarine :

Les courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 20°C et à 40°C sont représentés dans les Figures (III. 17-III. 20). Les valeurs du temps d'entartrage, courant résiduel, indice d'entartrage et indice d'efficacité obtenues sont résumés dans les Tableaux (III. 11, III. 12).

Le Tableau (III. 11) montre que l'ajout de 5 ppm d'extrait aqueux des écorces de mandarine à l'eau de Bounouara à 20°C était suffisant pour augmenter le temps d'entartrage de 15,83 min à 28,15 min avec une efficacité de 56 %, ainsi qu'il réduit l'indice d'entartrage de 63 min^{-1} à 35 min^{-1} . L'indice d'entartrage continue à diminuer en fonction de la concentration de

l'extrait des écorces avec l'augmentation du temps d'entartrage, jusqu'à l'ajout de 45 ppm de l'extrait, où la courbe change d'allure et devient presque une droite (Figure III. 18). A ce moment-là, le temps d'entartrage s'approche à l'infini, et l'indice d'entartrage devient nul, avec un changement imperceptible de la valeur du courant. On peut dire donc qu'une concentration égale ou supérieure à 45 ppm de l'extrait des écorces de mandarine est nécessaire pour empêcher totalement la formation et l'adhérence du tartre à la surface de l'électrode.

D'après les résultats présentés dans le Tableau (III. 13), on peut noter le même effet pour l'extrait aqueux des feuilles de mandarine. Cependant, l'efficacité de l'extrait des feuilles de mandarine est plus faible par rapport à celle de l'extrait des écorces, l'effet antitartre a apparu à 10 ppm, où le temps d'entartrage a augmenté à 23.85min avec un indice d'entartrage de 41min. Le temps d'entartrage continue à augmenter et l'eau de Bounouara devient moins entartrante jusqu'à l'inhibition totale d'entartrage qui a été obtenue à partir d'une concentration de 60 ppm d'extrait des feuilles de mandarine, le courant résiduel atteint la valeur $320 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure III. 22), alors qu'il était de $21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans la courbe chronoampérométrique de l'eau brute de Bounouara.

A 40°C , l'inhibition totale de l'entartrage à la surface d'électrode par l'extrait aqueux des écorces de mandarine a été obtenue à partir de 75 ppm (Figure III. 20). Alors qu'il doit avoir 95 ppm d'extrait des feuilles pour atteindre l'inhibition totale (Figure III. 24).

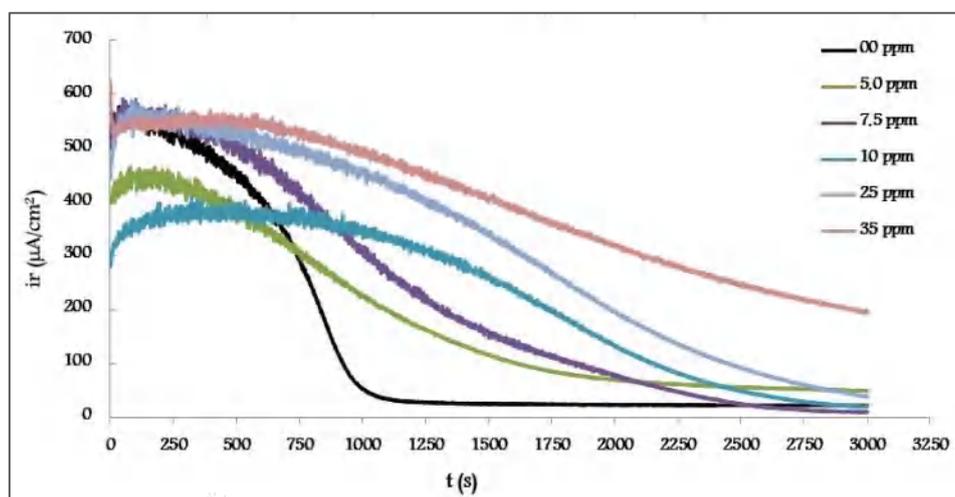


Figure III. 17 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 20°C .

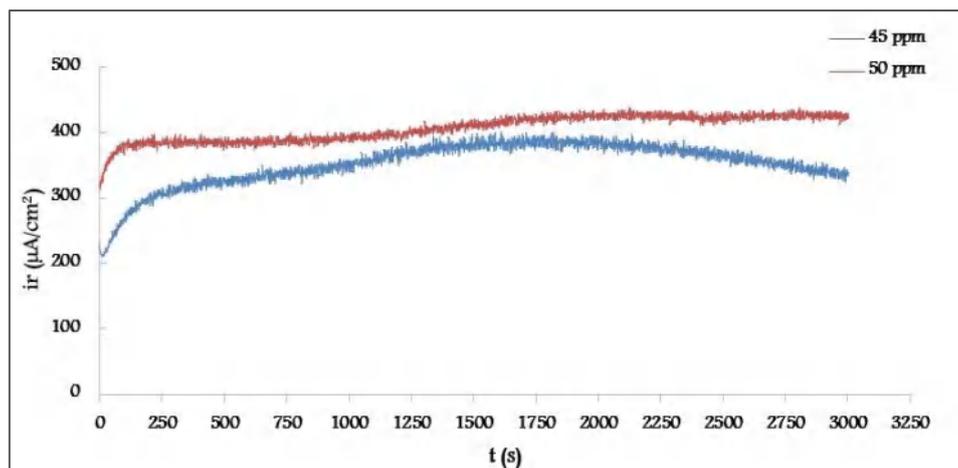


Figure III. 18 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par 45 ppm et 50 ppm de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 20°C.

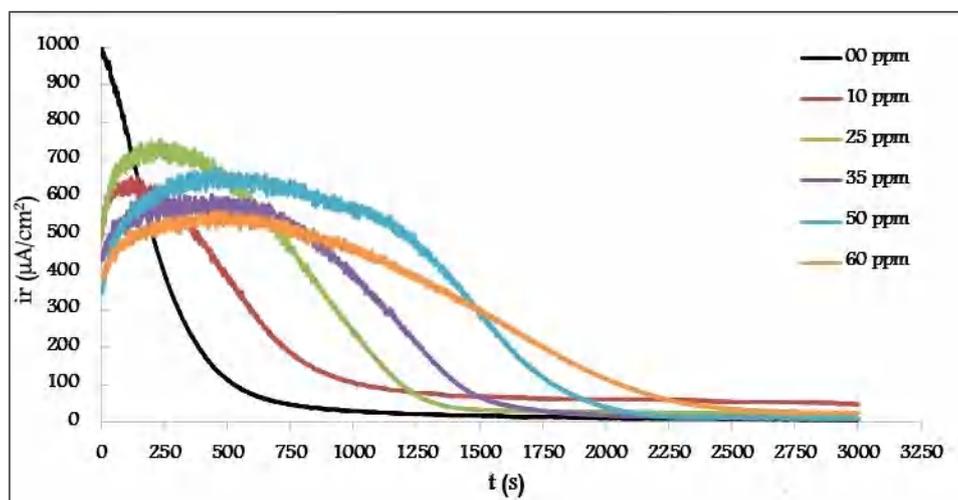


Figure III. 19 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 40°C.

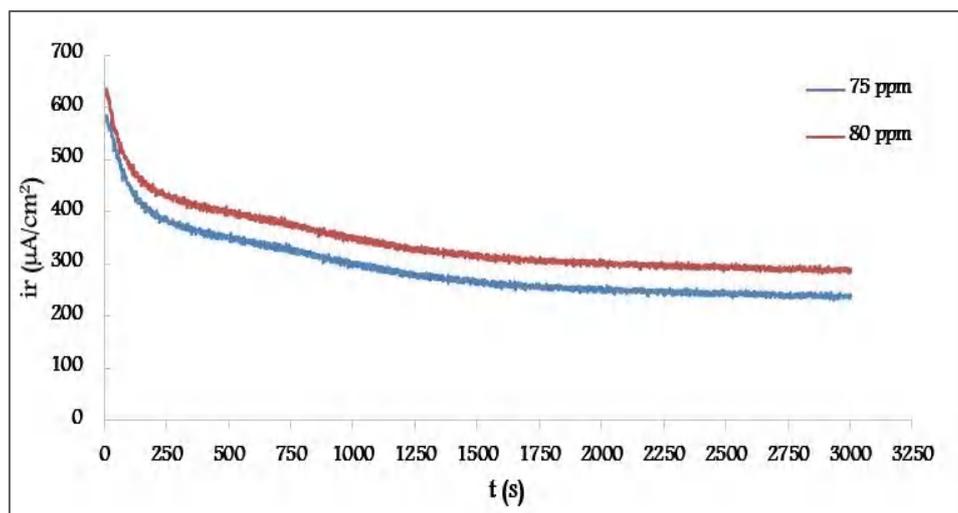


Figure III. 20 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par 75 ppm et 80 ppm de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 40°C.

Tableau III. 11 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 20°C.

Concentration (ppm)	i_r ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	t_E (min)	I_E (min^{-1})	I_{eff} (%)
00	21,81	15.83	63.80	/
5	38,66	28.15	35.50	56.06
7,5	26.94	30	33	61.83
10	28.95	42	23.80	90.5
25	48.90	46	21.70	97.6
35	196	63	15.90	119.6
45	340	∞	00	/
50	421.9	∞	00	/

Tableau III. 12 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 40°C.

Concentration (ppm)	i_r ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	t_E (min)	I_E (min^{-1})	I_{eff} (%)
00	6.51	7.83	130	/
10	10.01	15.73	63.6	65
25	10.62	21.50	46.5	90
35	22.88	25.76	38.8	99
50	25.59	32.33	30.9	108
60	48.89	38.13	26.22	133
75	241	∞	00	/
80	290	∞	00	/

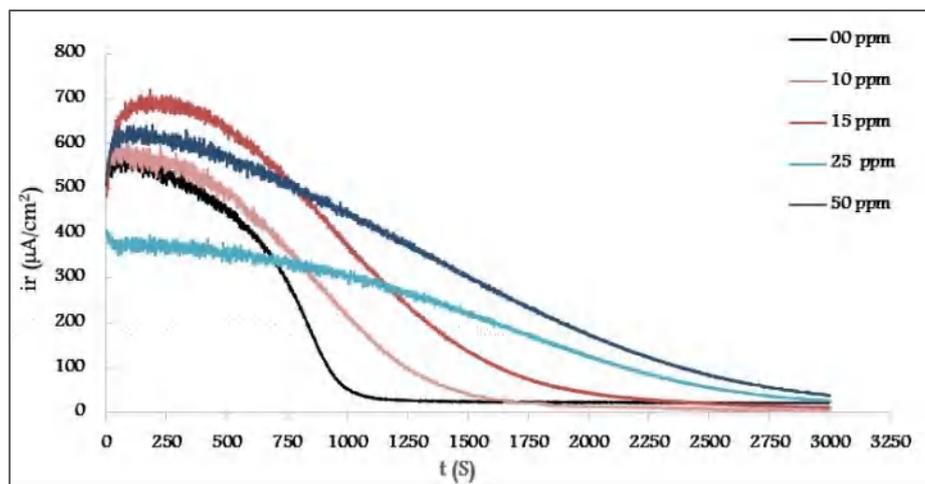


Figure III. 21 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 20°C.

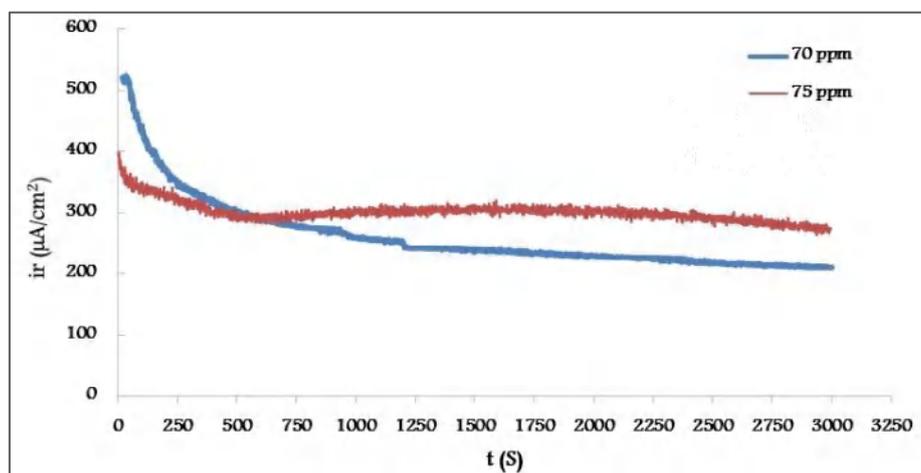


Figure III. 22 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par 60 ppm et 65 ppm de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 20°C.

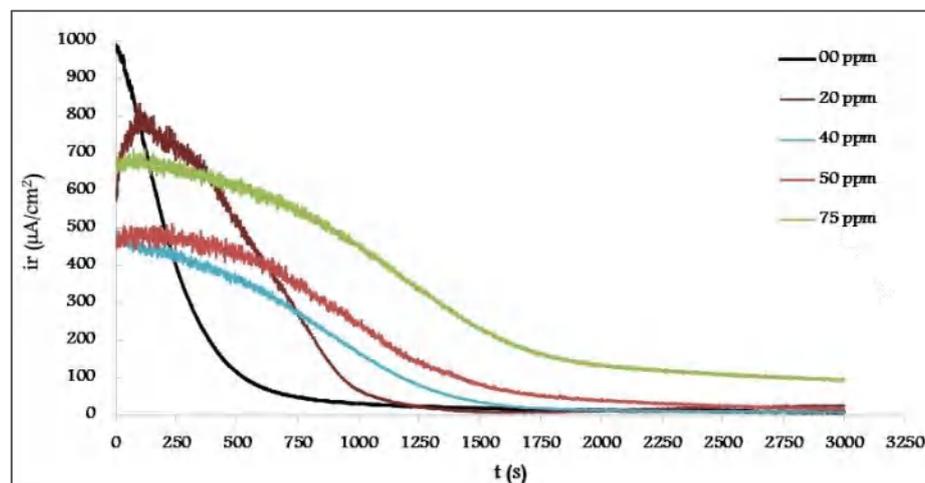


Figure III. 23 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 40°C.

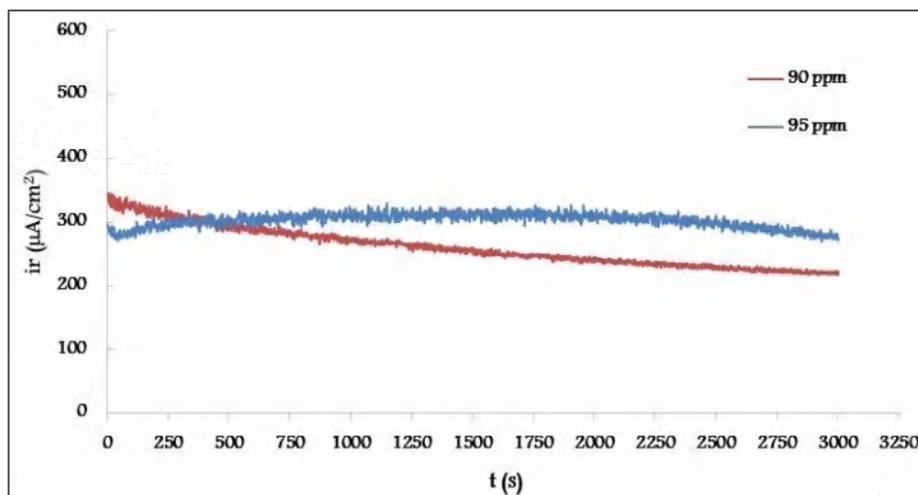


Figure III. 24 : Courbes chronoampérométriques de l'eau de Bounouara traitée par 90 ppm et 95 ppm de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 40°C.

Tableau III. 13 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 20°C.

Concentration (ppm)	i_r ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	t_E (min)	I_E (min^{-1})	I_{eff} (%)
00	21.81	15.83	63.2	0
10	11.70	23.85	41.9	40.40
15	15	28.33	35.29	56.6
25	26.7	44.66	22.4	95.30
50	37.75	45.5	21.9	96.75
70	209.4	∞	00	/
75	266.6	∞	00	/

Tableau III. 14 : Variation du courant résiduel, temps d'entartrage, indice d'entartrage et indice d'efficacité en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 40°C.

Concentration (ppm)	i_r ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	t_E (min)	I_E (min^{-1})	I_{eff} (%)
00	6.51	7.83	130	/
20	7.05	17	58.82	70
40	14.79	23.78	41.66	100
50	23.8	26	38.46	107
75	94.2	33.4	30	124
90	220	∞	00	/
95	273	∞	00	/

III. 1. 4. 2. Caractérisation de l'effet des inhibiteurs naturels par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

Les solutions obtenues (eau de Bounouara en absence ou en présence des inhibiteurs) à la fin des essais chronoampérométriques ont été soumises pour des tests d'impédancemétrie pour une durée de 50 min.

la spectroscopie d'impédance électrochimique a caractérisé l'efficacité des inhibiteurs dans l'inhibition d'entartrage de l'eau de Bounouara par la variation des valeurs de résistance de transfert de charge (R_{ct}) en l'absence et en présence des bioinhibiteurs. Une résistance de transfert de charge plus élevée indique que la surface de l'électrode est plus recouverte par le tartre et l'eau est plus entartrante.

III. 1. 4. 2. 1. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des feuilles de fraise :

Les diagrammes des impédances de l'eau brute de Bounouara et traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 20°C et à 40°C sont montrés sur les Figures (III. 25, III. 26).

À l'exception du diagramme de l'eau brute de Bounouara, les diagrammes des impédances obtenues sont constitués d'une seule boucle capacitive. Ceci montre l'absence de la forme calcite du CaCO_3 dans le tartre formé à la surface de l'électrode. Le diamètre des boucles diminue considérablement en fonction de la concentration de l'extrait et les valeurs de résistance de transfert de charge ont atteint des valeurs faibles par rapport à celles de l'eau brute de Bounouara. En effet, la valeur de R_{ct} de l'eau brute de Bounouara était de $8980 \Omega/\text{cm}^2$, cette

valeur diminue de 58% en présence de 5 ppm de l'extrait des feuilles de fraise à 20°C pour devenir 3815 Ω/cm^2 .

A 20°C, la valeur minimale de transfert de charge (980 Ω/cm^2) a été obtenue avec l'ajout d'une concentration de 15 ppm avec une efficacité de 90%. Par contre à 40°C, la même efficacité a été obtenue à un ajout de 25 ppm de l'extrait avec une valeur de transfert de charge de 1500 Ω/cm^2 .

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de l'eau de Bounouara diminuent presque 10 fois moins lorsque la concentration de l'inhibiteur correspond à la concentration de l'inhibition totale.

L'extrait des feuilles de fraise fait diminuer l'entartrage à la surface de l'électrode de travail, donc la résistance de transfert de charge diminue.

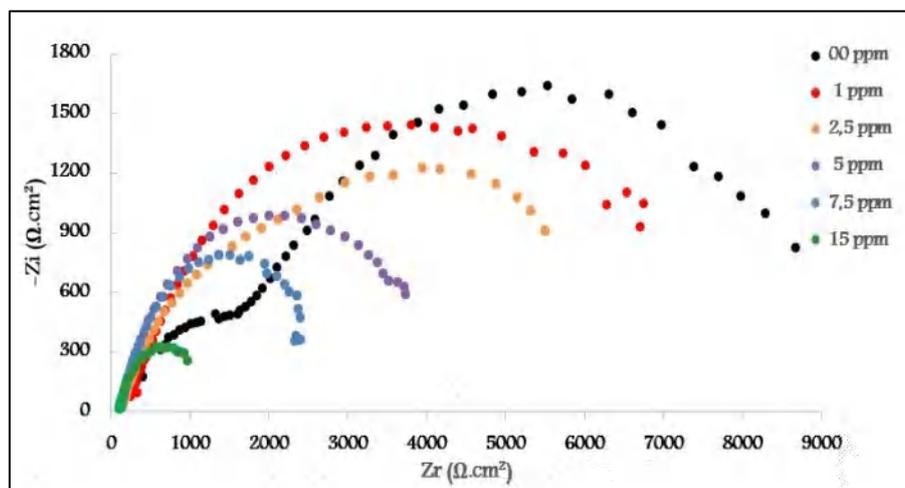


Figure III. 25 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 20°C.

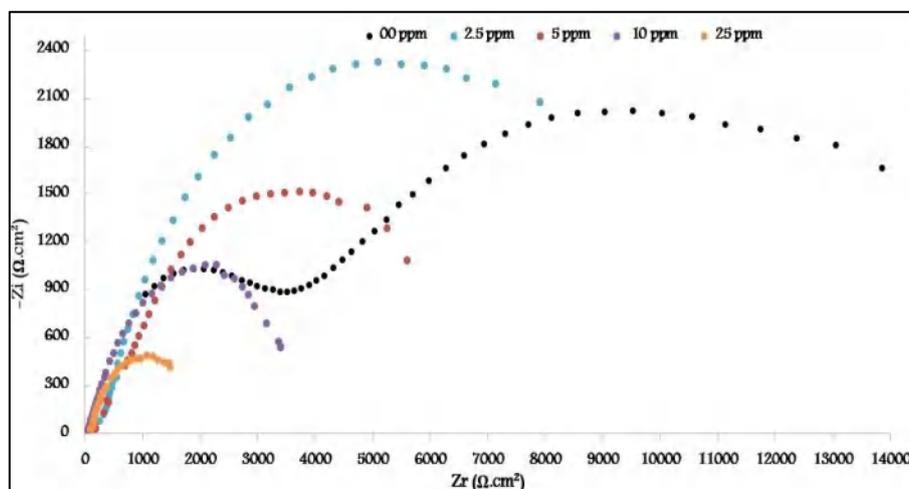


Figure III. 26 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 40°C.

Tableau III. 15 : Résistance de transfert de charge et pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 20°C.

Concentration (ppm)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	Pourcentage d'inhibition (%)
00	8980	/
1	6913	23,36
2,5	5800	35
5	3815	58
7.5	2564	71
15	980	90

Tableau III. 16 : Résistance de transfert de charge et pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de fraise à 40°C.

Concentration (ppm)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	Pourcentage d'inhibition (%)
00	13850	/
2.5	8965	35
5	6846	50
10	3271	76
25	1500	89

III. 1. 4. 2. 2. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des feuilles de tomate :

Les diagrammes des impédances de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de tomate sont représentés dans les Figures (III. 27, III. 28) par une seule boucle capacitive, dont le diamètre de demi-cercle (la résistance de transfert de charge) diminue régulièrement en fonction de la concentration d'extrait. L'effet de l'extrait aqueux des feuilles de tomate commence à une concentration de 2.5 ppm à 20°C et à 5 ppm à 40°C. La valeur minimale de résistance de transfert de charge ($990 \Omega/cm^2$) a été obtenue à l'ajout de 20 ppm de l'extrait à l'eau de Bounouara à 20°C (Tableau III. 17). Alors que, le plus petit diamètre à 40°C a été obtenu à 35 ppm de l'extrait des feuilles de tomate (Figure III. 28) avec une inhibition d'entartrage de 88 %.

Les faibles valeurs de la résistance de transfert de charge obtenues en présence de l'extrait des feuilles de tomate montrent que la surface d'électrode est faiblement recouverte par les cristaux du tartre formé par l'eau de Bounouara.

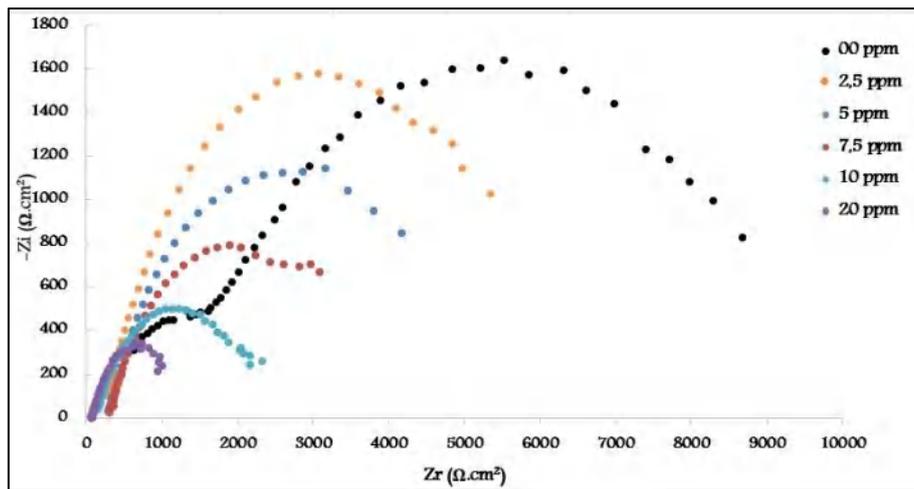


Figure III. 27 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 20°C.

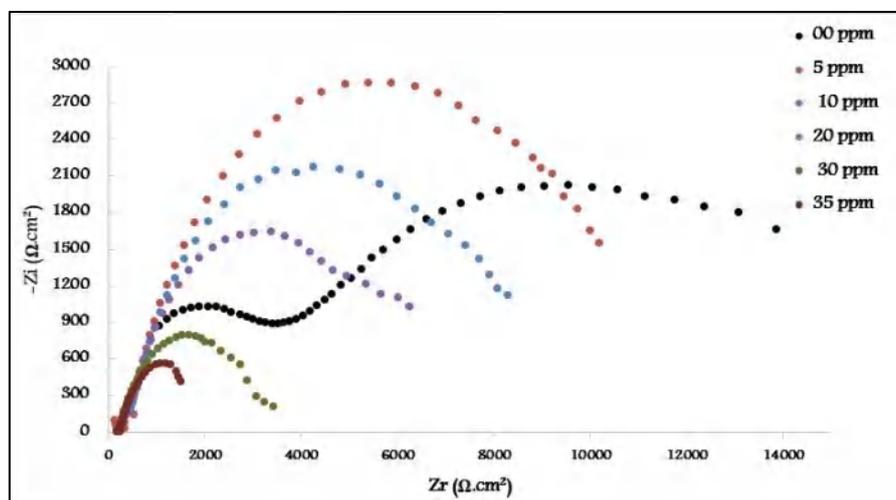


Figure III. 28 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 40°C.

Tableau III. 17 : Résistance de transfert de charge et pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 20°C.

Concentration (ppm)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	pourcentage d'inhibition (%)
00	8980	/
2.5	5360	40
5	4175	53
7.5	3080	65
10	2320	74
20	990	89

Tableau III. 18 : Résistance de transfert de charge et pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de tomate à 40°C.

Concentration (ppm)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	pourcentage d'inhibition (%)
00	13850	/
5	10200	23
10	8200	41
20	6230	55
30	3500	75
35	1594	88

III. 1. 4. 2. 3. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des écorces de grenade :

Les diagrammes de Nyquist obtenus de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de grenade ont une forme similaire que celles obtenus de l'eau de Bounouara traitée par les extraits des feuilles de fraise et des feuilles de tomate. La diminution du diamètre des boucles en fonction de la concentration de l'extrait des écorces de grenade est clairement observée à 20°C et à 40°C (Figures III. 29 et III. 30). A la température de 20°C, un ajout de 30 ppm d'extrait aqueux des écorces de grenade fait diminuer la valeur de la résistance de transfert de charge de 89%, par contre la même concentration ne diminue la valeur de la résistance de transfert de charge que de 60% à 40°C (Tableaux III. 19 et III. 20) et la valeur minimale a été obtenue à 50 ppm avec une inhibition de 87%.

Donc, la surface de l'électrode est partiellement recouverte par les dépôts du tartre en présence de l'extrait des écorces de grenade.

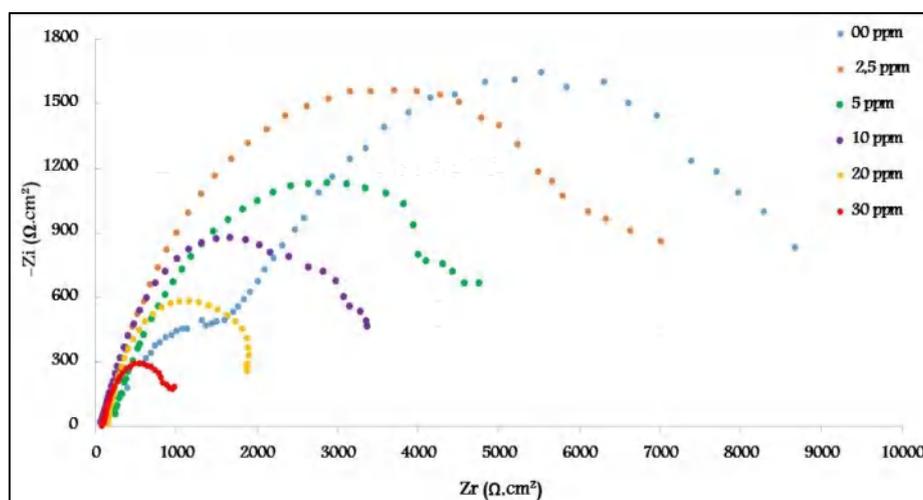


Figure III. 29 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 20°C.

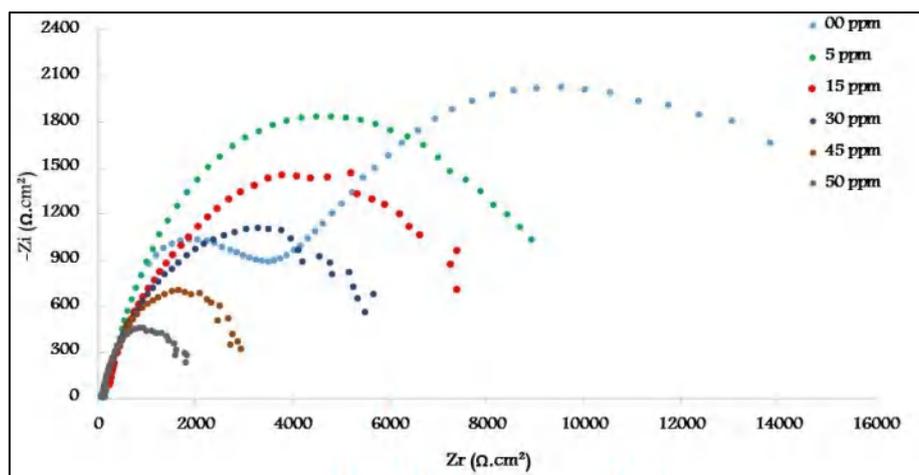


Figure III. 30 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 40°C.

Tableau III. 19 : Résistance de transfert de charge et pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 20°C.

Concentration (ppm)	$R_{tc} (\Omega.cm^2)$	Pourcentage d'inhibition (%)
00	8890	/
2.5	6890	23.32
5	4919	44.67
10	3984	55.18
20	1906	78.56
30	960	89

Tableau III. 20 : Résistance de transfert de charge, pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de grenade à 40°C.

Concentration (ppm)	$R_{tc} (\Omega.cm^2)$	Pourcentage d'inhibition (%)
00	13850	/
5	8784	37
15	7382	47
30	5592	60
45	2976	79
50	1815	87

III. 1. 4. 2. 4. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux des écorces et des feuilles de mandarine :

Les Figures (III. 31-III. 34) représentent les diagrammes de Nyquist obtenus de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations d'extraits aqueux des écorces et des feuilles de mandarine à 20°C et 40°C respectivement.

A l'exception de diagramme d'impédance de l'eau de Bounouara traitée par 10 ppm de l'extrait des écorces de mandarine à 40°C (deux boucles capacitives), on a obtenu une seule boucle capacitive pour toutes les concentrations d'extrait des écorces de mandarines utilisées Figures (III. 31, III. 32). Le diamètre des boucles et les valeurs de transfert de charge ont commencé à diminuer à partir d'une concentration de 5 ppm de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 20°C et à partir de 10 ppm à 40°C. Les valeurs minimales de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) ont été obtenues à un ajout de 45 ppm à 20°C et de 75 ppm à 40°C avec des pourcentages d'inhibition de 89% et 86% respectivement.

Ceci montre que, l'ajout d'extrait aqueux des écorces de mandarine empêche l'adhérence du tartre à la surface de l'électrode, Figures (III. 31, III. 32) et Tableaux (III. 21, III. 22).

Nous observons les mêmes formes des diagrammes des impédances de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait des feuilles de mandarine (une seule boucle capacitive). Les résistances de transfert de charge R_{ct} diminuent en fonction de la concentration d'extrait des feuilles de mandarine, l'ajout de 70 ppm d'extrait à 20°C inhibe la formation du tartre de 89%. En outre, on obtient une inhibition de 91% à un ajout de 90 ppm à 40°C.

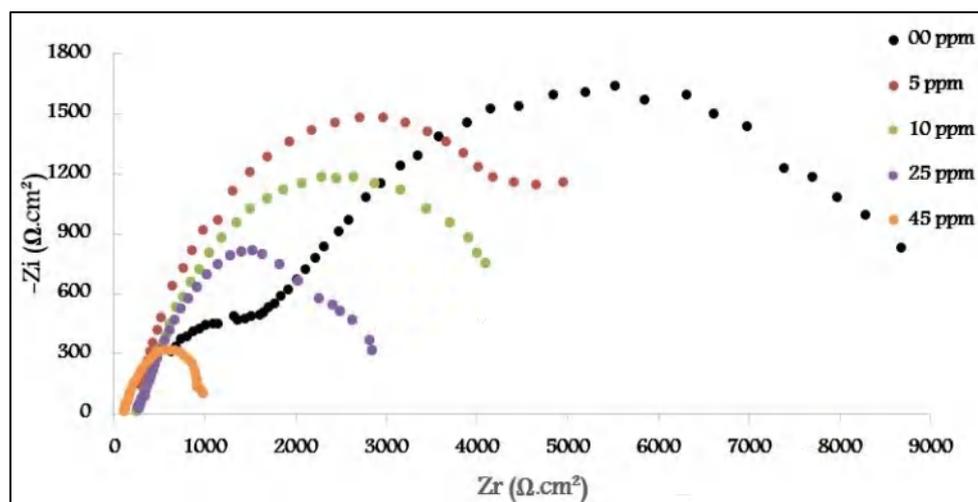


Figure III. 31 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 20°C.

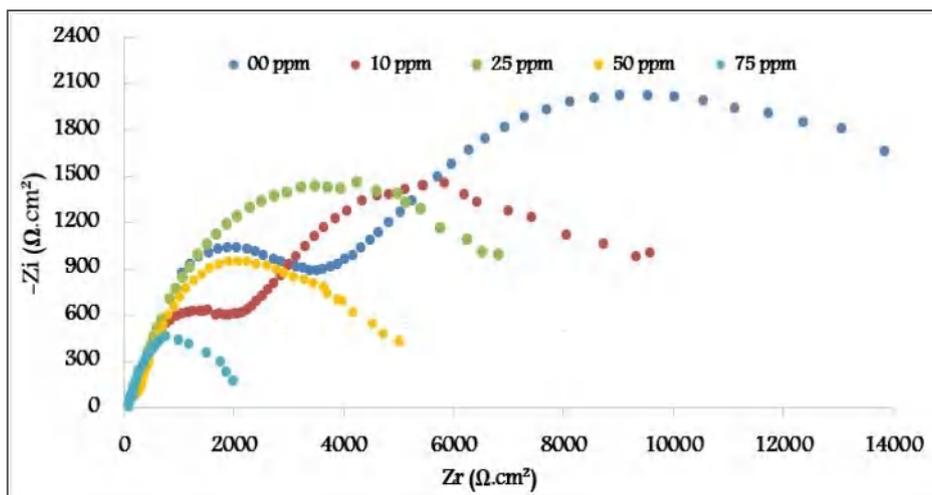


Figure III. 32 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 40°C.

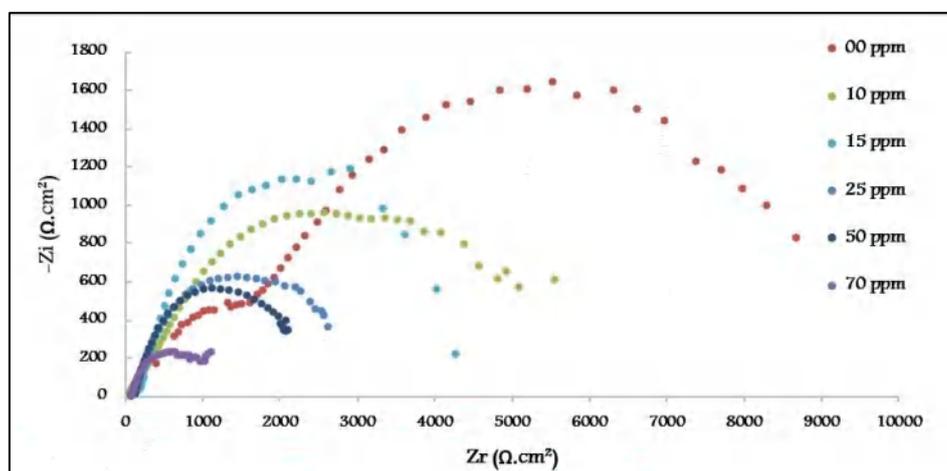


Figure III. 33 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 20°C.

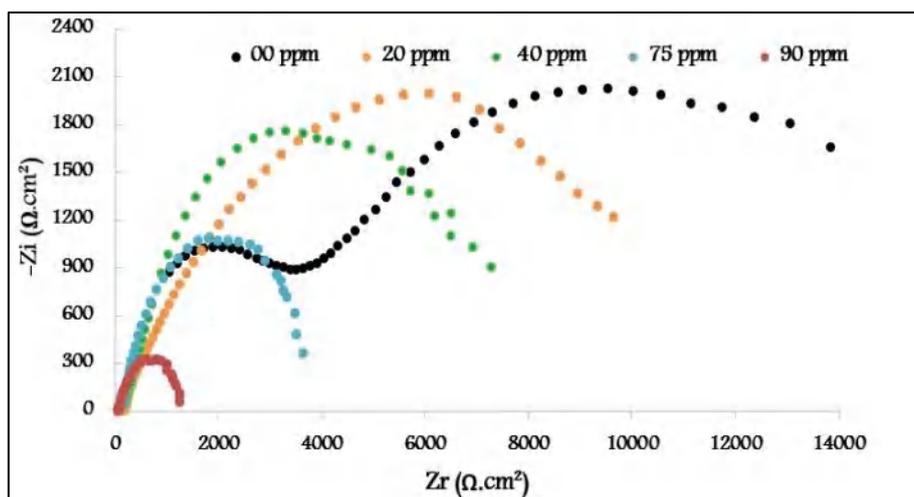


Figure III. 34 : Courbes d'impédancemétrie de l'eau de Bounouara traitée à différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 40°C.

Tableau III. 21 : Résistance de transfert de charge et pourcentage d'inhibition d'entartrage en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 20°C.

Concentration (ppm)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	Pourcentage d'inhibition (%)
00	8980	/
05	4950	44
10	4106	54
25	2755	69
45	952	89

Tableau III. 22 : Résistance de transfert de charge et pourcentage d'inhibition d'entartrage en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des écorces de mandarine à 40°C.

Concentration (ppm)	R_{tc} ($\mu A/cm^2$)	Pourcentage d'inhibition (%)
00	13850	/
10	9580	31
25	6840	50
50	4155	70
75	2000	86

Tableau III. 23 : Résistance de transfert de charge et pourcentage d'inhibition d'entartrage en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 20°C.

Concentration (ppm)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	Pourcentage d'inhibition (%)
00	8980	/
10	6353	29
25	4400	51
35	2727	69.5
50	2157	76
70	1096	88

Tableau III. 24 : Résistance de transfert de charge et pourcentage d'inhibition d'entartrage en fonction de la concentration de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine à 40°C.

Concentration (ppm)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	Pourcentage d'inhibition (%)
00	13850	/
20	11092	20
40	7300	47
75	4041	70
90	1275	91

III. 1. 5. Etude morphologique de l'effet des inhibiteurs naturels

III. 1. 5. 1. Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

Afin d'identifier et comparer la forme cristalline du tartre formé par l'eau de Bounouara en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs naturels (l'extrait aqueux des feuilles de fraise, feuilles de tomates, écorces grenade et des écorces et feuilles de mandarine), les dépôts du tartre ont été analysés par des images de la microscope électronique à balayage.

Les photos MEB des dépôts formés dans l'eau brute de Bounouara (Figure III. 35) ont montré la présence de diverses formes cristallines et géométriques qui peuvent être attribuées à divers composés présents dans l'eau naturelle fortement minéralisée. Des cristaux cubiques de différentes tailles sont principalement observés, cette forme cristalline correspond à la forme calcite du carbonate de calcium [9,10].

Ceci confirme les résultats d'impédancemétrie qui indique la présence de deux boucles successives sur les diagrammes de Nyquist de l'eau brute de Bounouara (Figure III. 3, III. 4), cette forme constitue une barrière efficace contre le transfert de masse et empêche le passage du courant. Cet effet est confirmé dans les courbes chronoampérométriques de l'eau brute de Bounouara (Figure III. 2) par les faibles valeurs du courant résiduel.

Les trois autres photos MEB des eaux de Bounouara partiellement traitées par les extraits aqueux des feuilles de fraise, feuilles de tomate et des écorces de grenade, montrent l'absence totale de cristaux à forme bien définie. Ils présentent une forme amorphe. Donc, la présence de l'un des trois extraits dans l'eau de Bounouara empêche la cristallisation de la calcite-carbonate de calcium (Figure III. 36-III. 38)

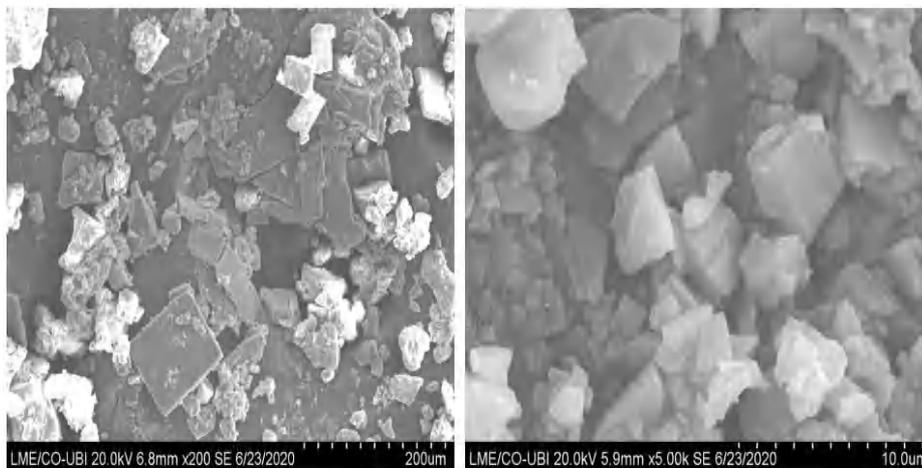


Figure III. 35 : Photos MEB de dépôt de tartre de l'eau brute de Bounouara.

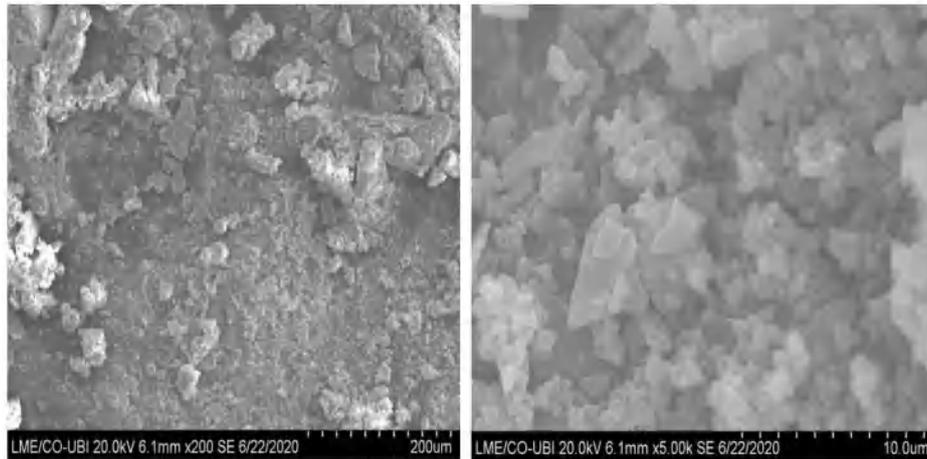


Figure III. 36 : Photos MEB de dépôt de tartre de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de fraise.

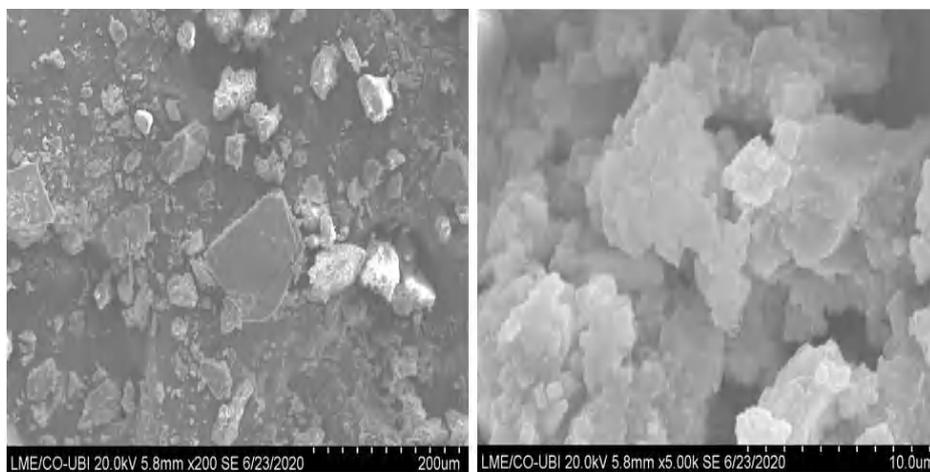


Figure III. 37 : Photos MEB de dépôt de tartre de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de tomate.

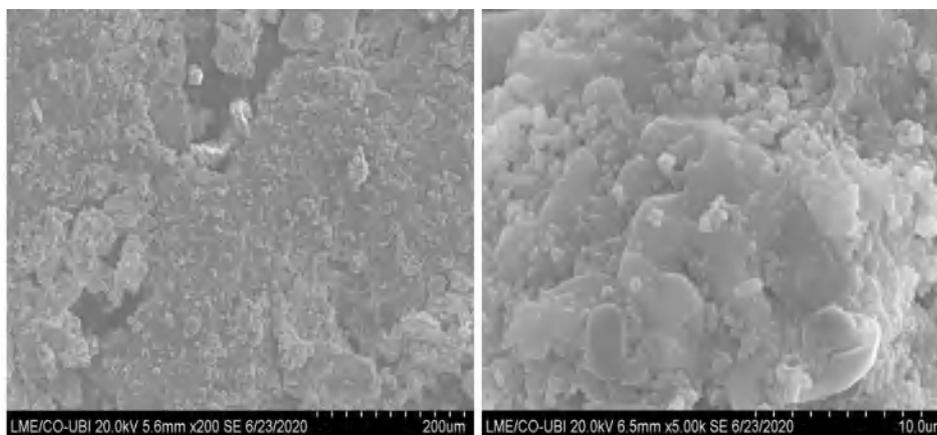


Figure III. 38 : Photos MEB de dépôt de tartre de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des écorces de grenade.

D'après les photos MEB de dépôts du tartre de l'eau de Bounouara traitée par les extraits des écorces et des feuilles de mandarine (Figure III. 39, III. 40), le tartre formé est constitué de quelques particules qui ont des formes cristallines différentes de celles observées dans les photos MEB de dépôts du tartre de l'eau brute de Bounouara. En plus, aucun cristal sous forme cubique n'est observé. En outre, quelques particules sous forme d'aiguilles sont distinguées, ce qui fait référence à la forme cristalline d'aragonite [11]. Ces résultats de MEB confirment le changement de la morphologie de dépôts formés en présence de l'extrait des écorces ou des feuilles de mandarine.

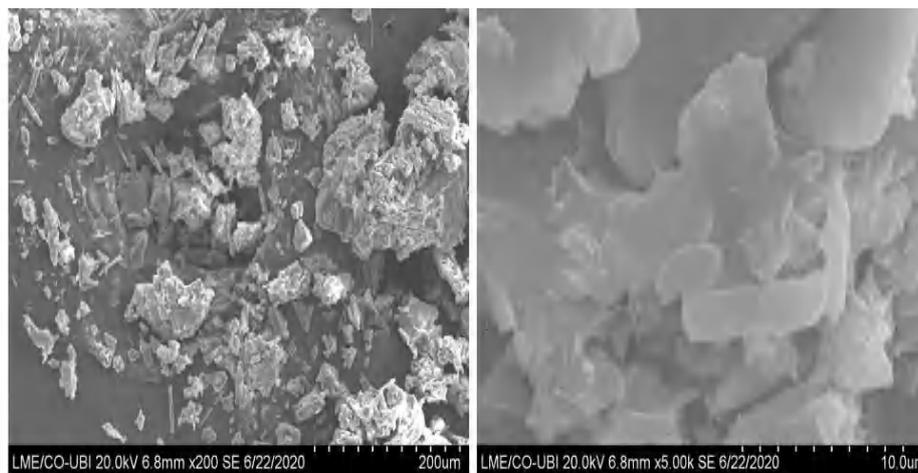


Figure III. 39: Photos MEB de dépôt de tartre de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des écorces de mandarine.

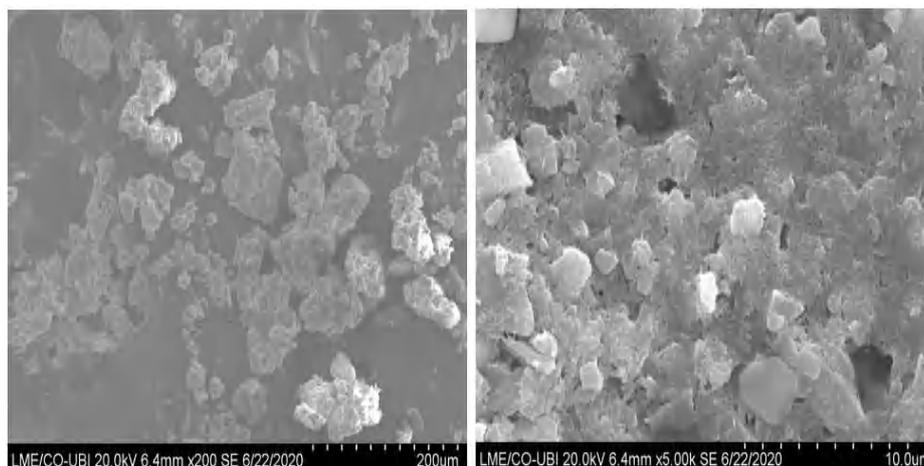


Figure III. 40 : Photos MEB de dépôt de tartre de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de mandarine.

III. 1. 5. 2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

D'après les diffractogrammes des rayons X (Figure III. 41, III. 42), le dépôt du tartre formé dans l'eau brute de Bounouara contient divers composés minéraux avec des pics d'intensité différente, ce qui concorde avec les résultats obtenus par la technique d'analyse précédente (photos MEB). Les pics les plus intenses correspondent au sulfate de calcium hydraté ($2\theta = 31,65^\circ$) et au carbonate de calcium-calcite ($2\theta = 29,3^\circ$). Des pics d'intensité moyenne ($2\theta = 11,55^\circ, 20,65^\circ, 29,1^\circ, 33,5^\circ \dots$) correspondent au gypse ($\text{CaSO}_4, \text{H}_2\text{O}$) ont été également notés, ainsi que des pics de $\text{CaPO}_3(\text{OH}), 2\text{H}_2\text{O}$ ($2\theta = 11,55^\circ, 22,5^\circ \dots$) à faible intensité.

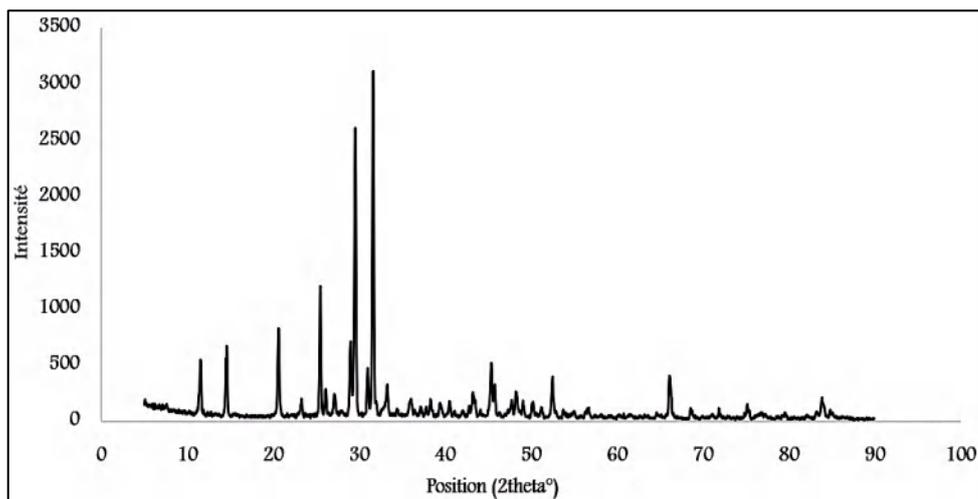


Figure III. 41 : Spectre DRX de dépôt de tartre de l'eau brute de Bounouara.

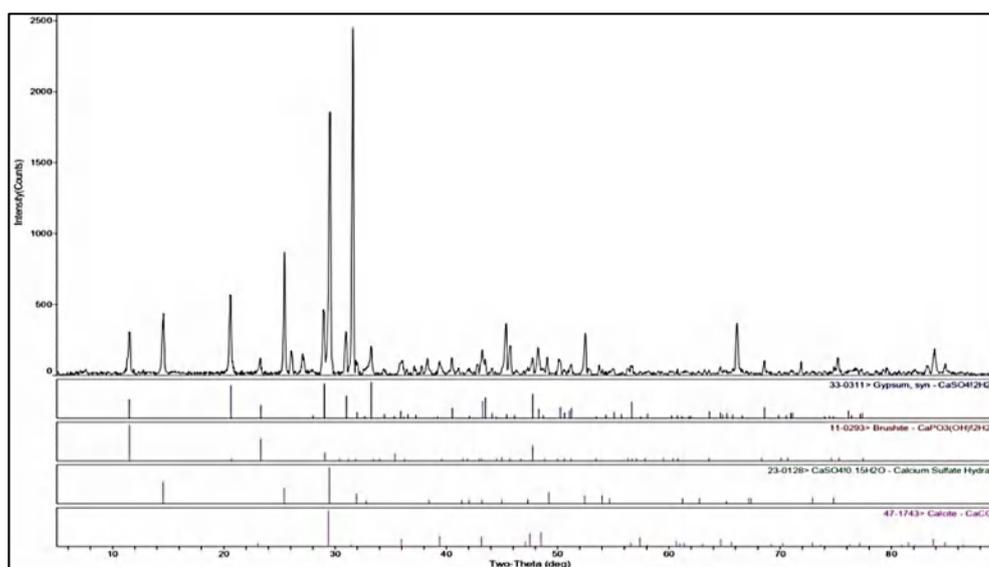


Figure III. 42 : Spectre DRX de la composition de dépôt de tartre obtenu de l'eau brute de Bounouara.

Les spectres DRX des dépôts du tartre de l'eau de Bounouara obtenus en présence des extraits des feuilles de fraise, feuilles de tomate et des écorces de grenade (Figures (III. 43-III. 45) montrent l'absence du pic intense à $2\theta = 29.3^\circ$, ceci confirme l'absence de carbonate de calcium-calcite. Ces résultats cohérent avec les résultats des photos MEB, où il ne figure pas des cristaux cubiques dans les dépôts du tartre obtenu de l'eau de Bounouara traitée par l'un des trois extraits.

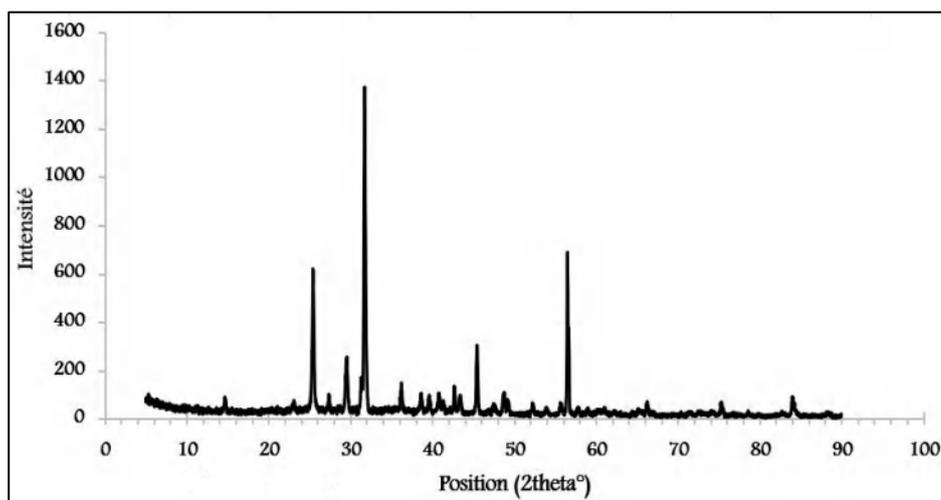


Figure III. 43: Spectre DRX de dépôt de tartre obtenu de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de fraise.

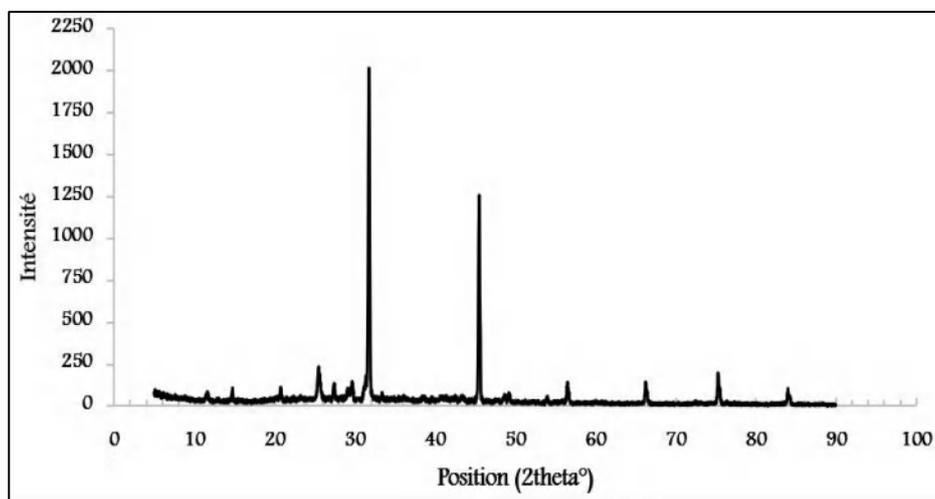


Figure III. 44: Spectre DRX de dépôt de tartre obtenu de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de tomate.

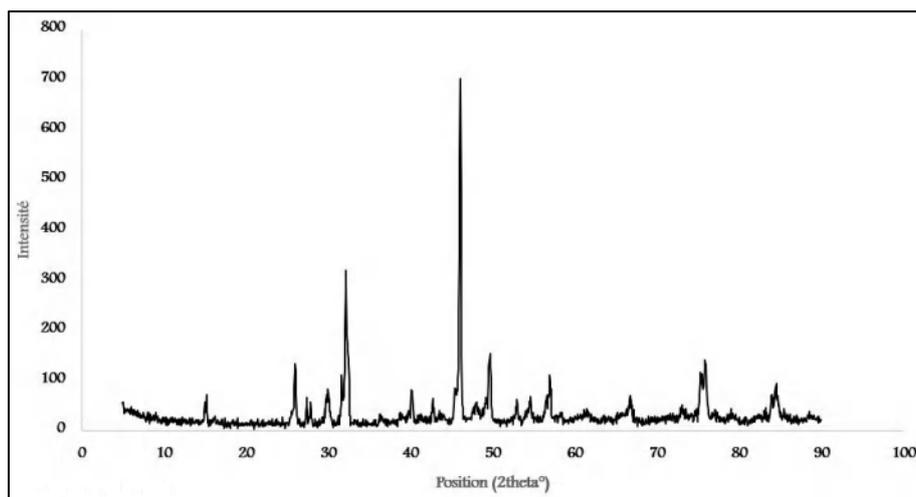


Figure III. 45: Spectre DRX de dépôt du tartre obtenu de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des écorces de grenade.

Les Figures (III. 46-III. 49) représentent les spectres DRX et la composition de dépôts de tartre formés dans l'eau de Bounouara traitée par l'extrait des écorces et des feuilles de mandarine. On note l'absence de calcite- carbonate de calcium dans le tartre formé en présence de l'extrait des écorces ou des feuilles de mandarine (il n'a plus de pic à $2\theta = 29,3^\circ$). La disparition de gypse est également observée, alors que de nouveaux composés de magnésium ($Mg_3O(CO_3)_2$ et $(Ca, Mg)CO_3$) ont apparu avec des pics à faible intensité en présence de l'extrait aqueux des écorces de mandarine (Figures III. 47). En revanche le spectre DRX de dépôts de tartre de l'eau de Bounouara traitée par les feuilles de mandarine montre la présence des mêmes composés de magnésium avec des pics d'intensité moyenne (Figure III. 49). De sorte que on remarque la présence de $(Ca, Mg)CO_3$ à ($2\theta = 29,7^\circ, 39,8^\circ, 39,8^\circ, 48,4^\circ$) et d'autres pics moins intenses, et la présence de $Mg_3O(CO_3)_2$ à ($2\theta = 14,3^\circ, 25,8^\circ, 29,7^\circ, 39,8^\circ, 42,8^\circ, 45,3^\circ, 47,8^\circ, 50,2^\circ$). Le pic le plus intense correspond au NaCl (chlorure de sodium) à ($2\theta = 31,8^\circ, 45,3^\circ$).

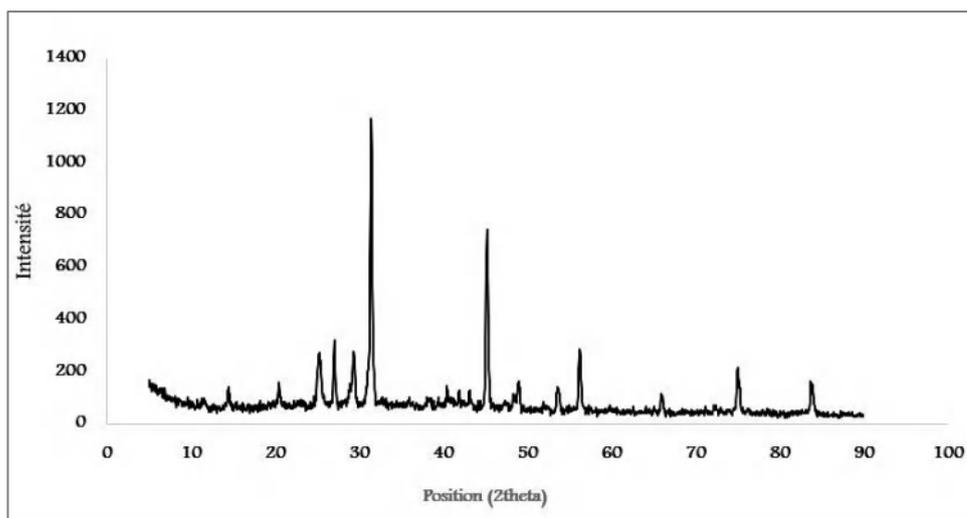


Figure III. 46 : Spectre DRX du dépôt du tartre obtenu de l'eau du Bounouara traitée par l'extrait aqueux des écorces de mandarine.

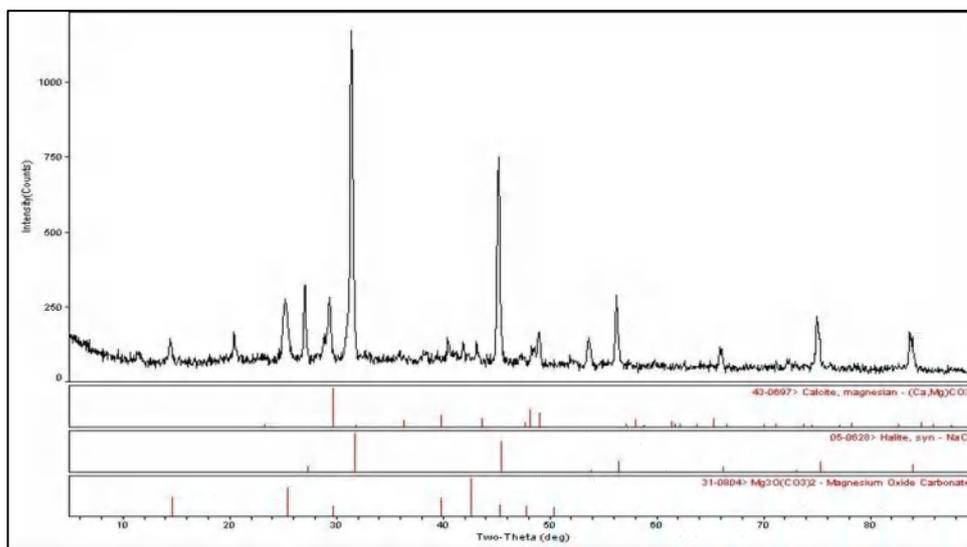


Figure III. 47 : Spectre DRX de la composition du dépôt du tartre obtenu de l'eau du Bounouara traitée par l'extrait aqueux des écorces de mandarine.

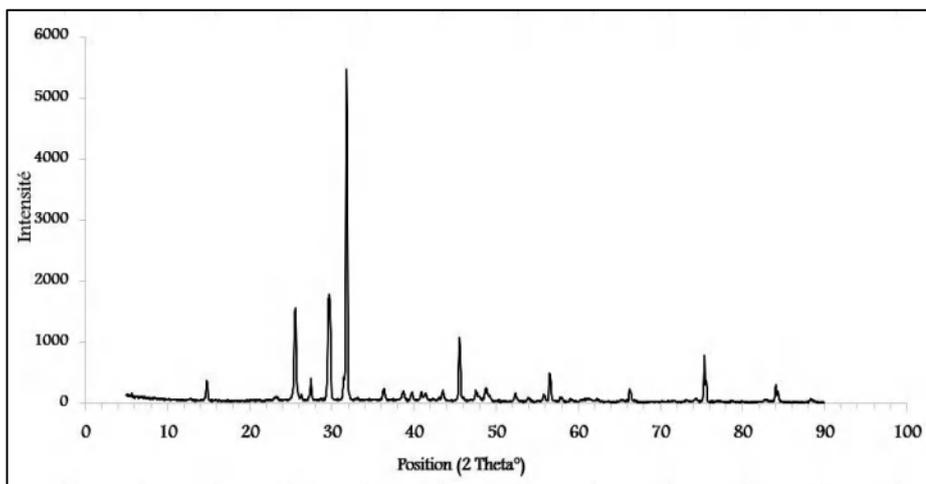


Figure III. 48 : Spectre DRX de dépôt de tartre obtenu de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de mandarine.

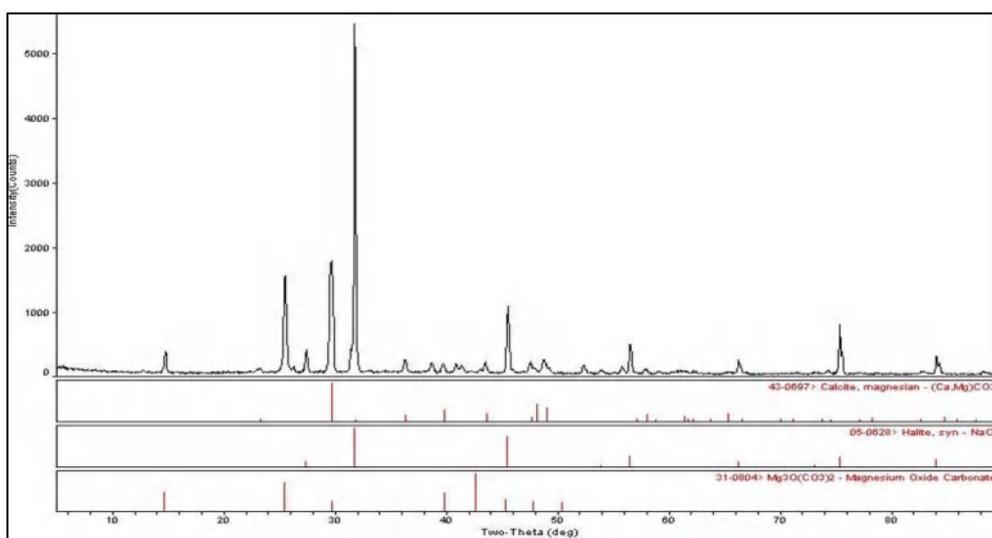


Figure III. 49: Spectre DRX de la composition de dépôt du tartre obtenu de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des feuilles de mandarine.

III. 1. 6. Mécanisme d'inhibition et mode d'action proposé des inhibiteurs naturels :

III. 1. 6. 1. Mécanisme réactionnel proposé pour les écorces de grenade :

D'après Abdel-Gaber et al (2012) [12], le mécanisme d'inhibition ou retardement de la précipitation du carbonate de calcium par les écorces de grenade peut être attribué aux propriétés de formation des complexes de l'acide gallique et l'acide ellagique avec les cations calcium. En effet, les constituants chimiques de grenade ont été étudiés par Wang et al [13], où ils ont montré que l'acide ellagique sont abondants dans chaque partie de la grenade et sa teneur peut atteindre une valeur importante dans les écorces de grenade.

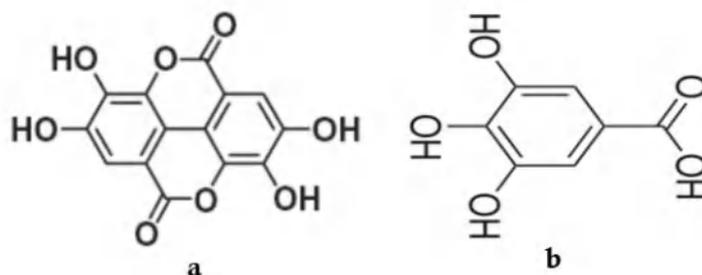


Figure III. 50 : Structure chimique de l'acide ellagique (a) et l'acide gallique (b).

III. 1. 6. 2. Mécanisme réactionnel proposé pour les écorces et les feuilles de mandarine :

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que la présence de l'extrait aqueux des écorces ou des feuilles de mandarine provoque la formation d'un dépôt de structures de calcite déformées, l'émergence de composés du magnésium, qui étaient totalement absents dans les dépôts formés par l'eau brute de Bounouara. D'après ces résultats, il peut être suggéré que les extraits aqueux des écorces de mandarine pourraient être une source de magnésium, les ions magnésium pourraient former des complexes ou des composés avec les ions carbonates (CO_3^{2-}) contenus dans l'eau de Bounouara pendant le processus de traitement. L'efficacité des ions Mg^{2+} dans l'inhibition du carbonate de calcium a déjà été démontrée [3,14]. Ben Amor et al ont prouvé que l'augmentation de la concentration en Mg^{2+} provoque la déposition des cristaux de calcite déformés, qui sont transformés en aragonite magnésium à des concentrations plus importantes en Mg^{2+} [14].

Un autre mécanisme d'inhibition peut également être proposé ; l'acide citrique dans les agrumes, peut former un complexe avec les ions calcium présents en grande quantité dans l'eau de Bounouara (Tableau III.1). L'acide citrique est connu par son effet inhibiteur sur la précipitation du carbonate de calcium [15], car les ions citrate sont chélatés au calcium et forment des complexes calcium-citrate. Il est important de mentionner que Frederic Coe [16] a

montré que les ions citrate naturels dans les agrumes peuvent être utilisés pour protéger le système rénal du corps humain contre la formation de carbonate de calcium. Frederic Coe a prouvé que la molécule de citrate existante dans les agrumes peut réagir avec les ions calcium qui se trouvent dans le milieu sursaturé pour former du citrate de calcium en tant que complexe cyclique bimoléculaire.

En effet, les deux mécanismes peuvent réagir ensemble. La réaction des ions calcium avec les molécules de citrate pour former le complexe calcium-citrate conduit à réduire la concentration de calcium dans le milieu. Cela peut faciliter l'interférence du magnésium pour former des complexes ou des composés avec les carbonates, ce qui empêche la formation de calcite pure.

L'efficacité la plus élevée de l'extrait aqueux des écorces de mandarine que l'efficacité de l'extrait aqueux des feuilles dans l'inhibition du dépôt de calcite peut s'expliquer par l'effet de concentration en ion, les écorces de mandarine peuvent être plus riches en magnésium et en acide citrique ou en l'un d'entre eux que ses feuilles.

III. 1. 6. 3. Conclusion :

L'évaluation électrochimique de l'efficacité du traitement de l'eau de Bounouara avec les cinq inhibiteurs naturels a montré que le temps d'entartrage et le courant résiduel de l'eau de Bounouara traitée augmente en fonction de la concentration de chaque bioinhibiteur par rapport au temps d'entartrage et au courant résiduel de l'eau brute de Bounouara. Cela est dû au retardement de la formation des dépôts et la réduction de la quantité du tartre sur la surface de l'électrode de travail progressivement en fonction de la concentration de l'inhibiteur naturel, jusqu'à la disparition total du tartre à la concentration d'inhibition totale. L'étude morphologique des dépôts de tartre de l'eau brute de Bounouara montre que le tartre est formé principalement de la calcite, cette forme cristalline a disparu totalement sous l'effet des inhibiteurs.

III. 2. Electrodégradation des inhibiteurs après traitement de l'eau de Bounouara :

Afin d'éliminer les inhibiteurs naturels après le traitement de l'eau de Bounouara, des essais d'électro-oxydation anodique par électrode BDD ont été effectués à l'eau de Bounouara traitée par les bioinhibiteurs à des concentrations d'inhibition totale obtenues à 40°C de chaque inhibiteur naturel utilisé.

L'électrodégradation des inhibiteurs naturels a été suivie par la variation de la concentration du carbone totale (CT), carbone organique totale (COT), carbone inorganique (CI) et la demande chimique en oxygène (DCO). L'élimination de la couleur a été suivie par les spectres UV-visible.

III. 2. 1. Electrodégradation de l'extrait des feuilles de fraise :

Les Figures (III. 51, III. 52) représentent la variation de la DCO et le COT respectivement durant les trois heures d'essai d'électro-oxydation à un courant de 0.3 A, pour l'eau de Bounouara traitée par 40 ppm de l'extrait des feuilles de fraise.

La Figure (III. 51) montre que l'ajout de 40 ppm d'extrait de fraise augmente la DCO à 82 mg/L (t=0), cette valeur diminue rapidement en fonction du temps d'essai, où la valeur décroît jusqu'à 27mg/L après une heure d'électro-oxydation (Tableau III. 25). A la fin de l'essai (t = 3h), la valeur de la DCO devient presque nulle (0.7 mg/L).

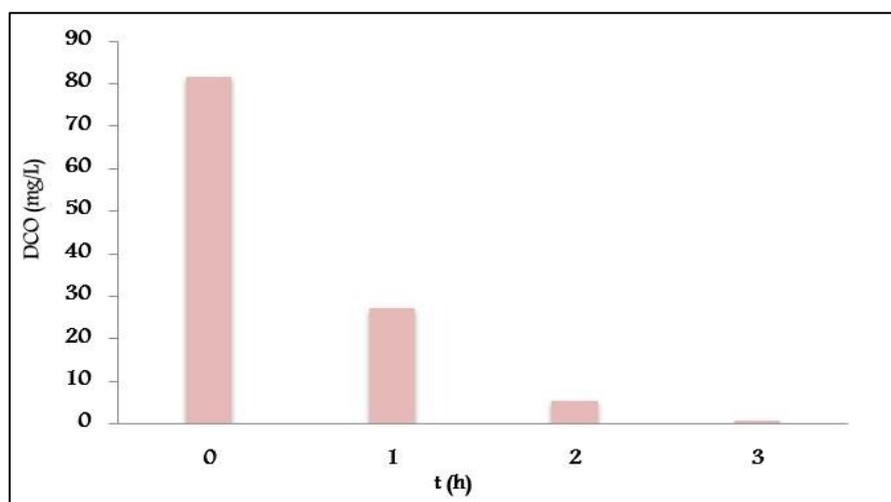


Figure III. 51: Variation de la DCO en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 40 ppm de l'extrait des feuilles de fraise, I= 0.3 A.

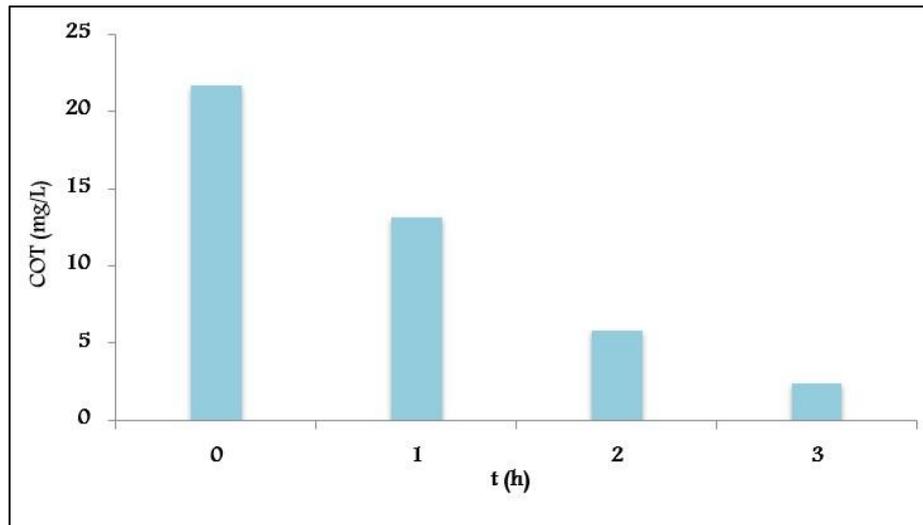


Figure III. 52 : Variation de COT en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 40 ppm de l'extrait des feuilles de fraise, $I = 0.3$ A.

D'après le Tableau (III. 25), l'eau de Bounouara traitée par 40 ppm de l'extrait des feuilles de fraise, contient de 94 mg/L de carbone total. En effet, cette valeur diminue durant l'essai d'électro-oxydation en raison de la décroissance du carbone inorganique et carbone organique totale (COT) (Figure III. 52). La valeur du COT diminue de 22 mg/L ($t=0$) à 1.9 mg/L après 3h d'essai.

La Figure (III. 53) représente les spectres UV-visible de l'eau de Bounouara brute et l'eau de Bounouara traitée avec 40 ppm de l'extrait des feuilles de fraise avant et après l'essai d'électro-oxydation. La figure montre l'apparition de bande large se situe entre 250 et 450 nm sur le spectre de l'eau de Bounouara traitée par 40 ppm de l'extrait de fraise (Figure III.53), cette bande a totalement disparu après 3h d'essai d'électro-oxydation, où, nous observons que le spectre devient identique avec le spectre de l'eau de Bounouara brute. Donc, après 3 heures d'essai d'électro-oxydation, on atteint l'élimination totale de la couleur et l'eau de Bounouara restaure sa transparence.

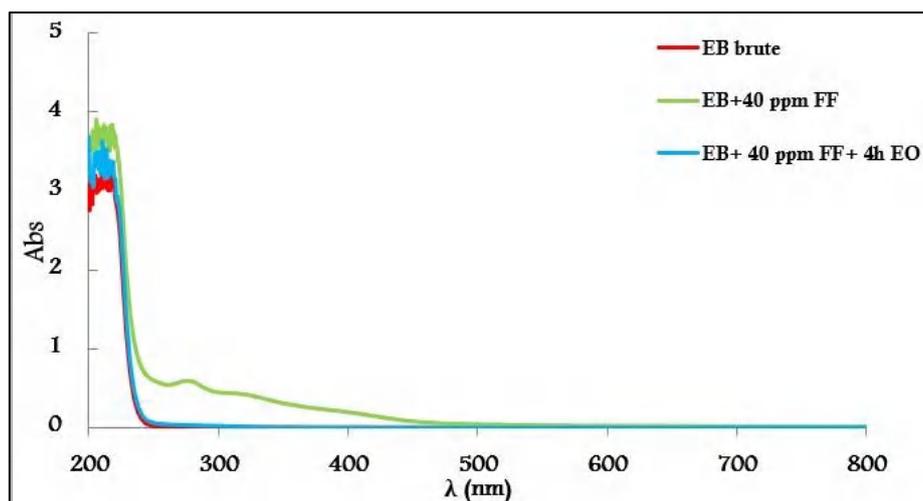


Figure III. 53: Spectres UV-visible de l'eau de Bounouara brute et traitée par 40 ppm de l'extrait des feuilles de fraise obtenus après 3h d'essai d'électro-oxydation, $I= 0,3$ A.

Tableau III. 25 : Variation de carbone totale (CT), carbone inorganique (CI), carbone organique totale (COT) et demande chimique en oxygène (DCO) avec le temps d'essai d'EO effectué pour l'eau de Bounouara traitée par 40 ppm d'extrait des feuilles de fraise, $I= 0,3$ A.

Temps d'essai	Paramètres mesurés			
	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COT (mg/L)	DCO (mg/L)
0h	94	72	22	82
1h	64	51	13	27
2h	36	30	6	5
3h	15	13	1,9	0.7

III. 2. 2. Electrodégradation de l'extrait des feuilles de tomate :

La variation de la DCO et le COT durant l'essai de la dégradation électrochimique de l'extrait des feuilles de tomate à 0.3 A d'intensité du courant pendant 3 heures est montrée dans les Figures (III. 54, III. 55). Ces figures montrent que l'eau de Bounouara traités avec 45 ppm de l'extrait des feuilles de tomate contient de 92 mg/L de la demande chimique en oxygène (DCO) et 28 mg/L de carbone organique totale (COT).

La DCO et le COT diminuent clairement en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation. Après une heure de temps ($t= 1h$), la valeur de la DCO est réduite de 75% pour atteindre la valeur de 21mg/L et la valeur du COT devient 15 mg/L. A la fin de l'essai ($t=3h$), les valeurs de COT et de la DCO deviennent très faibles (1mg/L). Ceci montre la dégradation presque totale d'inhibiteur après l'adoucissement de l'eau de Bounouara.

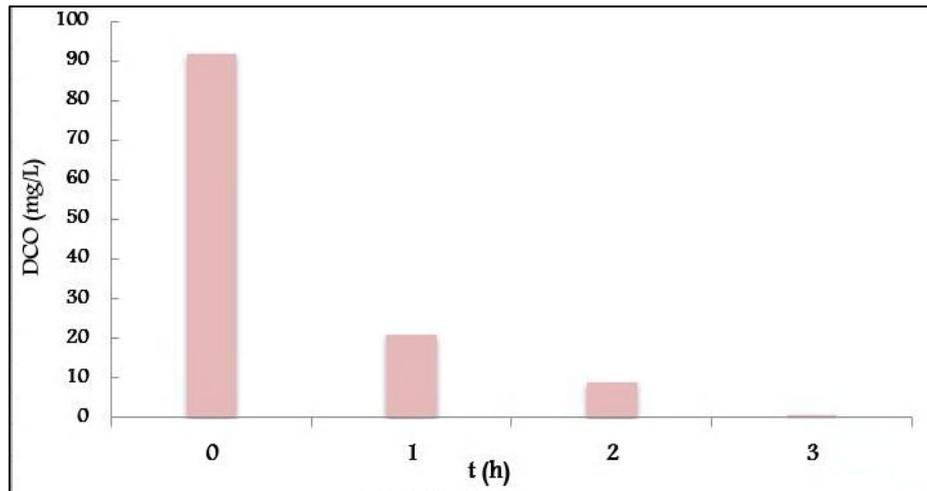


Figure III. 54 : Variation de la DCO en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 45 ppm de l'extrait des feuilles de tomate, $I= 0.3$ A.

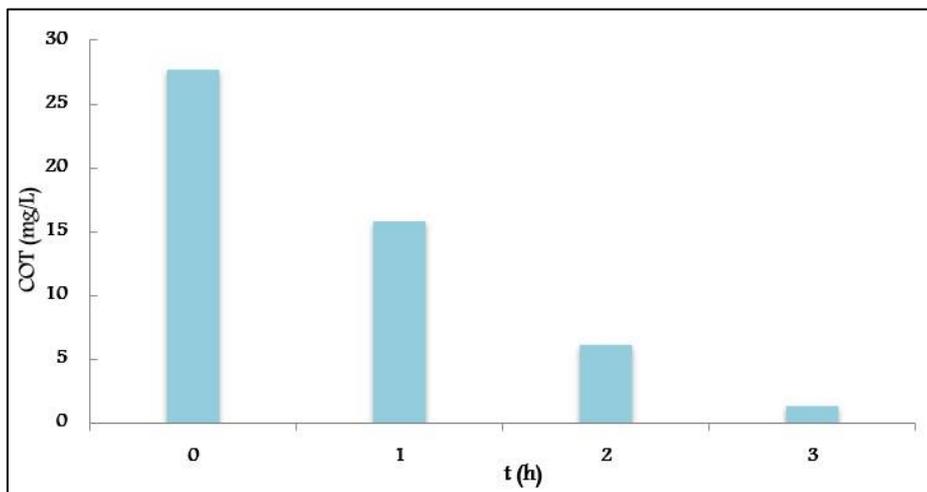


Figure III. 55 : Variation de COT en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 45 ppm de l'extrait des feuilles de tomate, $I= 0.3$ A.

Le Tableau (III. 26) contient la variation de carbone totale (CT), carbone inorganique (CI), carbone organique totale (COT) et demande chimique en oxygène (DOC) en fonction du temps d'essai d'oxydation anodique (électro-oxydation).

Les spectres UV-visible obtenus avant et après les essais d'oxydation anodique des feuilles de tomate (Figure III. 56) montre la décoloration totale de l'eau douce de Bounouara et aucune bande n'apparaît sur le spectre UV Visible après 3 heures d'essai d'électro-oxydation.

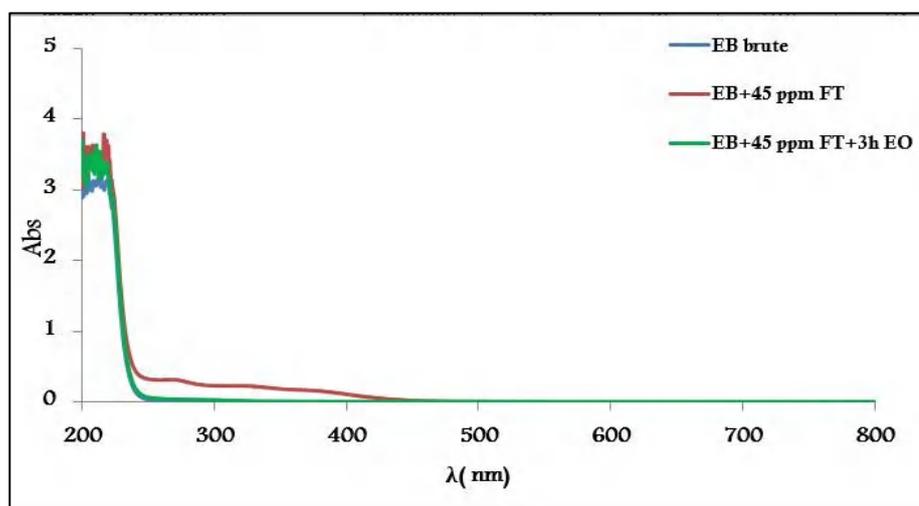


Figure III. 56 : Spectres UV-visible de l'eau de Bounouara brute et traitée par 45 ppm de l'extrait des feuilles de tomate obtenus après 3h d'essai d'électro-oxydation, $I= 0.3$ A.

Tableau III. 26: Variation de carbone totale (CT), carbone inorganique (CI), carbone organique totale (COT) et demande chimique en oxygène (DCO) avec le temps d'essai d'électro-oxydation effectué pour l'eau de Bounouara traitée par 45 ppm de l'extrait des feuilles de tomate, $I= 0.3$ A.

Temps d'essai	Paramètres mesurés			
	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COT (mg/L)	DCO (mg/L)
0h	99	71	28	92
1h	71	55	15	21
2h	31	25	6	9
3h	13	12	1	1

III. 2. 3. Electrodégradation de l'extrait des écorces de grenade :

Comme le montrent les Figures (III. 57, III. 58), l'ajout de 60 ppm d'extrait aqueux des écorces de grenade augmente la valeur de DCO à 120 mg/L et de carbone organique totale à 41 mg/L. Ces valeurs diminuent considérablement en fonction du temps d'oxydation anodique. A la fin de l'essai ($t = 4h$), 99% de la DCO a été dégradée pour diminuer à une valeur de 2 mg/L, la valeur de COT a été réduite à 3mg/L (Tableau III. 27) et le carbone inorganique a également diminué de 98% (de 66 mg/L à 1mg/L).

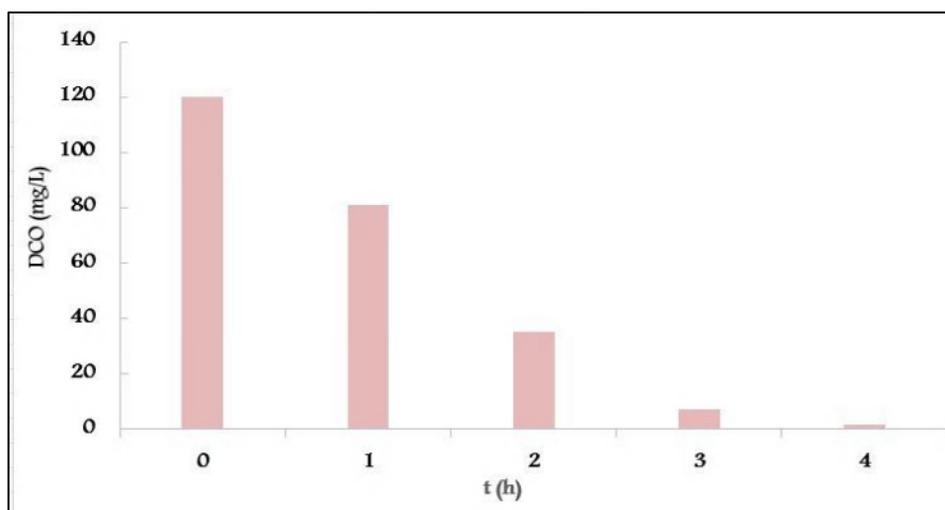


Figure III. 57 : Variation de la DCO en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 60 ppm de l'extrait des écorces de grenade, $I= 0.4$ A.

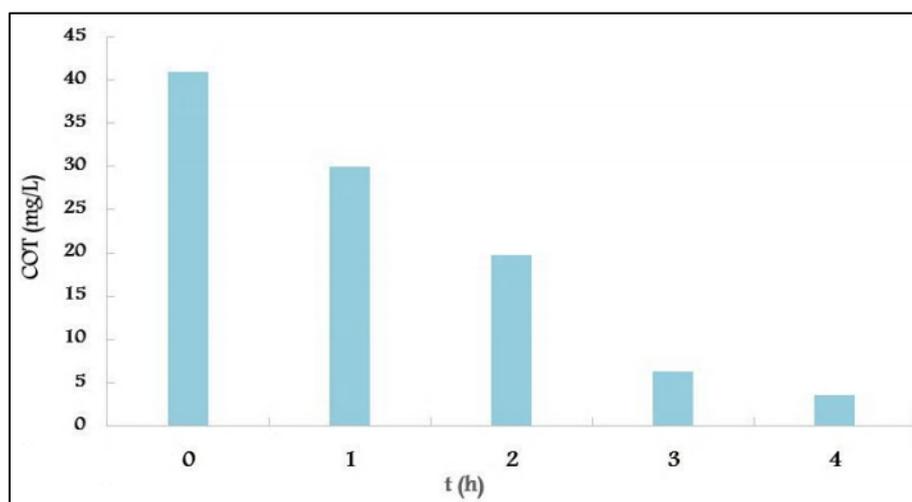


Figure III. 58 : Variation de COT en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 60 ppm de l'extrait des écorces de grenade, $I= 0.4$ A.

Le spectre UV-visible de l'eau de Bounouara traitée par 60 ppm de l'extrait aqueux des écorces de grenade montre une bande très large observée entre 240 nm et 500 nm avec une absorbance qui varie entre 0 et 1.3 (Figure III. 59). Le spectre de l'eau de Bounouara traitée par l'extrait aqueux des écorces de grenade obtenu après 4 heures d'oxydation anodique montre la disparition totale de la bande précédente où on observe que les spectres sont superposés. Cela confirme que l'oxydation anodique a fait dégrader totalement la matière organique résultante du traitement de l'eau de Bounouara par l'extrait aqueux des écorces de grenade.

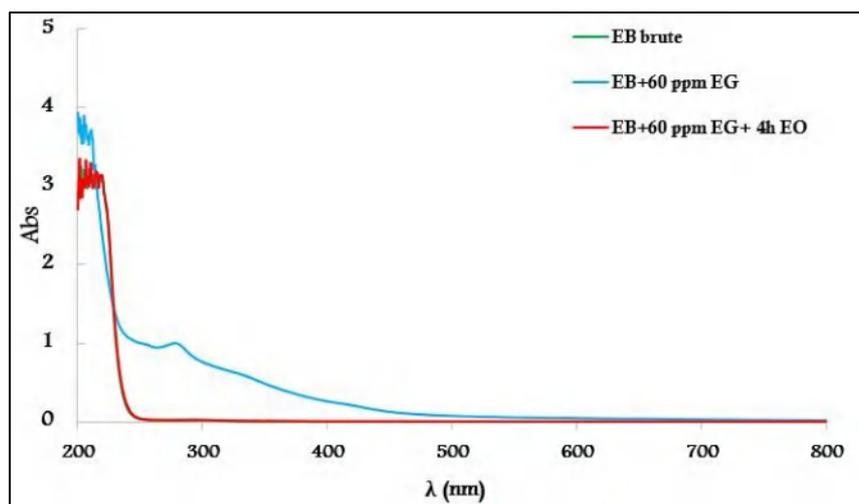


Figure III. 59 : Spectres UV-visible de l'eau de Bounouara brute et traitée par 60 ppm de l'extrait des écorces de grenade obtenus après 4h d'essai d'électro-oxydation, I = 0.4A.

Tableau III. 27 : Variation de carbone totale (CT), carbone inorganique (CI), carbone organique totale (COT) et demande chimique en oxygène (DCO) en fonction du temps d'essai d'oxydation anodique effectué pour l'eau de Bounouara traitée par 60 ppm de l'extrait des écorces de grenade, I= 0.4 A.

Temps d'essai	Paramètres mesurés			
	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COT (mg/L)	DCO (mg/L)
0h	107	66	41	120
1h	67	37	30	81
2h	39	19	20	35
3h	9	3	6	7
4h	4	1	3	2

II. 2. 4. Electrodégradation de l'extrait des écorces et des feuilles de mandarine :

L'électrodégradation de l'extrait aqueux des écorces de mandarine dans l'eau de Bounouara a été effectuée à une intensité de courant de 0.5 A pendant 4 heures. En outre, 3 heures d'électrodégradation de l'extrait des feuilles de mandarine en appliquant la même intensité du courant (0.5 A), ont été suffisantes pour une dégradation totale de la couleur dans l'eau de Bounouara. Les variations des paramètres mesurés pendant les essais d'oxydation anodique sont mentionnées dans les Tableaux (III. 28, III. 29).

Une décroissance régulière de la demande chimique en oxygène (DCO) (Figures III. 60 et III. 63) et de la teneur en carbone organique total (COT) (Figures III. 61 et III. 64) est observée indiquant un degré élevé de minéralisation des espèces facilement oxydées présentes dans les échantillons (eau de Bounouara traitée par les extraits aqueux des écorces ou des feuilles de mandarine).

Après 4 heures de l'électro-dégradation de l'extrait aqueux des écorces de mandarine et 3 heures de l'électro-dégradation de l'extrait aqueux des feuilles de mandarine dans l'eau de Bounouara, la DCO et le COT ont été presque entièrement dégradés (99% et 97% respectivement pour les écorces de mandarine, 99% et 96% respectivement pour les feuilles de mandarine). Le carbone inorganique a également considérablement diminué en fonction du temps des essais d'électro-oxydation.

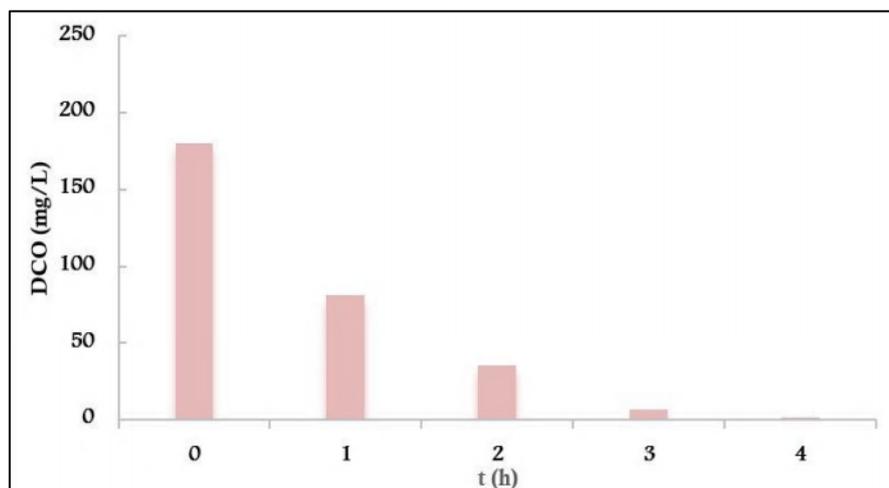


Figure III. 60 : Variation de la DCO en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation pour l'eau de Bounouara traitée par 85 ppm de l'extrait des écorces de mandarine, $I = 0.5$ A.

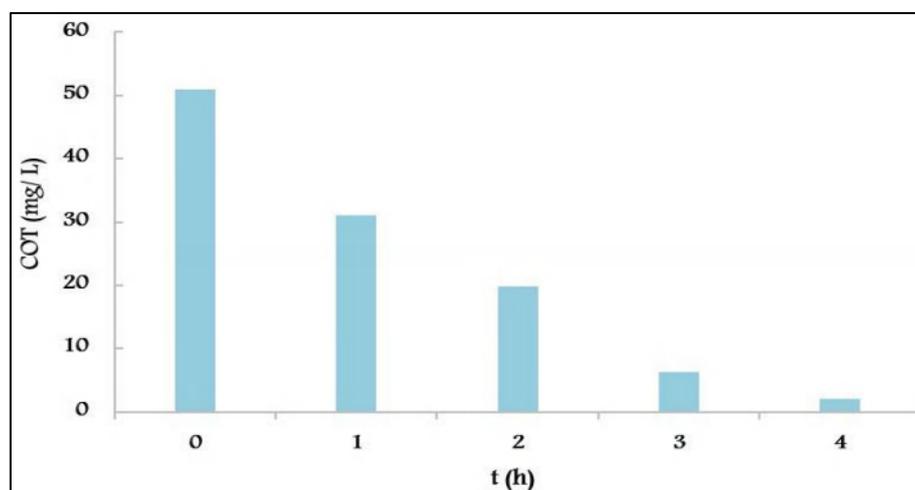


Figure III. 61 : Variation de COT en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 85 ppm de l'extrait des écorces de mandarine, $I = 0.5$ A.

La dégradation élevée de la matière organique (DCO, COT) est confirmée par les spectres UV-visible (Figures III. 62, III. 65), la disparition de la bande observée en présence des écorces ou des feuilles de mandarine est clairement montrée sur les spectres obtenus après les essais d'oxydation anodique, ceci montre que l'eau de Bounouara restaure ses propriétés naturelles et sa couleur transparente.

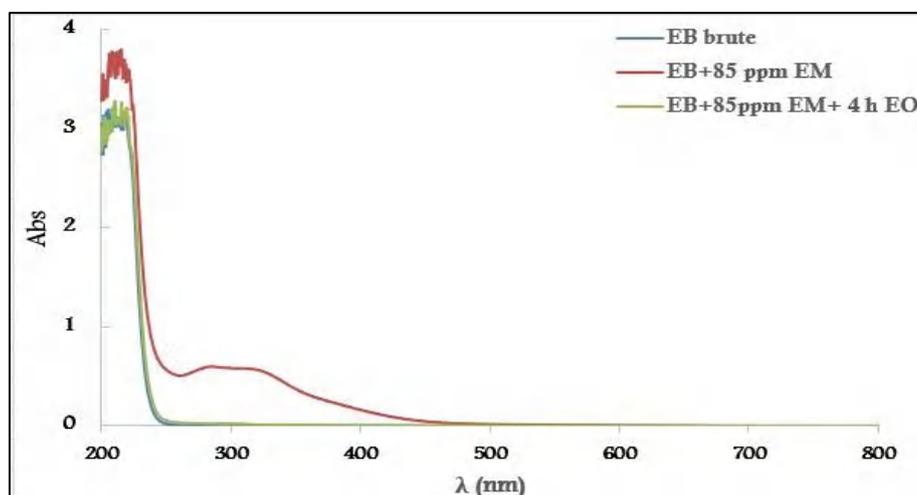


Figure III. 62 : Spectres UV-visible de l'eau de Bounouara brute et traitée par 85 ppm de l'extrait des écorces de mandarine obtenus après 4h d'essai d'électro-oxydation, I= 0.5 A.

Tableau III. 28 : Variation de carbone totale (CT), carbone inorganique (CI), carbone organique totale (COT) et demande chimique en oxygène (DCO) en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation effectué pour l'eau de Bounouara traitée par 85 ppm de l'extrait des écorces de mandarine, I= 0.5 A.

Temps d'essai	Paramètres mesurés			
	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COT (mg/L)	DCO (mg/L)
0h	150	66	51	180
1h	88	37	31	81
2h	38	19	20	35
3h	10	3	6	7
4h	5	1	2	2

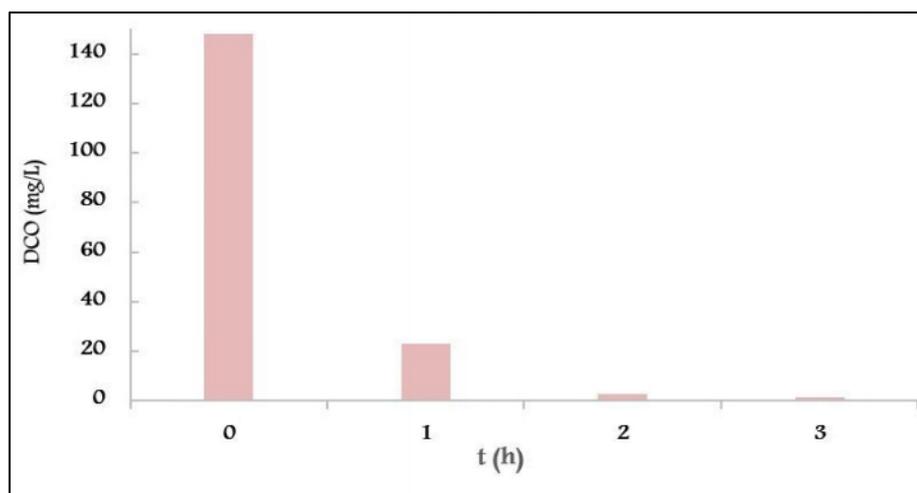


Figure III. 63 : Variation de la DCO en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation de l'eau de Bounouara traitée par 95 ppm de l'extrait des feuilles de mandarine, $I = 0.5$ A.

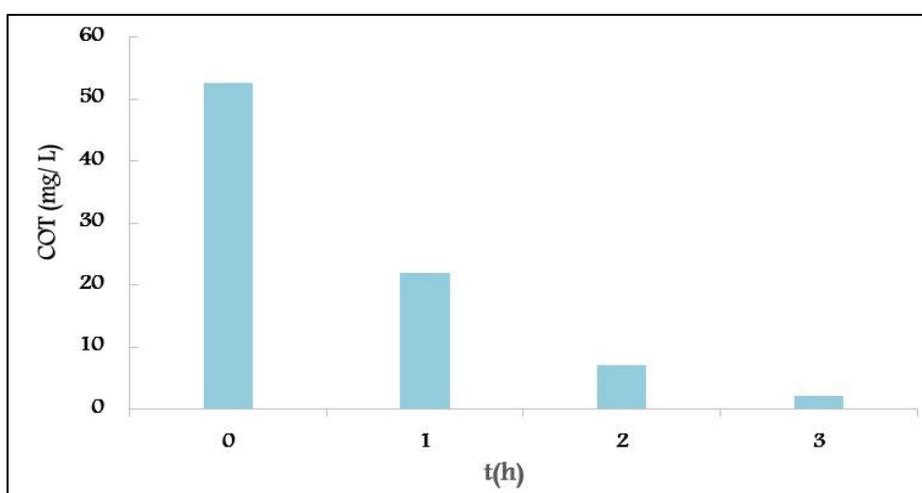


Figure III. 64 : Variation de COT en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation pour l'eau de Bounouara traitée par 95 ppm de l'extrait des feuilles de mandarine, $I = 0.5$ A.

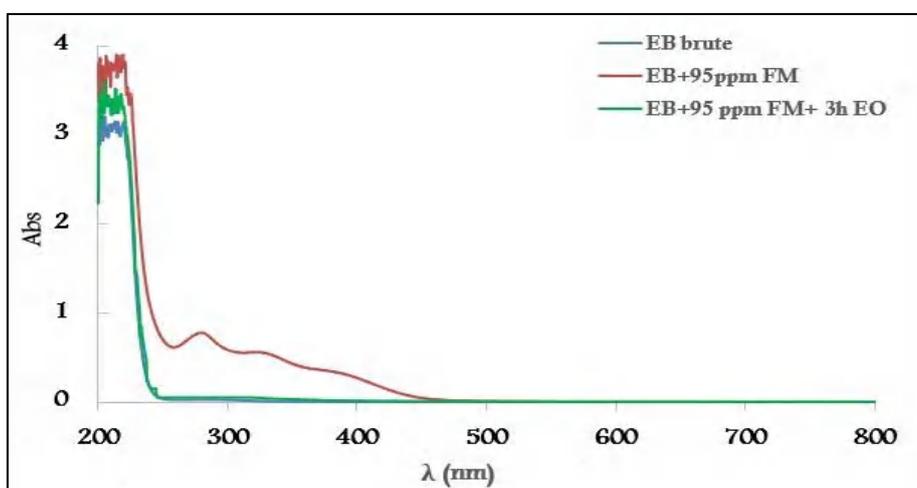


Figure III. 65 : Spectres UV-visible de l'eau de Bounouara brute et traitée par 95 ppm d'extrait des feuilles de mandarine obtenus après 3h d'essai d'électro-oxydation, $I = 0.5$ A.

Tableau III. 29 : Variation de carbone totale (CT), carbone inorganique (CI), carbone organique totale (COT) et demande chimique en oxygène (DCO) en fonction du temps d'essai d'électro-oxydation effectué pour l'eau de Bounouara traitée par 95 ppm des feuilles de mandarine, $I= 0.5$ A.

Temp d'essai	Paramètres mesurés			
	CT (mg/L)	CI (mg/L)	COT (mg/L)	DCO(mg/L)
0h	121	68	53	148
1h	56	34	22	23
2h	16	9	7	3
3h	5	3	2	1.4

III. 2. 5. Conclusion :

L'électro-oxydation par anode BDD est très efficace pour éliminer le carbone organique résultant du traitement de l'eau de Bounouara par les inhibiteurs naturels.

Il a été noté que la décroissance de carbone inorganique pendant les essais d'oxydation anodique est accompagnée d'une déposition de carbone inorganique sous forme des sels minéraux de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium (CaCO_3 et MgCO_3) sur la cathode d'acier inoxydable.

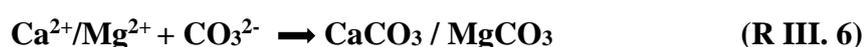
Ces résultats importants nous a donné l'idée d'adoucir l'eau de Bounouara par électrodéposition afin d'éliminer les ions responsable de la dureté (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^-)

III. 3. Prévention du phénomène d'entartrage naturel par électrodéposition de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium :

Dans cette partie, nous avons appliqué une méthode simple et sélective afin de récupérer les dépôts de tartre par électrodéposition contrôlée des ions (calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+})) responsables de la dureté et de la formation de tartre dans les eaux. L'électro-élimination des éléments de la dureté a été appliquée à différentes valeurs d'intensité du courant.

Les résultats de l'élimination électrochimique du calcium et du magnésium par électrodéposition ont prouvé que cette méthode est la meilleure alternative pour l'adoucissement de l'eau potable, en évitant tout type de traitement par ajout des inhibiteurs chimiques ou des inhibiteurs naturels ou d'autres composés à l'eau qui peuvent avoir des effets indésirables sur l'eau traitée, la santé humaine et l'environnement.

L'électrodéposition des ions calcium et magnésium est basée sur la réduction de l'eau ou la réduction de l'oxygène dissout qui se produisent sur la surface de la cathode lorsque le courant est appliqué. Les deux processus produisent une augmentation du pH (**R III. 3**) et (**R III. 4**). En conséquence, dans la couche de diffusion entre la surface métallique et l'interface de solution, les ions hydrocarbonates sont transformés en ions des carbonates ce qui favorise la précipitation du carbonate de calcium (CaCO_3) ou carbonate de magnésium MgCO_3 selon les réactions (**R III. 5**) et (**R III. 6**) à la surface de la cathode.



L'influence des paramètres : type de l'anode BDD ou Ti/Pt/ PbO_2 , surface active de la cathode, vitesse d'agitation et l'intensité du courant anodique sur l'élimination du carbone inorganique (CI), du Ca^{2+} et du Mg^{2+} a été étudiée. Les essais ont été effectués avec des solutions modèles d'eau dure simulant l'eau de Bounouara. Les propriétés d'inhibition du tartre de l'eau traitée ont été étudiées par la mesure de la concentration de carbone inorganique (CI), de calcium et de magnésium dans l'eau traitée et par la caractérisation chronoampérométrique des solutions après électrodéposition. L'influence du rapport molaire Ca/Mg sur l'élimination du carbone inorganique par électrodéposition a également été étudiée en utilisant des solutions avec différentes compositions.

III. 3. 1. Influence du rapport Ca/Mg sur l'élimination du Carbone Inorganique :

Les Figures (III. 66 et III. 67) présentent le pourcentage d'élimination du carbone inorganique et la variation du pH pendant les essais électrolytiques effectués sur les solutions A, B, C, D et E (Tableau II. 5).

On peut observer que l'élimination du carbone inorganique (CI) augmente en fonction de la concentration en ions calcium et diminue en fonction de la concentration initiale d'ions magnésium. Cela doit être dû à la différence de produit de solubilité K_s car le carbonate de calcium a un produit de solubilité K_s de $(8,7 \times 10^{-9})$ plus faible que celui du carbonate de magnésium qui est de $(4,0 \times 10^{-5})$.

Concernant la variation du pH (Figure III. 65), pour les solutions A et B, une très faible teneur ou nulle en calcium entraîne une faible élimination de CI pour les deux solutions A et B, une forte concentration en carbonate rend l'effet tampon carbonate important et la valeur du pH reste constante.

Cependant, lorsque la concentration en calcium augmente dans les solutions C, D et E, le faible produit de solubilité du carbonate de calcium facilite la précipitation des carbonates sous forme de calcite magnésienne, et l'effet tampon est réduit et même annulé pour la solution E après 1 h d'électrolyse. Ces observations indiquent que l'élimination des carbonates augmente en fonction du rapport molaire Ca/Mg.

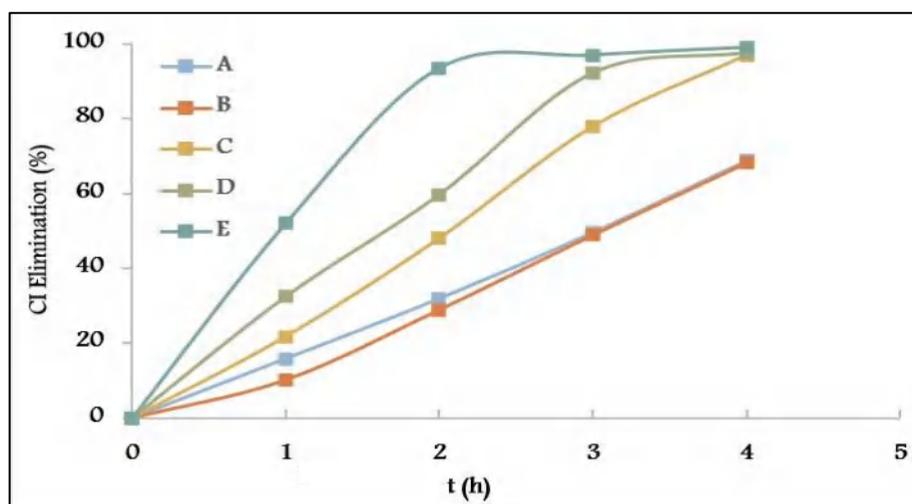


Figure III. 66 : Effet de la composition des électrolytes (Tableau II. 5) sur l'élimination du carbone inorganique pendant les expériences électrochimiques : $I = 0,3A$, cathode SS 10 cm^2 ; anode BDD 20 cm^2 ; volume 200 ml ; vitesse d'agitation 300 tr/min .

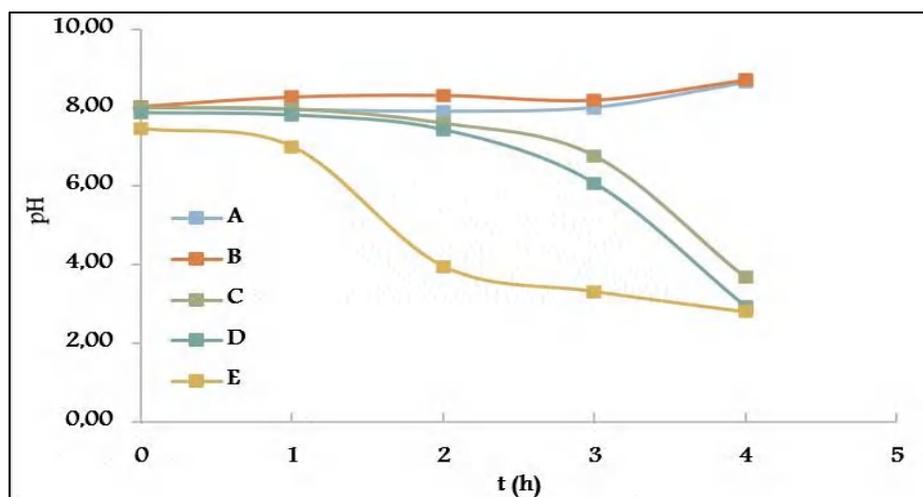


Figure III. 67 : Variation du pH pendant les expériences électrochimiques. $I = 0,3 \text{ A}$; cathode SS 10 cm^2 ; BDD 20 cm^2 anode ; volume 200 ml ; vitesse d'agitation 300 tr /min .

III. 3. 2. Influence de la vitesse d'agitation :

Les Figures (III. 68,) présentent les pourcentages de l'élimination de carbone inorganique (CI), des ions calcium et des ions magnésium obtenus par l'essai d'électrodéposition avec la solution S (solution simulée l'eau de Bounouara) (voir tableau II. 5) à différentes vitesses d'agitation.

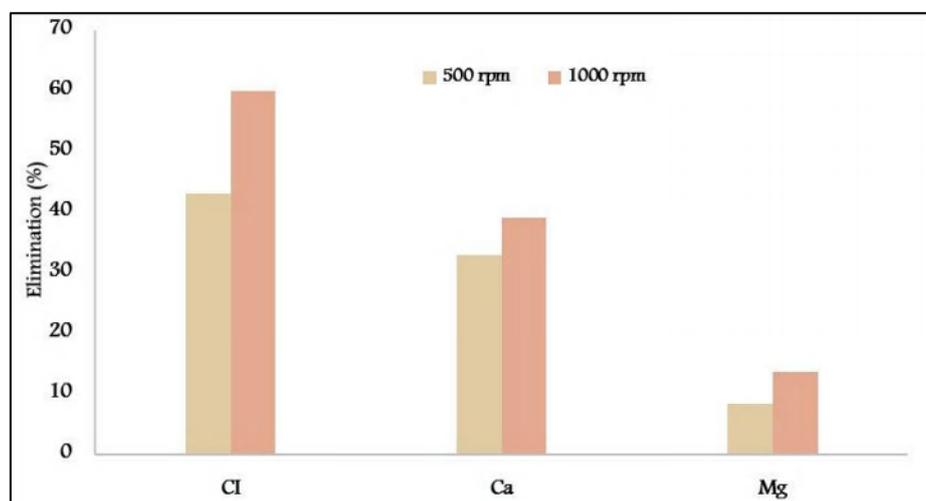


Figure III. 68 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination de CI, Ca^{2+} et Mg^{2+} pendant l'électrolyse ($I = 0,1 \text{ A}$; anode—BDD 20 cm^2 ; cathode—SS 10 cm^2 ; 4 h).

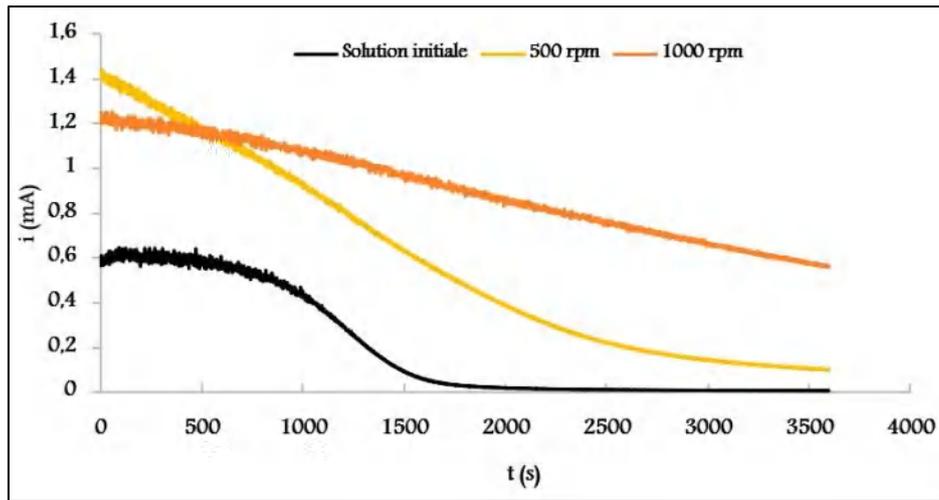


Figure III. 69 : Courbes chronoampérométriques exécutées avec la solution S (solution initial) avant et après les essais électrolytiques effectués à différentes vitesses d'agitation.

La Figure (III. 68) montre une augmentation de l'élimination de carbone inorganique et des ions calcium et magnésium lorsque la vitesse d'agitation passe de 500 à 1000 tr/min. On peut expliquer cette importante augmentation par l'augmentation du transfert de masse à la zone de réaction et une diminution de l'épaisseur de la couche est possible en raison de l'augmentation de la turbulence favorisée par la vitesse d'agitation plus élevée.

L'élimination faible de la teneur en ions à vitesse d'agitation plus faible entraîne une réduction du courant en fonction du temps (Figure II. 69) ce qui est favorisée par l'effet de blocage du dépôt solide formé sur la surface de l'électrode comme le confirme l'allure des courbes chronoampérométriques de la solution initiale et la solution finale réalisées dans des conditions expérimentales similaires mais à des vitesses d'agitation différentes (Figure III. 69).

III. 3. 3. Influence de la surface cathodique :

Puisque les ions de calcium et de magnésium sont éliminés de la solution par la déposition sur la surface de la cathode, différentes tailles de surface de cathode ont été testées dans les essais électrolytiques effectués avec la solution S. Les résultats sont présentés dans la Figure (III. 70).

L'augmentation de la surface de la cathode permet une élimination plus importante de carbone inorganique et des ions calcium et magnésium de la solution pendant l'électrolyse, puisque la surface exposée pour le dépôt en phase solide a doublé. Cette augmentation se produit principalement pour les ions de magnésium et introduit une meilleure performance dans les essais d'entartrage accéléré, comme le montre les courbes chronoampérométriques de la Figure (III. 71). La solution obtenue après électrodéposition effectué avec une cathode de la

plus grande surface (20 cm^2) présente un effet de blocage de courant beaucoup plus faible, avec un courant presque constant en fonction du temps.

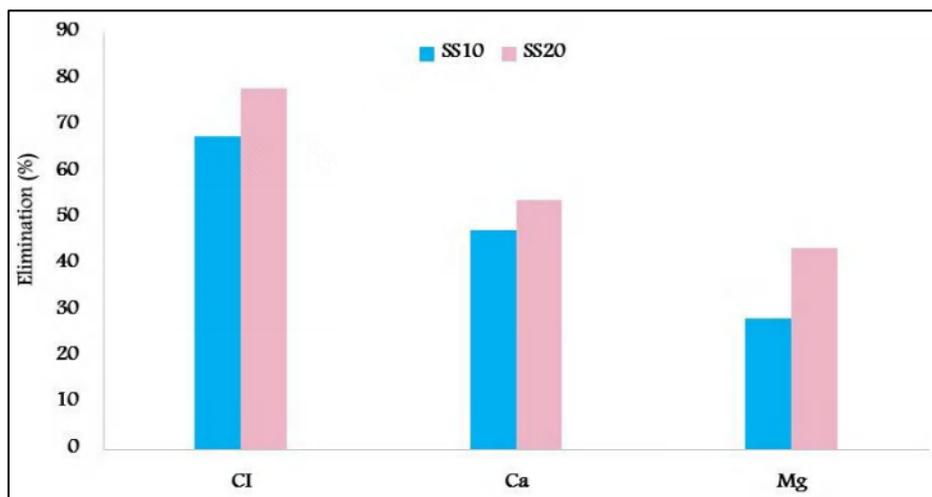


Figure III. 70 : Influence de la surface de la cathode sur l'élimination du carbone inorganique, ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) pendant l'électrolyse ($I = 0,1 \text{ A}$; Anode—BDD 20 cm^2 ; Cathode—SS, 10 ou 20 cm^2 ; Vitesse d'agitation= 1000 tr/min ; 4 h).

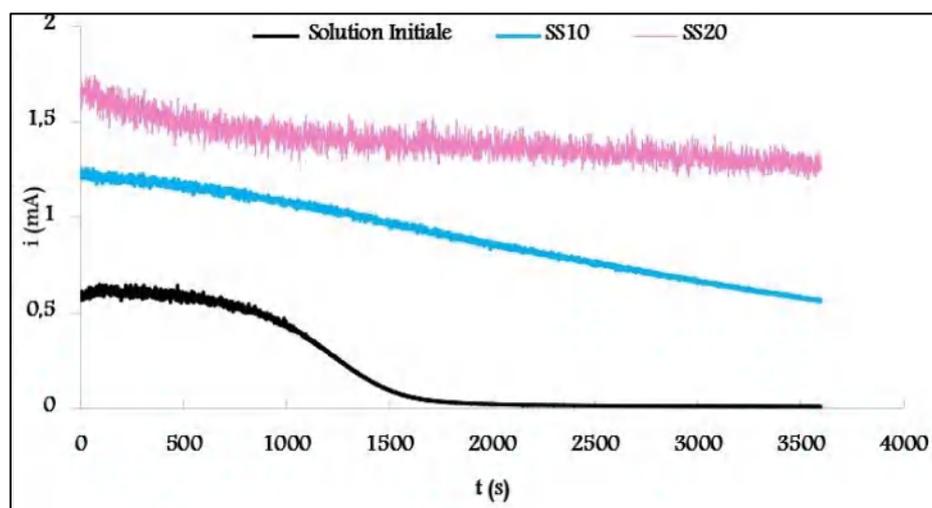


Figure III. 71 : Courbes chronoampérométriques exécutées avec la solution S, avant et après les essais électrolytiques effectués en utilisant différentes surfaces de cathode.

III. 3. 4. Influence de l'intensité du courant :

Bien que les essais d'électrodéposition ont été effectués à des intensités de courant allant de $0,025$ à $0,5 \text{ A}$, on a observé que les faibles valeurs du courants étaient plus efficaces pour atteindre les résultats attendus. Ainsi, les résultats obtenus à des intensités de courant allant de $0,025$ à $0,2 \text{ A}$ sont présentés dans la Figure (III. 72). Lorsque on compare les pourcentages d'élimination de CI et Ca^{2+} , on observe des résultats similaires pour des intensités de courant

de 0,05, 0,1 et 0,2 A. Cependant, les meilleurs résultats d'élimination des ions magnésium (Mg^{2+}) ont été atteints à un courant de 0,1 A. Cette importante élimination de Mg^{2+} a une énorme influence sur les courbes chronoampérométriques, car cette courbe montre le meilleur comportement et aucune réduction du courant n'est observée lors du test d'entartrage accéléré (Figure III. 73). L'intensité de 0,1 A, qui correspond à une densité de courant de 100 A m^{-2} , était également la meilleure condition expérimentale trouvée par Sanjuan et ses collaborateurs [17] qui ont expliqué ce processus par la perte des grande valeurs d'intensité de courants lors de la diffusion contrôlée de ces courants appliqués. Des courants plus élevés peuvent accroître l'évolution de l'hydrogène, ce qui peut même empêcher la déposition des solides.

Le pH final présenté au Tableau (III. 30) est inférieur au pH initial et il est presque indépendant des intensités du courant appliquées. La variation de la conductivité (Tableau III. 30) suit une tendance similaire à celle observée à la Figure (III. 70) pour l'élimination du carbone inorganique, probablement parce que le carbonate/hydrogénocarbonate sont les ions qui contribuent le plus à ce paramètre (les ions carbonates/hydrogénocarbonates sont les plus conducteurs).

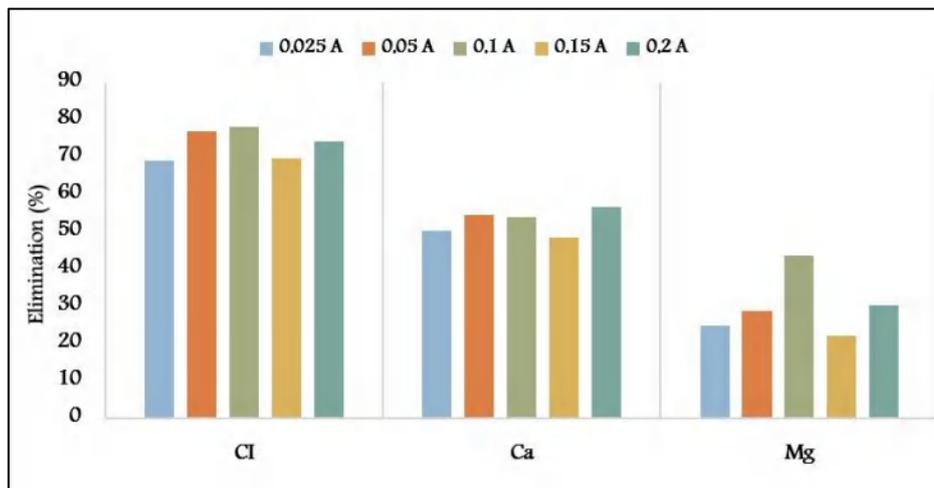


Figure III. 72 : Influence de l'intensité du courant sur l'élimination de Cl, Ca^{2+} et Mg^{2+} pendant l'électrolyse ($I = 0,025$ à $0,2 \text{ A}$; anode — BDD 20 cm^2 ; cathode — SS 20 cm^2 ; vitesse d'agitation — 1000 tr/min ; 4 h).

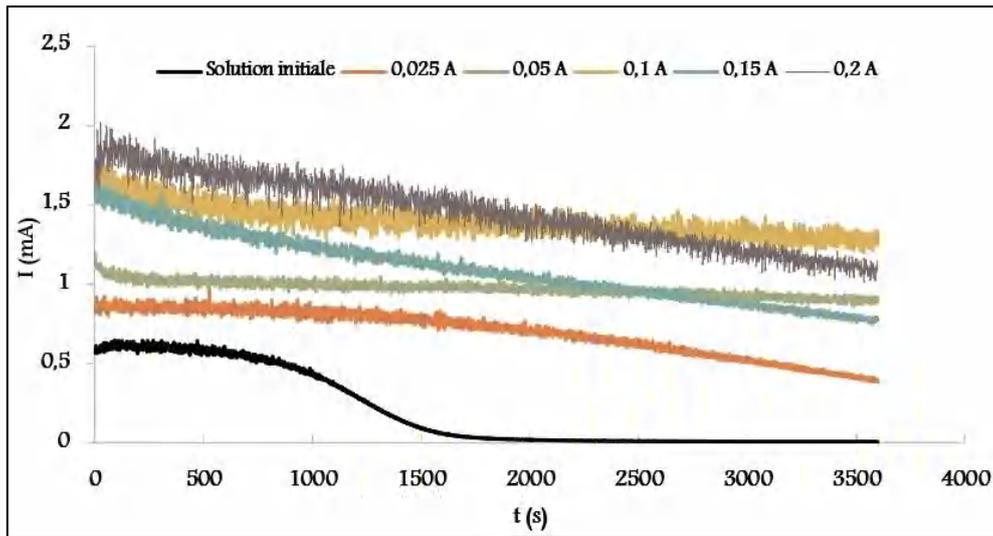


Figure III. 73 : Courbes chronoampérométriques obtenues de la solution S avant (solution initiale) et après les essais électrolytiques à différentes intensités de courant.

Les consommations d'énergie spécifique (CES) par masse de carbone inorganique, Ca^{2+} et Mg^{2+} éliminés pendant les essais effectués à différentes intensités de courant ont été calculés à l'aide de l'équation (III. 3) et sont également présentés dans le Tableau (III. 30)

$$CES_{moy} = \frac{I \cdot E \cdot t}{\Delta c \cdot V} \quad (\text{III. 3})$$

Où (CES) est en kWh kg^{-1} , (I) est en A, (E) en V, (t) en h et (C) est à la variation de la concentration en CI, Ca^{2+} ou en Mg^{2+} au cours des 4 heures des essais, en g L^{-1} , et V est en L [18].

Comme prévu, la consommation d'énergie spécifique augmente en fonction de l'intensité du courant appliquée, car la différence en potentielle augmente en fonction de l'intensité du courant. Il est aussi à remarquer que les pourcentages d'élimination obtenus pour les différents paramètres, en particulier pour le carbone inorganique et Ca^{2+} , ne dépendent pas du potentiel appliqué, comme le montre la Figure (III. 72).

Tableau (III. 30) : Résultats du pH final (pH initial =7,9 ± 0,2), la conductivité réduite (conductivité initiale =1,7± 0.2 mS cm⁻¹), et la consommation d'énergie spécifique par masse de carbone inorganique ou de calcium et magnésium éliminés, lors d'essais électrolytiques effectués à différentes intensités de courant. Anode —BDD 20 cm² ; Cathode—SS 20 cm² ; vitesse d'agitation—1000 tr/min ; 4 h.

Paramètres		I (A)				
		0.025	0.05	0.10	0.15	0.20
pH Finale		6.9	6.6	6.8	7.1	7.1
Conductivité Réduite / $\mu\text{S cm}^{-1}$		365	440	563	507	584
CES/ kWh kg ⁻¹	CI	16.6	32.5	85.0	192.8	217.6
	Ca ²⁺	9.0	20.2	47.05	98.2	104.0
	Mg ²⁺	71.2	176.6	265.2	978.6	929.0

La Figure (III. 74) représente l'énergie consommée pendant les essais électrochimiques en fonction du pourcentage d'élimination des trois paramètres (carbone inorganique, ions calcium (Ca²⁺) et ions magnésium (Mg²⁺)), le fait le plus remarquable est que l'élimination la plus élevée en Mg²⁺ a été obtenue à l'intensité de courant de 0,1 A pour une durée de 4 heures. Par contre l'élimination du carbone inorganique et du calcium (Ca²⁺) n'ont pas été très influencés par les différentes intensités du courant appliquées. Après 4 heures d'essais et pour les différentes intensités de courant appliquées, le carbone inorganique et les ions calcium présentent des valeurs comprises entre 70 et 80 % pour le CI et des valeurs entre 50 et 60 % pour le calcium (Ca²⁺). D'autre part, l'élimination du magnésium (Mg²⁺) a présenté une dépendance beaucoup plus accentuée avec l'intensité du courant de 0.1 A, le courant promouvant le plus haut taux de l'élimination de cet ion (Mg²⁺). Cet effet est peut être lié à l'affinité des ions magnésium (Mg²⁺) à la face arrière de la cathode, et les très faibles intensités du courant n'imposent pas des différences de potentiels suffisamment élevées pour favoriser ce processus. D'autre part, l'intensité de courant très élevée peut favoriser un environnement chaotique, pas adéquat pour le degré de sursaturation nécessaire pour la déposition de solides (dépôts de magnésium).

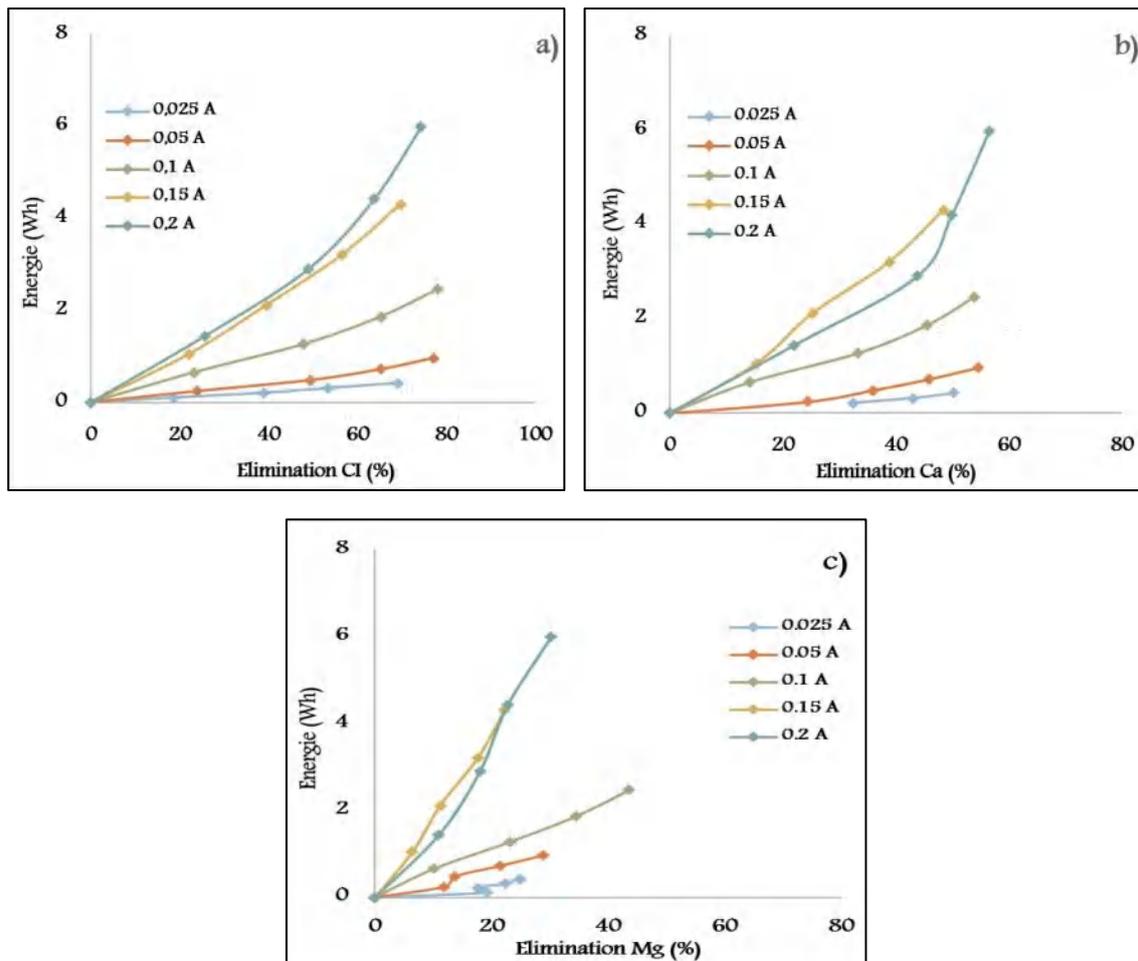


Figure III. 74 : Consommation d'énergie par rapport au pourcentage d'élimination de (a) CI, (b) Ca^{2+} et (c) Mg^{2+} , pendant les essais effectués à différentes intensités de courant. $I = 0,025$ à $0,2$ A ; Anode — BDD 20 cm^2 ; Cathode — SS20 cm^2 ; Vitesse d'agitation — 1000 tr/min ; 4 h.

III. 3. 5. Influence du type de matériau de l'anode :

Pour étudier la possibilité d'utiliser un matériau anodique moins cher, tel que Ti/Pt/PbO₂, les expériences électrochimiques ont été effectuées à différentes intensités de courant en utilisant deux types de matériaux comme anode (Ti/Pt/PbO₂ et BDD) et en utilisant une cathode en acier inoxydable d'une surface de 10 cm^2 . Les meilleures éliminations de CI, de Ca^{2+} et de Mg^{2+} ont été obtenues avec l'anode en Ti/Pt/PbO₂, le CI et Ca^{2+} à $0,1 \text{ A}$ et Mg^{2+} à $0,3 \text{ A}$ (Figure III. 75). Cependant, lorsqu'on a réalisé les essais d'entartrage accéléré, les résultats obtenus avec la solution électrolysée, en utilisant une anode BDD ou Ti/Pt/PbO₂ à une intensité de courant de $0,1 \text{ A}$, a montré qu'une réduction plus élevée du courant (le courant de départ) est observée pour l'électrolyse effectuée avec Ti/Pt/PbO₂ (Figure III.76).

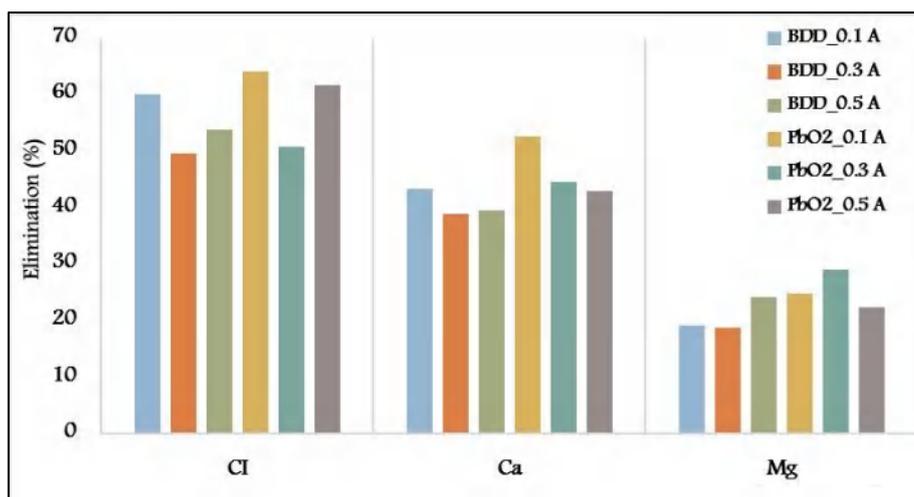


Figure III. 75 : Influence du type de matériau de l'anode et de l'intensité du courant sur l'éliminations de Cl, Ca²⁺ et Mg²⁺, pendant l'électrolyse avec l'Anode de BDD 20 cm² ou Ti/Pt/PbO₂ 10 cm²; Cathode - SS 10 cm²; Vitesse d'agitation - 1000 rpm; 4 h.

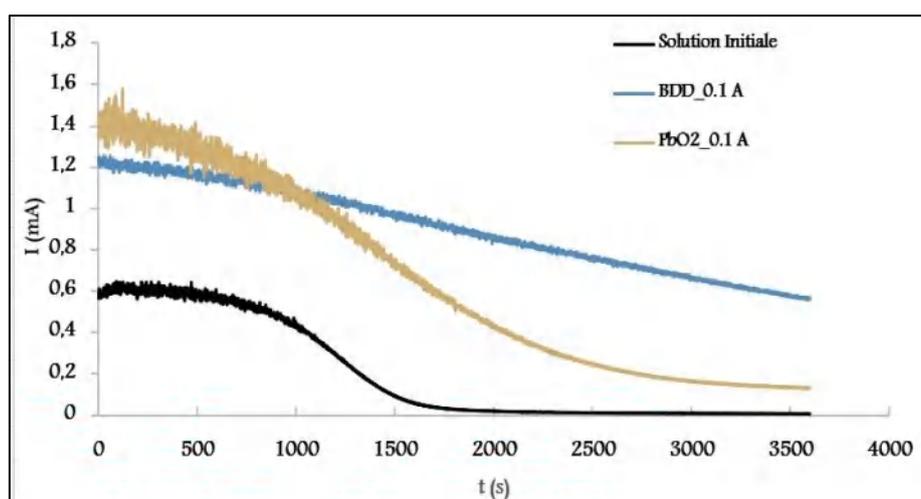


Figure III. 76: Courbes chronoampérométriques réalisées avec la solution S avant et après les essais électrolytiques exécutés à 0,1 A, avec différents matériaux d'anode.

Le Tableau (III. 31) représente la variation du pH final, la conductivité réduite et la consommation d'énergie spécifique pour les tests présentés dans la Figure (III. 75) d'électrolyse avec l'anode de BDD ou l'anode en Ti/Pt/PbO₂. D'après le Tableau (III. 31), la variation du pH des solutions électrolysées était très faible, montrant une petite diminution pour tous les tests, à l'exception de celui réalisé avec l'anode de BDD à 0.1 A. La réduction de la conductivité avec l'anode BDD était quasiment indépendante de l'intensité du courant appliquée, mais pour l'anode de Ti/Pt/PbO₂, la conductivité réduite augmente en fonction de l'intensité du courant appliquée. Les valeurs de consommation d'énergie spécifique ont également fortement augmenté en fonction du courant appliqué. Cette augmentation était plus élevée quand on a

utilisé le Ti/Pt/PbO₂ comme anode, car, pour une intensité appliquée similaire, la différence de potentiel est beaucoup plus élevée pour cette anode, en particulier pour la valeur de 0,5 A. Sanjuán et ses collaborateurs [17], lors de l'électrodialyse des eaux usées synthétiques similaires aux effluents d'une usine de dessalement d'eau saumâtre avec une cathode 3D en laine d'acier inoxydable, ont obtenu une consommation énergétique de 3,3 kWh/kg de CaCO₃ (27,5 kWh/kg de CI). Il s'agit d'une consommation d'énergie bien inférieure aux valeurs observées pour notre étude. Cependant, la composition de ces eaux usées synthétiques contient plusieurs autres ions, comme les chlorures, les sulfates, les nitrates, et une dureté et une alcalinité très différentes qui peuvent influencer la consommation d'énergie.

Tableau III. 31 : Résultats du pH final (pH initial = 7,9 ± 0,2), différence de conductivité (conductivité initiale = 1,7 ± 0,2 mS cm⁻¹) et les consommation d'énergie spécifique par la masse du carbone inorganique, Ca²⁺ et Mg²⁺ éliminés, lors des essais électrolytiques effectués à différentes intensités de courant avec l'anode de BDD 20 cm² ou de Ti/Pt/PbO₂ 10 cm² ; Cathode—SS 10 cm² ; Vitesse d'agitation—1000 tr/min ; 4 heures.

Paramètres		BDD			PbO ₂		
		0.1 A	0.3 A	0.5 A	0.1 A	0.3 A	0.5 A
pH Finale		8.0	7.3	7.4	7.3	7.6	7.6
Conductivité réduite / μS cm ⁻¹		405	399	398	381	449	509
CES/ kWh kg ⁻¹	CI	114	810	1709	124	972	2028
	Ca ²⁺	47	381	895	60	447	1232
	Mg ²⁺	265	3578	6653	559	3038	9810

III. 3. 6. Effet du nettoyage de la cathode sur l'élimination du Carbone Inorganique :

Pour étudier l'influence du dépôt cathodique sur la reproductibilité de l'élimination du carbone inorganique (CI), huit essais consécutifs ont été effectués, avec des solutions S fraîches, sans avoir nettoyé le dépôt cathodique formé dans les essais précédents. La Figure (III.77) présente les résultats obtenus. On peut observer que le dépôt formé n'a pas d'influence significative sur l'élimination de carbone inorganique pour les essais effectués avec une cathode non nettoyée.

Il s'agit d'une bonne évaluation pour le processus de détartrage, car il n'est pas nécessaire de nettoyer ou rénové la cathode souvent.

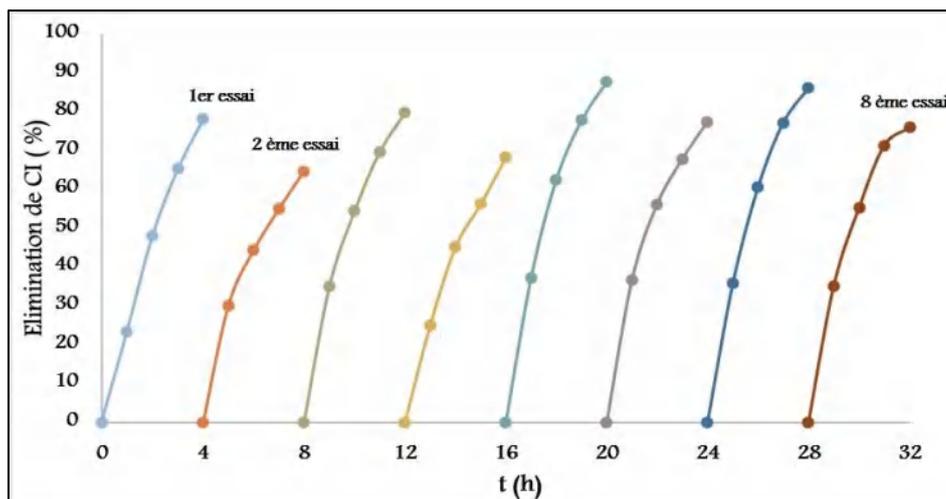


Figure III. 77 : Pourcentage d'élimination de CI dans des essais électrochimiques successifs exécutés sans nettoyer le dépôt formé à la surface de la cathode. Solutions S ; $I = 0,1 \text{ A}$; Anode—BDD 20 cm^2 ; Cathode-SS 20 cm^2 ; Vitesse d'agitation = 1000 tr/min .

Comme lors des essais électrolytiques il y a eu une déposition d'une phase solide sur les deux faces de la cathode, les compositions des dépôts sur le côté faisant face à l'anode et sur le côté arrière de la cathode ont été analysées par SDE (Tableau III. 32). La composition des deux dépôts formés sur les deux faces de la cathode est légèrement différente, avec une teneur plus élevée en carbone et en calcium sur le côté de la cathode face à l'anode, et une plus grande quantité de magnésium sur le côté arrière de la cathode. Néanmoins, les diffractogrammes des rayons X (Figure III. 78) des deux solides formés sur les deux faces de la cathode présentent des phases cristallines similaires. Ils se composent de calcite magnésienne ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)$) et de carbonate d'oxyde de magnésium ($\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$). L'analyse des données de la SDE et de la DRX peut indiquer que le dépôt formé sur la surface arrière de la cathode est plus riche en $\text{Mg}_3\text{O}(\text{CO}_3)_2$ que la surface faisant face à l'anode.

Tableau III. 32 : Composition moyenne du solide déposé sur les deux faces de la cathode pendant 3 essais électrochimiques. Solution S ; I = 0,1 A ; Anode—BDD 20 cm² ; Cathode—SS 20 cm² ; Vitesse d'agitation 1000 tr/min.

Elements	Composition Molaire en pourcentage % des éléments dans les dépôts formés sur la surface cathodique	
	Face avant	Face arrière
C	10.7	7.3
Ca	11.6	9.0
Mg	10.0	13.2
Na	0.2	0.3
Cl	0.1	0.1
O	67.4	70.1

Les photos MEB (Figure III. 79) montrent des morphologies différentes, déjà observées dans des études similaires [17,19]. La morphologie des cristaux des dépôts formés sur la surface arrière de la cathode est plus hétérogène que les cristaux déposés sur la surface faisant face à l'anode, avec des dimensions inférieures à 10 µm.

La différence de la composition entre les dépôts formés sur les deux faces de la cathode doit être liée au : potentiel électrique résultant des différents courants appliqués, la thermodynamique de la formation des cristaux à savoir un équilibre entre l'énergie libre de Gibbs de la formation des différentes structures, la réorganisation spatiale des ions dans les cristaux et les produits de solubilité des sels insolubles.

Ainsi, la structure la plus favorable aux conditions expérimentales appliquées sera formée en premier sur la face avant de la cathode (la surface faisant face à l'anode), les ions restants formeront d'autres structures sur la partie extérieure de la cathode ou sur sa face arrière.

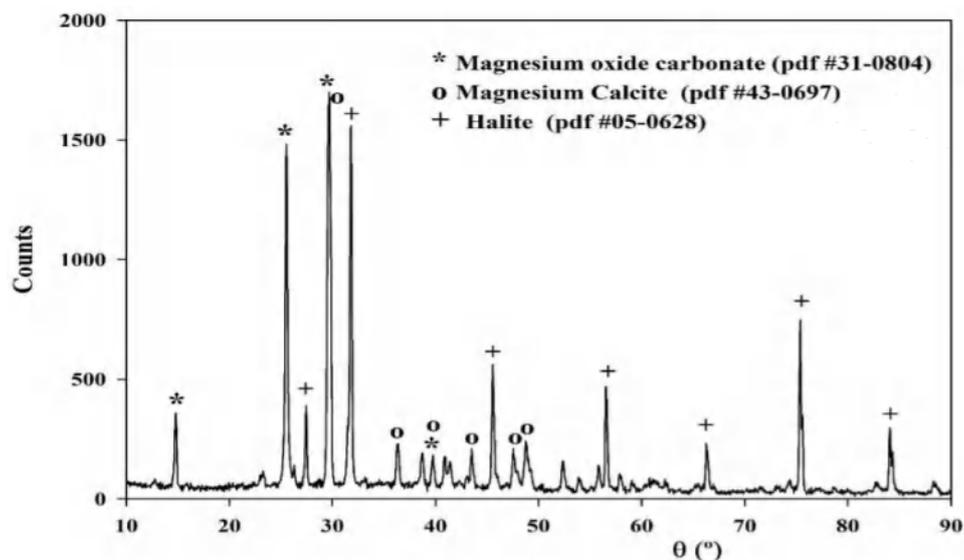


Figure III. 78 : Diffractogrammes des rayons X du dépôt collecté de la surface des deux faces de la cathode après les essais d'électrodéposition.

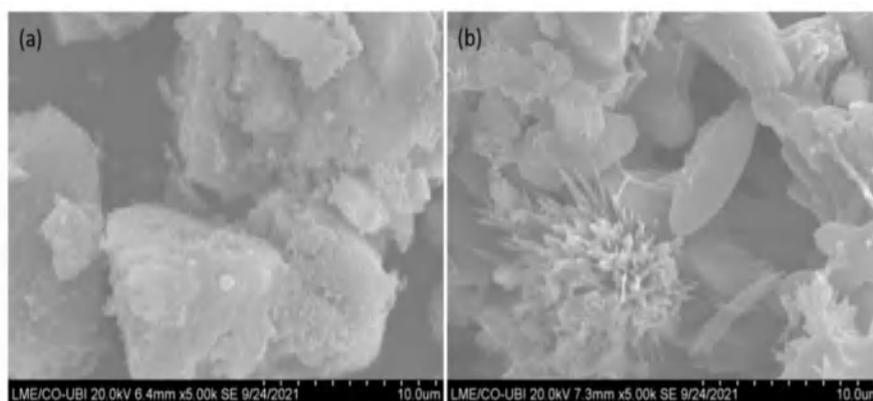


Figure III. 79 : Photos MEB des dépôts collectés (a) de la face avant et (b) de la face arrière de la cathode.

III. 3. 7. Conclusion

L'étude d'électrodéposition nous a permis d'établir les conclusions suivantes :

- le dépôt formé pendant les essais d'électrodéposition est composé de calcite magnésienne et de carbonate d'oxyde de magnésium,
- l'élimination du magnésium est plus sensible à l'intensité du courant appliquée que le calcium ou le carbone inorganique,
- les taux d'élimination de Cl^- , Ca^{2+} et Mg^{2+} augmentent avec la vitesse d'agitation,
- le pourcentage d'élimination de Cl^- , Ca^{2+} et Mg^{2+} augmentent également en fonction de la surface de la cathode.

- les solides déposés sur la cathode n'offraient pas de résistance au dépôt postérieur car le taux d'élimination du CI dans l'essai sept sans avoir nettoyé la cathode était comme celui du premier essai.
- les meilleurs taux d'élimination de CI, Ca^{2+} et Mg^{2+} ont été atteints avec l'anode en Ti/Pt/PbO₂.
- l'élimination du carbone inorganique par l'électrodéposition est plus efficace lorsque le rapport molaire Ca/Mg est supérieur à 1.

Références

- [1] Ledion, J.; Leroy, P.; Labbe, J.P. Détermination du pouvoir incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. T.S.M. L'eau, Juillet-Août. 1985, 323-328.
- [2] Kunjapur, M.M.; Hartt, W.H, Smith, S.W. Influence of temperature and exposure time upon calcareous deposits. Corrosion, 1987, 43, 674 - 679.
- [3] Ketrane, R.; Leleyter, L.; Baraud, F.; Jeannin, M.; Gil, O.; Saidani, B. Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation. Desalination, 2010, 262, 21–30.
- [4] Dirany, A.; Drogui, P.; El Khakani, M.A. Clean electrochemical deposition of calcium carbonate to prevent scale formation in cooling water systems. Environmental Chemistry Letters. 2016, 14, 507–514.
- [5] Rakitin, A.R.; Kichigin.; V.I. Electrochemical study of calcium carbonate deposition on iron. Effect of the Anion. Electrochimica Acta, 2009, 54 ,2647–2654.
- [6] Rosset, R. ; Zidoune, M.; Gabrielli, C.; Keddami, 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.
- [7] Gabrielli, C.; Keddami, M.; Khalil, A.; Rosset, R.; M, Zidoune. Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy. Electrochimica Acta, 1997, 42,1207–1218.
- [8] Lin, W.; Colin, C.; Rosset, R. Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage .T.S.M. L'eau, 1990, 613-620.
- [9] 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). Electrochim Acta, 2003, 48, 1645–1654.
- [10] Deslouis, C.; Festy, D.; Gil, O.; S. Touzain,; Tribollet, B. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques—I. Deposit of CaCO₃ without Mg(OH)₂. Electrochimica Acta, 1998, 43, 1891–1901.

- [11] Mantilaka, M.; Karunaratne, D.; Rajapakse, R.M.G.; Pitawala, H. Precipitated Calcium Carbonate/Poly (Methyl Methacrylate) Nanocomposite Using Dolomite: Synthesis, characterization and properties. *Powder Technol*, 2013, 235, 628-632.
- [12] Abdel-Gaber, A.M.; Abd-El-Nabey, B.A.; Khamis, E.; Abd-El-Rhmann, H.; Aglan, H.; Ludwick, A. Green Anti-scalent for Cooling Water Systems. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012, 7, 11930 – 11940.
- [13] Wang, R.; Ding, Y.; Liu, R.; Xiang, L.; Du, L. *Veg. Cereal Sci. Biotech.*, 4(Special Issue 2) ,2010, 77- 87.
- [14] Ben Amor, Y.; Bousselmi, L.; Tribollet, B.; Triki, E. Study of the effect of magnesium concentration on the deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior. *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 4820–4826.
- [15] Karar, A.; Naamoune, F.; Kahoul, A. Chemical and electrochemical study of the inhibition of calcium carbonate precipitation using citric acid and sodium citrate. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57, 16300–16309.
- [16] Frederic Coe. calcium binding by citrate, *Search Kidney Stone Evaluation*, Université de Chicago. 2015.
- [17] Sanjuán, I.; Benavente, D.; García-García, V.; Expósito, E.; Montiel, V. Electrochemical softening of concentrates from an electrodialysis brackish water desalination plant: Efficiency enhancement using a three-dimensional cathode. *Sep. Purif. Technol*, 2019, 208, 217–226.
- [18] Labiadh, L.; Fernandes, A.; Ciríaco, L.; Pacheco, M.J.; Gadri, A.; Ammar, S.; Lopes, A. Electrochemical treatment of concentrate from reverse osmosis of sanitary landfill leachate. *J. Environ. Manag*, 2016, 181, 515–521.
- [19] Park, J.M.; Lee, M.H.; Lee, S.H. Characteristics and Crystal Structure of Calcareous Deposit Films Formed by Electrodeposition Process in Artificial and Natural Seawater. *Coatings*, 2021, 11, 359.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les conséquences nuisibles du phénomène d'entartrage dans les eaux naturelles dures, nous ont conduits à la recherche des méthodes fiables et moins coûteuses afin d'inhiber la formation du tartre et d'adoucir l'eau destinée à la consommation directe comme eau potable. Notre manuscrit a porté sur l'inhibition du tartre formé par l'eau de Bounouara (site de notre étude), la source principale qui alimente toute la région sud-est de la wilaya de Constantine et qu'elle a une dureté de 60°f.

Deux méthodes ont été appliquées dont la première est fondée sur l'utilisation des extraits aqueux des déchets des produits alimentaires comme des inhibiteurs naturels (les feuilles de fraise, les feuilles de tomate, les écorces de grenade, les feuilles et les écorces de mandarine), où l'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau de Bounouara et des propriétés antitartres des extraits des écorces ou des feuilles des produits utilisés a été réalisés par la méthode d'entartrage accéléré et la mesure des impédances électrochimiques. Les dépôts formés dans l'eau de Bounouara brute et traitée ont été caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que la diffraction des rayons X.

Après le traitement de l'eau de Bounouara par les extraits des produits naturels, une dégradation des inhibiteurs naturels a été effectuée en utilisant la méthode d'oxydation anodique par l'électrode de BDD. L'électro-dégradation des inhibiteurs a été suivie par la mesure de la variation de la concentration du carbone organique et la demande chimique en oxygène. On a suivi la dégradation de la couleur par la spectroscopie UV-Visible.

La deuxième méthode utilisée pour l'adoucissement de l'eau de Bounouara dans notre étude a porté sur l'électrodéposition des ions calcium et des ions magnésium sous forme de sels sur une cathode en acier inoxydable en appliquant une intensité de courant constante. L'évaluation de l'effet du traitement par l'électrodéposition a été effectuée par la mesure des concentrations de carbone inorganique, des ions calcium et des ions magnésium. Une caractérisation chronoampérométrique des solutions traitées a été aussi réalisée pour suivre la variation du pouvoir entartrant de l'eau après l'électrodéposition. Les solides déposés sur la cathode par électrodéposition ont été identifiés par la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que la diffraction des rayons X et la spectroscopie à dispersion d'énergie (SDE).

La caractérisation physico-chimique de l'eau de Bounouara a permis de conclure que cette eau est très dure (60°f) car elle contient des fortes teneurs en ions calcium et hydrogénocarbonate. L'étude chronoampérométrique nous a permis de déterminer le pouvoir entartrant de l'eau de Bounouara à la température de la source 20°C et à la température de 40°C.

L'eau de Bounouara est classée comme une eau très entartrante à 20°C avec un temps d'entartrage de 15.83 min. Le pouvoir entartrant de l'eau de Bounouara augmente avec l'augmentation de la température (40°C) pour devenir une eau extrêmement dure avec un temps d'entartrage de 7.5 min.

Le traitement antitartre de l'eau de Bounouara par les cinq inhibiteurs naturels utilisés augmente considérablement le temps d'entartrage par rapport au temps d'entartrage de l'eau brute de Bounouara, où il a été noté que le pouvoir entartrant diminue avec l'ajout de faibles concentrations des inhibiteurs naturels. L'extrait aqueux des feuilles de fraise reste le plus efficace car il agit à une très faible concentration (1ppm à 20°C).

Les résultats obtenus par l'étude d'impédancemétrie de l'effet des inhibiteurs naturels ont montré que la résistance de transfert de charge diminue en fonction de la concentration de l'inhibiteur ajoutée confirmant la diminution de l'entartrage à la surface d'électrode. Par conséquent, on peut dire que les résultats obtenus de l'étude impédancemétrique cohérent avec ceux obtenus par l'étude chronoampérométrie.

La caractérisation morphologique du tartre formé dans l'eau brute de Bounouara a prouvé la prédominance de carbonate de calcium (CaCO_3) sous forme cristalline de calcite, en plus de sulfate de calcium (CaSO_4). Cette forme cristalline a totalement disparu dans les tartres obtenus à partir de l'eau de Bounouara traitée par les extraits aqueux des inhibiteurs naturels utilisés.

La méthode d'oxydation anodique par BDD a montré une grande efficacité dans l'élimination de la couleur et la matière organique restante dans l'eau de Bounouara après traitement par les bioinhibiteurs et l'eau de Bounouara a restauré ses propriétés naturelles et sa couleur transparente.

L'adoucissement de l'eau de Bounouara par la méthode d'électrodéposition a montré que l'élimination du magnésium est plus sensible à l'intensité du courant appliquée que le calcium et le carbone inorganique. Le taux d'élimination de carbone inorganique (CI), des ions calcium (Ca^{2+}) et des ions magnésium (Mg^{2+}) augmente en fonction de la vitesse d'agitation et la surface de la cathode. Les meilleurs taux d'élimination de CI, Ca^{2+} et Mg^{2+} ont été atteints avec l'électrode de PbO_2 . Il a été également constaté que l'élimination du carbone inorganique par électrodéposition est plus efficace lorsque le rapport molaire Ca/Mg est supérieur à 1.

Finalement, on peut conclure que les deux méthodes d'adoucissement de l'eau de Bounouara utilisées dans notre étude sont très fiables. L'adoucissement de l'eau de Bounouara par les extraits des déchets de produits naturels permet de les valoriser et d'en protéger l'environnement. D'autre part, l'utilisation de la méthode d'électrodéposition permet d'éviter l'ajout de tout composé susceptible de modifier la composition chimique de l'eau.

Résumé

Notre étude porte sur la prévention de la formation des dépôts du tartre des eaux dures de Bounouara ayant une dureté de 60°f par deux méthodes compatibles avec l'environnement: l'utilisation des inhibiteurs naturels et l'électrodéposition contrôlée des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sur une cathode en acier inoxydable à une intensité de courant constante.

Des extraits aqueux de déchets des aliments naturels (feuilles de fraise, feuilles de tomate, écorces de grenade, écorces de mandarine et feuilles de mandarine) ont été utilisés comme nouveaux bioinhibiteurs pour réduire la formation du tartre dans l'eau dure de Bounouara. Après le traitement de l'eau de Bounouara, les bioinhibiteurs ont été éliminés en utilisant la méthode d'oxydation anodique à l'aide d'une électrode de BDD. L'étude chronoampérométrique a montré que l'eau brute de Bounouara est une eau très entartrante avec un temps d'entartrage de 16 min à 20°C et qu'elle devient une eau extrêmement entartrante à une température plus élevée. L'impédancemétrie a confirmé que les dépôts du tartre de l'eau brute de Bounouara sont compacts et adhérents par une valeur de résistance de transfert de charge la plus élevée obtenue. Les dépôts du tartre sont constitués principalement de carbonate de calcium (CaCO_3) sous forme de calcite.

L'évaluation électrochimique a montré que le temps d'entartrage augmente en fonction de l'augmentation de la concentration des inhibiteurs naturels. Les valeurs de la résistance de transfert de charge de l'eau de Bounouara traitée montrent une diminution de la quantité du tartre ainsi que son adhérence. L'extrait des feuilles de fraise est le plus efficace des inhibiteurs, car il réagit à de très faibles concentrations (1ppm à 20°C et 2,5 ppm à 40°C). L'oxydation anodique permet de récupérer la couleur transparente de l'eau de Bounouara après le traitement par les inhibiteurs naturels.

L'électrodéposition contrôlée des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sur une cathode en acier inoxydable à une intensité de courant constante a également été utilisée pour empêcher la formation du tartre. Les résultats obtenus ont montré que le rapport Ca/Mg influence le taux d'élimination du carbone inorganique qui augmente en fonction du rapport Ca/Mg. L'augmentation de la vitesse d'agitation ou de la surface de la cathode favorise l'élimination du carbone inorganique, du Ca^{2+} et du Mg^{2+} . L'intensité du courant appliqué la plus efficace est de 0,1 A. Le dépôt déjà formé sur la cathode n'a pas influencé le taux de la déposition postérieur, et après huit essais consécutifs, le taux de la déposition a été maintenu constant.

Mots clés : Eau dure, Entartrage, Inhibiteurs naturels, Déchets des aliments naturels, Chronoampérométrie, Impédancemétrie, Calcite, Oxydation anodique, Electrodéposition.

Abstract

Our study focuses on the prevention of the scale deposits formation in Bounouara hard waters, having a hardness of 60°f by two environmentally compatible methods: by using natural inhibitors and by controlled electrodeposition of Ca^{2+} and Mg^{2+} on a stainless-steel cathode at a constant applied current intensity.

Aqueous extracts of natural food waste (strawberry leaves, tomato leaves, pomegranate peels, mandarin peels and mandarin leaves) have been utilized as new bio inhibitors to reduce the formation of tartar in Bounouara hard water. After the treatment of Bounouara water, the inhibitors were removed by the anodic oxidation method using a BDD electrode.

The results showed that the raw water of Bounouara is very scaly water with scaling time of 16 min at 20°C and that it becomes more scaly water at a higher temperature. The impedancemetry confirmed that Bounouara raw water scale deposits are compact and adherent by highest charge transfer resistance value obtained. The scale deposits consist mainly of calcium carbonate in the form of calcite. The electrochemical evaluation proved that the scaling time increases as the concentration of natural inhibitors increases. The charge transfer resistance values of the treated Bounouara water show a decrease in the amount of the tartar and its adhesion. the strawberry leaves extract is the most effective inhibitor, because it reacts at very small concentration (1 ppm at 20°C and 2,5 ppm at 40°C). Anodic oxidation allows to recover the transparent color of Bounouara water after treatment by natural inhibitors.

The controlled electrodeposition of Ca^{2+} and Mg^{2+} on a stainless-steel cathode at constant applied current intensity was also used to prevent the scale formation in Bounouara hard water. It was found that : Ca/Mg ratio influences inorganic carbone removal rate. An increase in stirring speed or cathode geometric area favors inorganic carbone, Ca^{2+} and Mg^{2+} removal rates. The most effective applied current intensity is the value of 0.1 A. The deposit formed over the cathode does not seem to influence posterior deposition rate, and after eight consecutive assays, the solid deposition rate was kept constant.

Key words : Hard water, Scaling phenomenon, Natural inhibitors, natural food waste, Chronoamperometry, Impedancemetry, Calcite, Anodique oxidation, Electrodeposition.

ملخص

ترتكز دراستنا على منع أو تقليل نسبة تشكل الرواسب الكلسية في مياه بونوارة العسرة (ذات العسر 60 درجة فرنسية)، وذلك بطريقتين متوافقتين مع البيئة: أولاً عن طريق استعمال مثبتات (محدات) طبيعية، وثانياً عن طريق الترسيب الكهربائي لأيونات الكالسيوم والمغنيزيوم على كاثود من الفولاذ المقاوم للصدأ بتطبيق شدة تيار ثابتة.

تم استخدام المستخلصات المائية لمخلفات بعض المواد الغذائية الطبيعية (أوراق الفراولة، أوراق الطماطم، قشور الرمان، قشور اليوسفي وأوراق اليوسفي) كمثبتات طبيعية جديدة لمنع تشكل الترسبات الكلسية في مياه بونوارة العسرة. بعد معالجة مياه بونوارة باستعمال المثبتات الطبيعية، تم إزالة هذه الأخيرة باستخدام طريقة الأكسدة الأنودية باستعمال إلكترود BDD.

أظهرت النتائج أن المياه الخام لبونوارة تصنف على أنها مياه شديدة التكلس حيث زمن التكلس لديها لا يتجاوز 16 دقيقة عند 20 درجة مئوية، وتصبح أكثر تكلساً عند درجة حرارة أعلى. أثبتت تقنية الممانعة أن مياه بونوارة الخام تشكل رواسب كلسية مدمجة وملتصقة مع تسجيل أكبر قيمة لمقاومة نقل الشحنة المتحصل عليها، تتكون الرواسب المتشكلة من كربونات الكالسيوم في شكل بلورات الكالسيت. تم إثبات أن زمن تشكل الكلس في مياه بونوارة يزداد مع زيادة تركيز المثبتات الطبيعية، قيم مقاومات نقل الشحنة لمياه بونوارة اظهرت نقص في كمية الراسب الكلسي المتشكل وكذا صلابته. مستخلص أوراق الفراولة هو أكثر المثبتات فعالية، لأن فعاليته في الحد من التكلس تظهر ابتداءً من تركيز صغير جداً (1 مغ في اللتر عند 20 درجة مئوية و 2.5 مغ في اللتر عند 40 درجة مئوية). الأكسدة الأنودية أثبتت فعالية كبيرة في استرجاع اللون الشفاف لمياه بونوارة بعد معالجتها بالمثبتات الطبيعية.

تم أيضاً استخدام الترسيب الكهربائي لأيونات الكالسيوم والمغنيزيوم على مهبط من الفولاذ المقاوم للصدأ بتطبيق شدة تيار ثابتة كطريقة لمنع التشكل الطبيعي للرواسب الكلسية، حيث اظهرت النتائج أن: النسبة المولية Ca/Mg تؤثر على معدل إزالة الكربون غير العضوي حيث يزيد معها. الزيادة في سرعة التحريك أو المساحة النشطة للمهبط تزيد من معدل إزالة الكربون غير العضوي، الكالسيوم والمغنيزيوم. شدة التيار المطبقة الأكثر فعالية هي 0.1 أمبير. الرواسب المتكونة مسبقاً على المهبط لا تؤثر على معدل الترسيب حيث انه وبعد ثمانية تجارب متتالية بدون تنظيف سطح المهبط، ظل معدل الترسيب ثابتاً.

الكلمات المفتاحية: المياه العسرة، ظاهرة التكلس، المثبتات الطبيعية، مخلفات المواد الطبيعية، قياس الزمن، قياس المعاوقة، الكالسيت، الأكسدة الأنودية، الترسيب الكهربائي.