

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

N° d'ordre:

Série:.....

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de

Magister

En Chimie Physique et Analytique

INTITULE

**CONTRIBUTION A L'EVALUATION ET
L'INHIBITION DU
POUVOIR ENTARTRANT DES EAUX DURES
PAR
PLUSIEURS PROCEDES**

Option : Traitement des eaux

Par

M^{elle} Semine ras Hadda

Soutenu le : 07 / 06 / 2009

Devant le jury :

Mr A. Chibani	Professeur	Université de Constantine	Président
Mme S. Ghizellaoui	MC	Université de Constantine	Rapporteur
Mr A. Haouam	Professeur	Université de Constantine	Examineur
Mr C. Mouats	Professeur	Université de Constantine	Examineur
Mr K. Djebbar	Professeur	Université de Constantine	Examineur

Mon père

Ma mère

Merci pour tout.

A mes chères sœurs.

A mes chers frères.

A tous mes collègues et amis.

Remerciements

Je voudrai tout d'abord remercier Monsieur le professeur A. CHIBANI pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ce mémoire.

J'exprime toute ma gratitude à Madame S. GHIZELLAOUI, Maître de Conférences à l'Université de Constantine, car elle a été un excellent encadreur. J'ai bénéficié de ses grandes connaissances scientifiques, de sa rigueur, sa persévérance. Elle a été toujours disponible. Elle a suivi attentivement et activement la progression de mon travail, elle a toujours su comment me diriger et me soutenir.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur A. HAOUAM professeur à l'Université de Constantine pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur C. MOUATS professeur à l'Université de Constantine qui a accepté de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur K. DJEBBAR professeur à l'Université de Constantine pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	8
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I Les eaux de consommation	11
I.1 Composition.....	11
I.2 L'équilibre-calcocarbonique.....	12
I.2.1 Le modèle de legrande-poirier.....	12
I.2.2 La sursaturation.....	15
I.3 La cristallisation.....	17
I.3.1 La germination-croissance.....	18
I.3.2 Aspect cinétique.....	19
I.3.3 Les variétés cristallographique du carbonate de calcium.....	19
I.3.3.1 La calcite.....	19
I.3.3.2 L'aragonite.....	19
I.3.3.3 La vatérite.....	20
II Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau	20
II.1 Définition.....	20
II.2 Mesures.....	20
II.2.1 Méthodes électrochimiques.....	21
II.2.1.1 Chronoampérométrie.....	21
II.2.1.2 Chronoélectrogravimétrie.....	25
II.2.1.3 Impédancemétrie.....	29
II.2.2 Méthodes non électrochimiques.....	31
II.2.2.1 Test de potentialité à l'entartrage.....	31
II.2.2.2 Essais d'entartrage sur polyéthylène.....	33
II.2.2.3 Méthode de précipitation contrôlée rapide.....	34
III Influence des métaux sur la précipitation du carbonate de calcium	36
III.1 Cuivre.....	36
III.2 Zinc.....	37
III.3 Fer.....	37
III.4 Manganèse.....	39

CHAPITRES II : PARTIE EXPERIMENTALE

I Site d'étude.....	41
II Modes d'échantillonnage.....	42
III Paramètre mesurés.....	42
IV Essais de potentialité d'entartrage.....	43
IV.1 Mode opératoire.....	43
V Essais de précipitation contrôlée rapide.....	44
V.1 Matériel utilisé.....	44
V.2 Mode opératoire.....	45
VI Essais d'entartrage sur polyéthylène.....	46
VI.1 Matériel utilisé.....	46
VI.2 Mode opératoire.....	46

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

I Evaluation de la qualité des eaux du Hamma.....	50
I.1 Température.....	50
I.2 pH.....	51
I.3 La conductivité.....	51
I.4 TAC.....	51
I.5 La dureté totale.....	51
I.6 Calcium.....	52
I.7 Magnésium.....	52
I.8 Conclusion.....	52
II Essais de potentialité d'entartrage.....	53
II.1 Application du test de potentialité aux eaux dopées.....	57
II.1.1 Dopage des eaux par le Fe.....	57
II.1.2 Dopage des eaux par le Cu.....	58
II.1.3 Dopage des eaux par le Zn.....	59
II.2 Caractéristiques morphométriques des cristaux.....	60
II.3 L'analyse au MEB des précipités.....	62
III Conclusion.....	64
IV Essais de précipitation contrôlée rapide.....	65
IV.1 pH.....	65
IV.2 La résistivité.....	70
V Conclusion.....	74

VI Essais d'entartrage sur polyéthylène.....	75
VII Conclusion.....	77
CONCLUSION GENERALE.....	79
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	82
ANNEXES.....	89

Introduction générale

Les eaux de distribution de la ville de Constantine issues de la ressource en eau Hamma sont sursaturées en carbonate de calcium, sel peu soluble et constituant majeur de tartre.

Lors de leur circulation, ces eaux donnent naissance au phénomène d'entartrage qui entraîne un problème économique important du fait de la faible conductivité thermique de la couche solide qui réduit selon ZIDOUNE (1996) le rendement des échangeurs de chaleur et peut même provoquer des défaillances graves d'installation industrielle.

Aussi, l'augmentation de l'épaisseur de cette couche entraîne des réductions de débit et peut provoquer le grippage des vannes et robinets. L'entretien des installations entartrées ou le remplacement des canalisations revient très cher.

Plusieurs méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant d'une eau ont été menées (LEROY et al. (1993)) en utilisant soit la thermodynamique mais elle nous renseigne ni sur la vitesse de l'entartrage ni sur la réalité du phénomène.

Pour cela, plusieurs procédés chimiques (VERMEULEN et al. (2002), AMADOU DIA et al. (2006), SAADATI et al. (2003)) et par nanofiltration (GHIZELLAOUI (2006), BANNOUD (2001), SOK et ROSSET (2000)) ont été utilisés pour limiter la précipitation du tartre.

Des études ont porté sur l'influence d'ions étrangers sur la précipitation du carbonate de calcium (MEYER (1984), PERNOT (1997)) mais les conditions expérimentales étaient souvent éloignées de celles rencontrées dans les eaux naturelles.

Le but principal que nous nous sommes fixés consiste à déterminer la modification éventuelle du pouvoir entartrant d'eaux dures (Hamma) par des cations métalliques (Cu, Zn, Fe et Mn) en utilisant trois procédés :

- Potentialité d'entartrage.
- Entartrage sur polyéthylène.
- Précipitation contrôlée rapide.

Le choix du Cu et Zn est lié à leur existence dans certains réseaux d'eau alors que le Fe et Mn ont été choisis pour leur présence naturelle dans certaines eaux.

– L'essai de potentialité a été mis au point par FERREUX (1992). Il consiste à déterminer un nombre de cristaux de carbonate de calcium pouvant potentiellement précipiter au sein de la solution.

– L'essai d'entartrage sur polyéthylène repose sur un principe de piégeage électrostatique des germes de carbonate de calcium par une paroi isolante de polyéthylène.

– L'essai de précipitation contrôlée rapide a été développé par LEDION et al. (1997) permet de suivre la cinétique du processus de germination – croissance du carbonate de calcium dans une eau déterminée.

Dans une première partie, nous avons effectué une étude bibliographique portant d'une part sur les eaux de consommation, leur représentation dans le modèle de Legrand – poirier, la cristallisation du tartre.

Et d'autre part, les principaux procédés (électrochimiques et non électrochimiques) d'évaluation et d'inhibition du pouvoir entartrant des eaux.

En dernier lieu, l'influence des cations métalliques sur la précipitation du carbonate de calcium a été présentée.

Dans une seconde partie, la description des méthodes expérimentales utilisées est nécessaire.

La dernière partie concerne l'application des différents procédés d'adoucissement aux eaux dures du Hamma.

Synthèse bibliographique

I. Les eaux de consommations :

I.1. Composition :

Selon PERNOT (1997) l'eau distribuée dans les réseaux est d'origine naturelle et contient donc des quantités variables de composés dissous. Les principaux sont des minéraux sous formes ionisés.

Ils sont classés selon deux catégories suivant leur concentration ionique.

- Les majeurs : dont les concentrations sont supérieures au mg/L.
- Les mineurs : dont les concentrations sont beaucoup plus faibles.

On peut citer dans la première catégorie pour les cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ et K^+ et pour les anions HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , et SiO_3^{2-} . Parmi les cations mineurs on retrouve Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} par exemple et pour les anions PO_4^{3-} , F^-

La qualité des eaux de consommation est garantie par des valeurs de concentrations maximales admissibles (CMA) à ne pas dépasser.

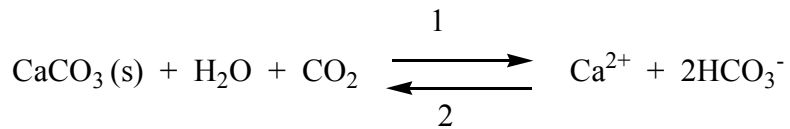
Les eaux naturelles riches en carbonates alcalinoterreux sont dites calcaires. Dans de telles eaux, il est classique de distinguer les éléments fondamentaux des éléments caractéristiques. Les éléments fondamentaux, intervenant dans l'équilibre calcocarbonique, sont les suivants :

- Ca^{2+} et H_3O^+
- HCO_3^- , CO_3^{2-} et OH^-
- H_2CO_3

Les autres espèces présentes dans l'eau constituent les éléments caractéristiques.

I. 2. L'équilibre calcocarbonique :

L'équilibre calcocarbonique (système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$) se traduit par la réaction globale suivante :



Cette réaction globale conduit à considérer trois cas :

- l'eau présente un défaut de CO_2 équilibrant, du carbonate de calcium peut alors potentiellement précipiter (sens 2) : l'eau est dite incrustante.
- l'eau présente un excès de CO_2 libre, le carbonate de calcium tend alors à se dissoudre (sens 1) : l'eau est dite agressive.
- le système est à l'équilibre: l'eau est à l'équilibre calcocarbonique.

Deux approches différentes sont particulièrement intéressantes lors de l'étude des propriétés calcocarboniques d'une eau, à savoir son aptitude à précipiter ou à dissoudre du carbonate de calcium:

- le modèle de Legrand – Poirier
- la notion de sursaturation

Il existe de nombreux modèles mais celui de Legrand-Poirier, le plus complet, est très couramment utilisé.

I.2.1. Le modèle de Legrand- Poirier :

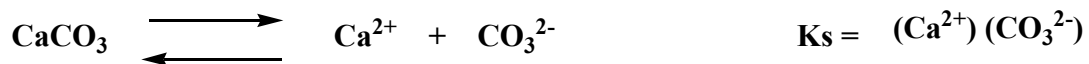
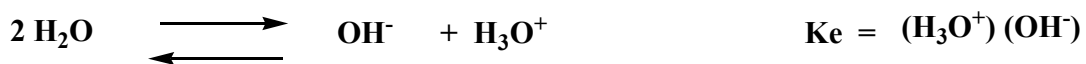
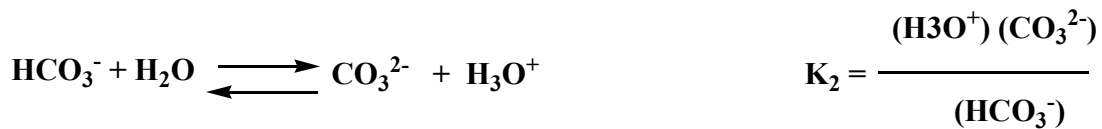
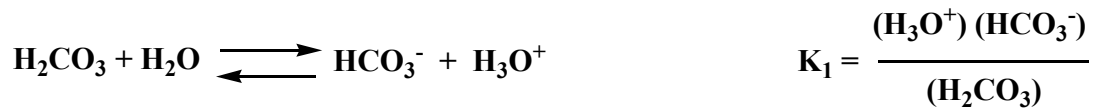
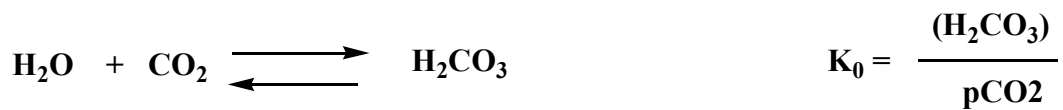
Le modèle de Legrand-Poirier est fondé sur une représentation graphique biaxiale de l'anhydride carbonique total en fonction de la concentration en ions calcium :

$$\text{CO}_2_{\text{total}} = f(\text{Ca}^{2+}) .$$

Il prend en compte :

- la température.
- la force ionique de l'eau.
- la composition complète de l'eau car les premiers calculs se basent sur l'électroneutralité.
- les relations entre les éléments fondamentaux.

Les relations entre les éléments fondamentaux sont les suivantes :



Avec (X) : activité de l'espèce X

P : pression partielle

Chaque constante d'équilibre dépend de la température T (exprimée en Kelvin) selon la relation suivante :

$$\text{Log } K = a + b/T + cT$$

(Le Tableau 1) donne les valeurs de a, b et c permettant de calculer les constantes d'équilibre en fonction de la température de 0 à 50°C (OLIVE, 1978).

Tableau 1 : Paramètres a, b, c

	A	b	c
K₀	-13,417	2299,6	0,01422
K₁	14,8435	-3404,71	-0,03279
K₂	6,498	-2902,39	-0,02379
K_s	13,543	-3000	-0,0401

Ainsi à 25°C on obtient :

$$K_0 = 10^{-1,46}, K_1 = 10^{-6,35}, K_2 = 10^{-10,33}, K_s = 10^{-8,47}$$

Dans un premier temps sont recensées toutes les espèces présentes dans la solution. Puis la relation d'électroneutralité est établie. Suivant les conditions certaines activités peuvent être négligées et on obtient alors une expression simplifiée reliant les ions hydrogénocarbonates, carbonates et calcium. Arbitrairement une valeur pour la concentration en ions calcium est fixée. L'utilisation des relations entre les éléments fondamentaux permet alors de déterminer la concentration en CO₂ totale. Une représentation graphique de ces données est alors possible. Le point représentatif de l'eau est ensuite placé pour définir sa position par rapport à sa courbe d'équilibre calcocarbonique. Ses propriétés calcocarboniques en sont déduites, voir Figure (1).

Si le point est sur la courbe d'équilibre calcocarbonique l'eau est à l'équilibre calcocarbonique. A droite de cette courbe l'eau est incrustante tandis qu'à gauche elle est agressive.

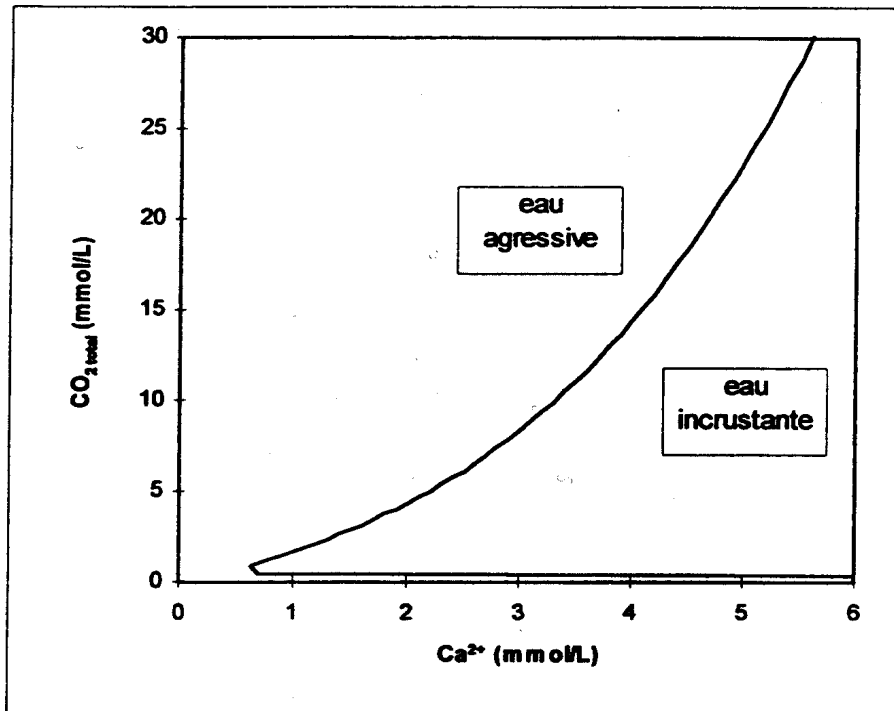


Figure 1 : Représentation d'un diagramme de Legrand-Poirier

I.2.2. La sursaturation :

Une eau est dite en équilibre calcocarbonique quand elle est saturée en CaCO_3 c'est-à-dire que les quantités de Ca^{+2} et CO_3^{-2} respectent le produit de solubilité de l'équilibre suivant :



Si le produit de solubilité est dépassé un précipité de carbonate de calcium peut se former. Mais une eau peut avoir dépassé son produit de solubilité sans pour autant conduire à la précipitation spontanée du carbonate de calcium. Le degré de sursaturation (δ) est alors défini comme étant le rapport entre le produit de solubilité réel et le produit de solubilité théorique:

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

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

δ : coefficient de sursaturation .

En pratique, quatre cas peuvent se présenter suivant les valeurs prises par δ , voir Tableau (2).

Tableau 2 : Les différentes valeurs de δ

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

On peut donc qualifier les eaux selon le schéma récapitulatif donné par la Figure (2) :

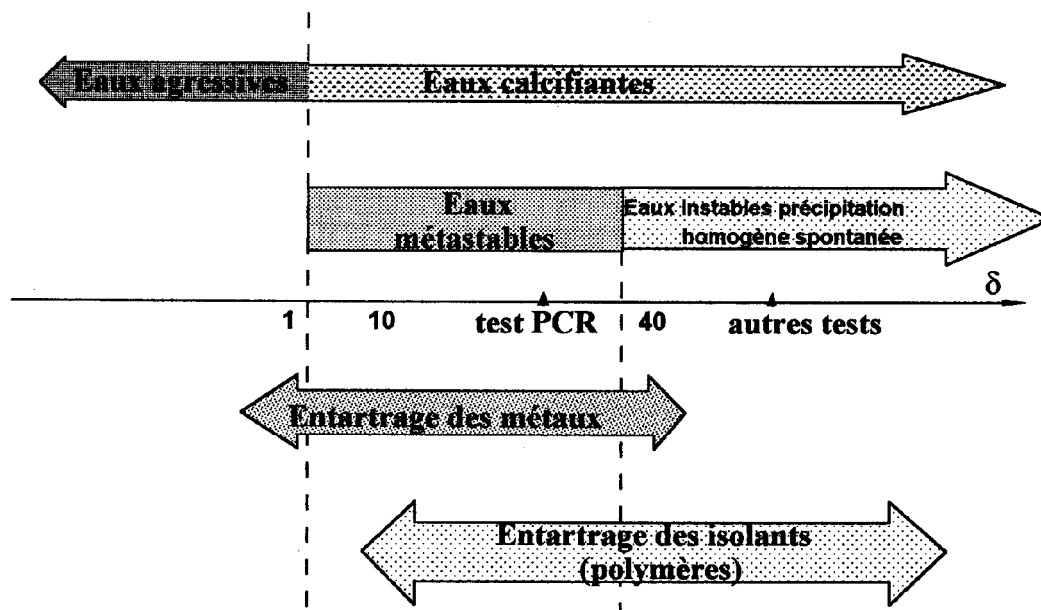


Figure 2 : Domaines thermodynamiques des entartrages
(YANNICK (2002)).

I.3. La cristallisation :

Comme nous l'avons défini précédemment, la première condition nécessaire pour toute cristallisation est la sursaturation. De plus, le degré de la sursaturation doit être suffisamment élevé pour qu'il y ait précipitation spontanée.

Après l'établissement de la sursaturation, le processus de cristallisation comporte deux étapes qui peuvent coexister : la nucléation ou (la germination) et la croissance.

La première phase est la génération (la naissance) des cristaux. La phase de croissance correspond au transport du soluté à la surface des cristaux puis à l'incorporation dans le réseau cristallin d'où une augmentation de la taille des cristaux.

Enfin, une dernière étape est à considérer : le vieillissement (JOLIVET, 1994).

I.3.1. la germination – croissance:

On a formation de germes de CaCO_3 par édification d'un ensemble stable composé de quelques dizaines d'ions hydratés Ca^{2+} et CO_3^{2-} (germination). Ces germes peuvent connaître des phases de croissance différentes Figure (3).

- Il y a apparition d'un cristal colloïdal chargé électriquement résultant de deux phénomènes : la déshydratation du précédent édifice et la capture de nouveaux ions calcium et carbonate. Ce cristal peut croître, se redissoudre et disparaître sous l'action des ions et molécules présents dans l'eau ou peut subsister, se développer et engendrer un phénomène de précipitation générateur de boues.

- le germe peut soit être piégé par une paroi, croître sur celle-ci et conduire à un entartrage, si la liaison est suffisamment forte, soit rester en suspension et être entraîné dans l'écoulement.

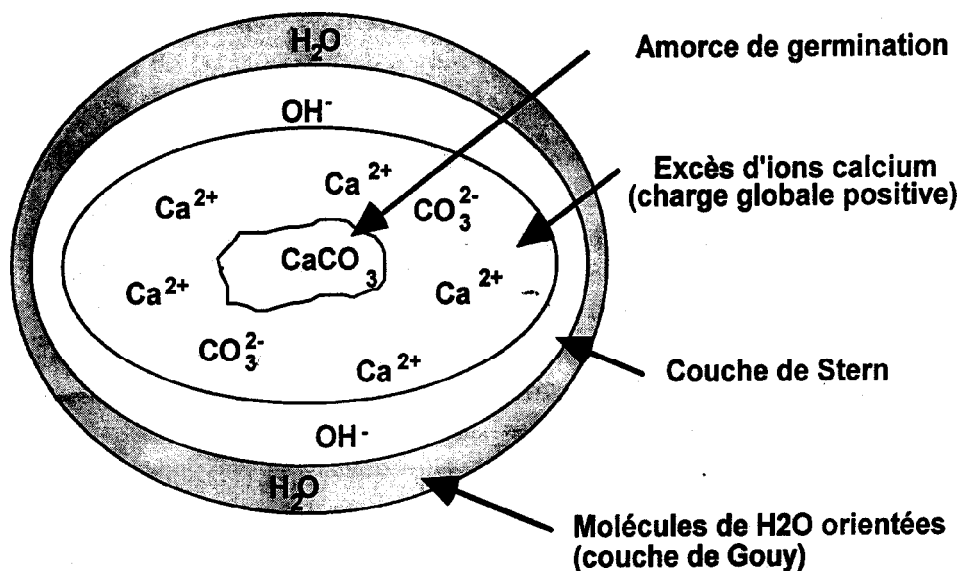


Figure 3 : Colloïde de carbonate de calcium.

I.3.2. Aspect cinétique :

La cinétique d'évolution des germes est primordiale, elle est responsable des différentes évolutions des germes une fois formés. Elle est d'autant plus importante lorsque la sursaturation en ions calcium et carbonates est élevée.

- le germe va croître et régresser puis se dissoudre.
- le germe va croître et évoluer vers un cristal, générateur de boues.
- le germe va être piégé par une paroi, processus d'entartrage.
- le germe reste en suspension et s'écoule.

En particulier, si les germes grossissent très vite, ils joueront un rôle d'antitartre. S'ils restent de petites tailles à l'état colloïdal, le risque d'entartrage est important notamment pour les surfaces isolantes.

I.3.3. Les variétés cristallographiques du carbonate de calcium:

Il existe trois variétés cristallographiques du carbonate de calcium qu'ont été donnés par ROQUES (1990), ZIDOUNE (1996).

I.3.3.1. La calcite:

C'est la variété la plus fréquemment observée dans la nature à la température ordinaire. Elle est anhydre, sa maille élémentaire est rhomboédrique d'après LIN (1991).

I.3.3.2. L'aragonite:

Elle est aussi constituée de carbonate de calcium anhydre. Elle se forme aux températures supérieures à 60°C. Elle est orthorhombique « pseudo- hexagonale ».

Elle se présente en général sous forme d'aiguilles, plus ou moins allongées.

Elle est métastable à la température ordinaire.

I.3.3.3. La vatérite :

Il s'agit encore de CaCO_3 anhydre. Cette forme est intermédiaire entre la calcite et l'aragonite. Elle cristallise dans le système hexagonal. Du fait de sa grande instabilité au contact de l'eau à la température ambiante ses caractéristiques sont mal connues. De plus elle n'existe pas dans la nature. Le faciès le plus fréquemment observé est dit « en lentilles ». La transformation des lentilles de vaterite en aragonite est rapide (quelques heures au contact de l'eau).

II. Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau :

II.1. Définition :

PERNOT (1997) a défini le pouvoir entartrant comme étant la capacité d'une eau à précipiter du carbonate de calcium sous forme d'un dépôt adhérent couramment nommé tartre. Il est important de noter que le pouvoir entartrant n'est pas lié directement à la quantité de calcium ou d'hydrogencarbonate contenue dans l'eau. Ainsi les mesures de TAC, TH ou l'essai au marbre ne sont pas des méthodes suffisantes pour appréhender le pouvoir entartrant de l'eau. En effet il a été remarqué lors de nombreuses études que des eaux de composition relativement identique en calcium et en hydrogencarbonate ne précipitaient pas la même quantité et qualité de tartre. C'est pourquoi différents tests quantifiant le pouvoir entartrant ont été développés (ROSSET, 1993). Nous présenterons ici brièvement les principaux.

II.2. Mesures:

Ces tests n'apportent pas tous les mêmes informations et peuvent se révéler complémentaires. On peut distinguer deux grandes familles de tests quantifiant le pouvoir entartrant :

- les méthodes électrochimiques ou d'entartrage accéléré.
- les méthodes non électrochimiques.

II.2.1. Méthodes électrochimiques:

L'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez long à se manifester dans les installations domestiques ou industrielles. Pour étudier ce problème, il faut disposer de techniques permettant d'apprécier le pouvoir entartrant d'une eau dans un délai aussi court que possible, c'est-à-dire procéder à une précipitation accélérée du carbonate de calcium. Pour ce faire, plusieurs méthodes peuvent être utilisées:

- les méthodes électrochimiques : elles consistent en la formation contrôlée d'un dépôt de carbonate de calcium à une électrode indicatrice, par la réduction de l'oxygène dissous. Afin d'évaluer la cinétique d'entartrage, deux techniques basées sur ce même principe: la chronoampérométrie et la chronoélectrogravimétrie ont été utilisées KHALIL (1994).

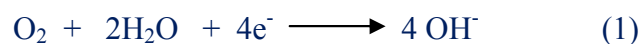
II.2.1.1. Chronoampérométrie:

L'entartrage accéléré par chronoampérométrie a été imaginé par LEDION et al. (1985), LIN et al. (1990), ROSSET et al. (1997). Elle consiste en la précipitation forcée du carbonate de calcium à la surface d'une électrode par une réaction électrochimique.

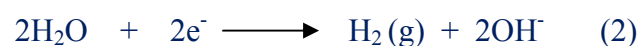
Principe:

Lorsqu'on impose un potentiel suffisamment négatif à une électrode de travail plongée dans l'eau à étudier (à laquelle aucun électrolyte n'a été ajouté). Deux réactions électrochimiques sont possibles :

La réduction de l'oxygène dissous selon :



La réduction de l'eau :



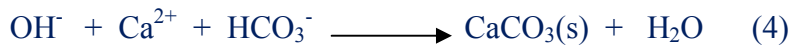
Il a été montré dans des études précédentes, que la réaction électrochimique prédominante est la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau.

Ainsi, au voisinage de l'électrode, (GABRIELLI et al. (1996)) il y'aura une augmentation du pH due à la génération des ions OH⁻ et entraînant la formation de CO₃²⁻ selon la réaction :



Ainsi le produit (Ca²⁺) (CO₃²⁻) augmente et il y a précipitation de CaCO₃ sur l'électrode.

La réaction globale s'écrit :



- la méthode ENSAM (LEROY et al. (1993), utilise une électrode de travail fixe en acier doux XC-10 de 1cm² de surface enrobé dans une résine : la surface de cette électrode subit un prétraitement par brossage. On impose à l'électrode un potentiel de -1V/ECS. Le volume d'eau utilisé est de 500 ml, la température d'essai est de 25°C. La solution est agitée au moyen d'un barreau magnétique.

Chronoampérométrie au potentiel d'entartrage:

Une fois un potentiel d'entartrage choisi, on impose celui-ci à l'électrode et on trace la courbe $i = f(t)$. La décroissance du courant est due au recouvrement de l'électrode par les cristaux de CaCO₃ qui la rendent progressivement isolante.

Cette courbe dont une forme typique est présentée Figure (4) est exploitée de façon à définir un temps et un indice d'entartrage. Pour ce faire, on trace la tangente au point

d'inflexion et on mesure le temps t_E dit temps d'entartrage correspondant à son intersection avec l'axe des abscisses.

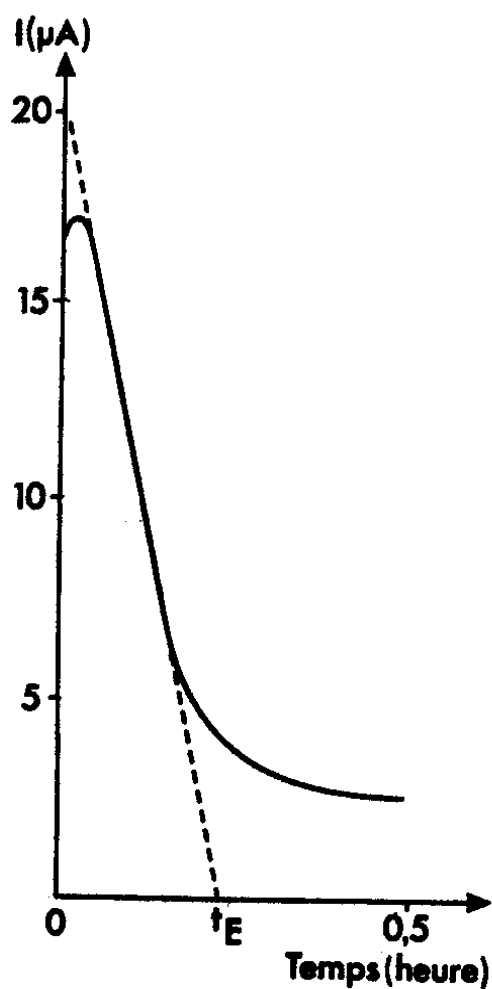


Figure 4: Courbe chronoampérométrique à une électrode tournante de platine (Eau de Paris).

L'indice d'entartrage est défini par :

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

Cet indice permet de classer les eaux comme suit :

Eau extrêmement entartrante	$100 < I < 1000$
-Eau très entartrante	$15 < I < 100$
-Eau moyennement entartrante	$5 < I < 15$
-Eau peu entartrante	$0.5 < I < 5$

Les valeurs numériques de cet indice d'entartrage doivent être considérées avec précaution car elles dépendent des conditions opératoires. Toutefois, on peut l'utiliser pour juger de l'efficacité d'un traitement antitartre dans la mesure où l'on opère toujours dans les mêmes conditions. Mais il faut se garder de comparer les indices déterminés par des expérimentateurs différents.

On définit un indice d'efficacité :

$$I_E = \frac{t_E (\text{eau traitée}) - t_E (\text{eau non traitée})}{t_E (\text{eau traitée}) + t_E (\text{eau non traitée})} \cdot 200$$

Sur la courbe $i = f(t)$, on peut aussi noter la valeur du courant résiduel i_{RES} dans la partie finale car elle est porteuse d'informations quand à la qualité du dépôt (compacité, adhérence).

II.2.1.2. Chronoélectrogravimétrie (CEG):

L'entartrage accéléré, initialement développé par LEDION et al. (1985) avec une électrode classique dans le cadre de la chronoampérométrie a été généralisé à l'emploi d'une microbalance à quartz qui présente l'avantage de suivre, en fonction du temps, la variation de la masse de tartre déposée à l'électrode constituée par un dépôt métallique inattaquable (or, platine) sur le quartz de la microbalance KHALIL et al. (1992).

La CEG repose sur l'effet piézoélectrique découvert en 1910 par VOIGT. Cet effet a d'abord été appliqué par T.NOMURA à la mesure de la masse de dépôts métalliques formés au cours d'une électrolyse. La méthode a été adaptée à l'entartrage accéléré par KHALIL (1994) qui a pu ainsi mesurer la masse des dépôts de carbonate de calcium.

L'électrode indicatrice est constituée par un disque de quartz de 2.5 cm de diamètre (soit 4.9 cm^2) et de 0.3 mm d'épaisseur, recouvert sur sa face externe, c'est-à-dire celle en contact avec la solution, d'une pellicule d'or de 1.26 cm de diamètre (soit 1.25 cm^2) et sur sa face interne, d'une piste électrique en or assurant le contact avec un oscillateur Figure (5). Celui-ci excite le quartz qui vibre à une fréquence de 5MHz lorsqu'il n'est recouvert d'aucun dépôt. Le mode principal de vibration du quartz est transversal et on considère que l'on peut négliger les vibrations en cisaillement.

La fréquence de vibration varie proportionnellement avec la masse d'un composé déposé en faible quantité sur l'électrode. Elle diminue en présence d'un dépôt. SAUERBREY a établi la relation existant entre la variation de la masse et celle de la fréquence :

$$\Delta f = - \frac{2 f_0^2}{d v S} \Delta m$$

Avec :

f_0 : fréquence de vibration du quartz en l'absence de dépôt.

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

d : densité du quartz.

s : surface active du quartz.

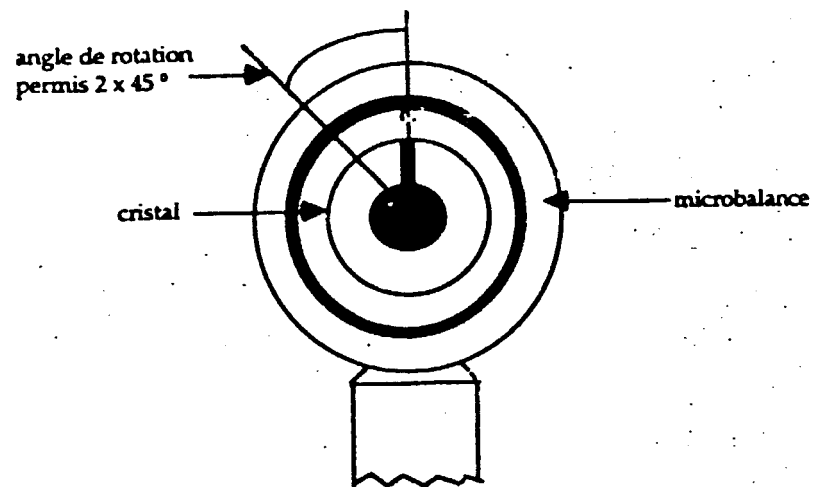
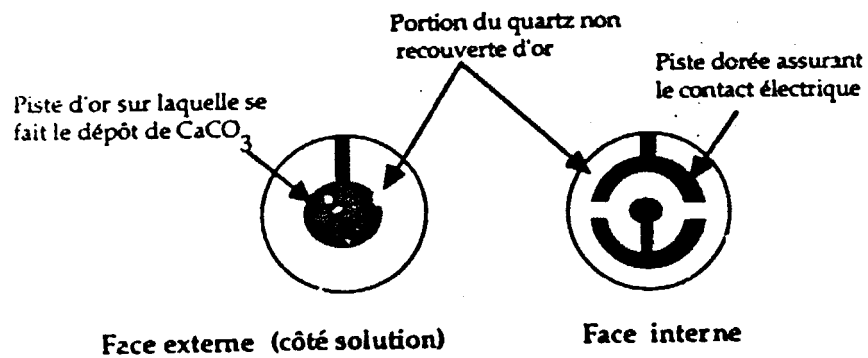


Figure 5 : Schéma des deux faces du cristal de quartz et de son montage dans une microbalance GUYEN (1996).

II.2.1.2.1. Le montage expérimental utilisé en CEG:

Le film d'or recouvrant le quartz de la microbalance constitue l'électrode de travail dans un montage potentiostatique classique à trois électrodes Figure (6), nous avons utilisé:

- un potentiostat TACUSSEL
- une électrode de référence auxiliaire en platine TACUSSEL, type XM-140.
- une électrode de référence au calomel KCl saturé, type XR-110.
- une cellule de 500 cm³ thermostatée.
- un agitateur magnétique permettant d'assurer un régime de diffusion convective stationnaire.
- une sonde en CPVC, MAXTEK, type MPS-500 comportant à son extrémité le quartz.
- un boîtier MAXTEK type PM-500 permettant la mesure de la fréquence de vibration du quartz et celle de la masse déposée.
- un enregistreur ABB type SE120, GOERZ pour suivre les variations de la masse de tartre en fonction du temps.

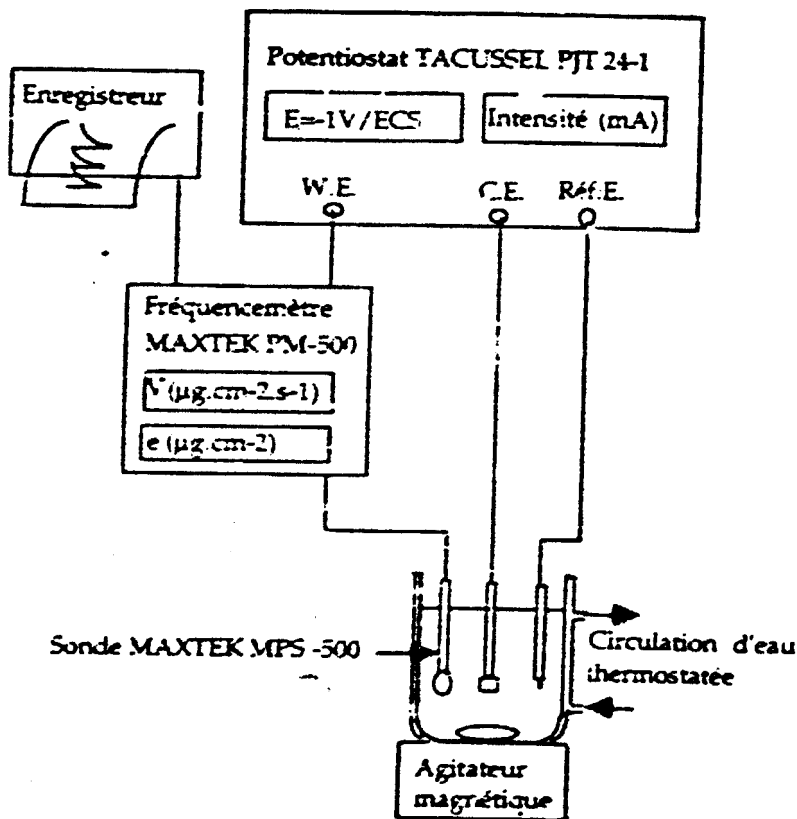


Figure 6 : Schéma de principe de la microbalance à quartz

Morphologie des courbes chronoélectrogravimétriques :

Une courbe chronoélectrogravimétrique type est représentée Figure (7).

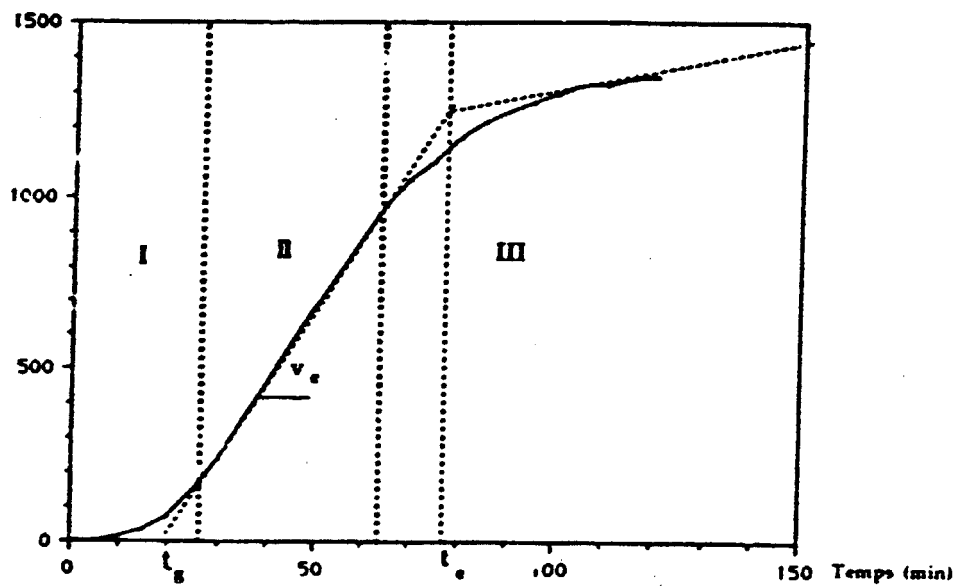


Figure 7 : Courbe chronoélectrogravimétrique type

On distingue trois parties :

Dans une première partie (I), la masse de tartre croît très lentement, il s'agit de la phase de germination des premiers cristaux de carbonate de calcium.

Dans la deuxième partie (II), les cristaux de CaCO_3 croissent à partir des cristaux déjà formés, c'est la phase de croissance. Les cristaux grossissent jusqu'à atteindre une dimension du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche de diffusion dans laquelle existe le gradient de pH (KHALIL, 1994). Ensuite, de nouveaux cristaux viennent combler les espaces laissés libres entre les cristaux. Durant cette étape, la masse de tartre croît linéairement en fonction du temps.

Dans la troisième 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 que très lentement (ou pas du tout) ce qui conduit à un palier horizontal ou très légèrement incliné.

Paramètres déduits de l'analyse d'une courbe CEG

$-t_g$ (s) est le point d'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses, il est appelé « temps de germination ».

$-v_e$ ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) est la vitesse d'entartrage: c'est la pente de la partie linéaire.

- t_e (s) est le temps d'entartrage : c'est l'abscisse du point d'intersection de la partie linéaire avec le palier.

Plus t_g et t_e sont grands plus l'eau a un faible pouvoir entartrant.

II.2.1.3. Impédancemétrie:

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

Lorsque la fréquence varie, la courbe obtenue dite diagramme d'impédance (sur laquelle on porte la valeur de la fréquence qui diminue de gauche à droite) combine les caractéristiques des deux cas limites précédents (fréquence nulle et fréquence infinie). En extrapolant la partie semi-circulaire du diagramme, on peut accéder à la résistance haute fréquence R_{hf} (LEDION et al.(1985).

Celle-ci permet d'apprécier globalement, dans le cas d'une interface métal-dépôt de carbonate de calcium-électrolyte, l'importance, l'adhérence et la compacité du dépôt de carbonate de calcium formé à une électrode de platine par électrolyse à potentiel contrôlé de l'oxygène dissous.

La Figure (8) représente les diagrammes d'impédance des dépôts de carbonate de calcium obtenus avec de l'eau de Paris à laquelle on a ajouté des quantités croissantes d'ATMP. Un contrôle par transfert de masse n'est observé que dans le cas de l'eau brute. Dès l'addition de 0,1 mg L⁻¹ d'ATMP, la branche diffusionnelle disparaît et il ne subsiste que la boucle semi-circulaire dont le diamètre représente la résistance haute fréquence R_{hf} et qui diminue régulièrement avec la concentration en ATMP Figure (9).

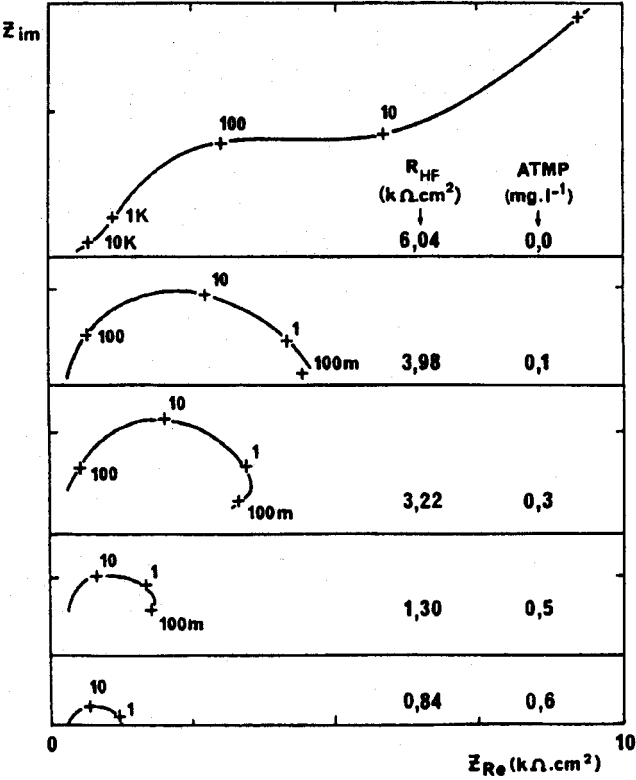


Figure 8 : Diagramme d'impédance de dépôts de CaCO₃ obtenu à partir d'eau de Paris brute et additionnée d'ATMP en concentrations croissantes jusqu'à 0.6 mg/L (ROSSET et al.1997)

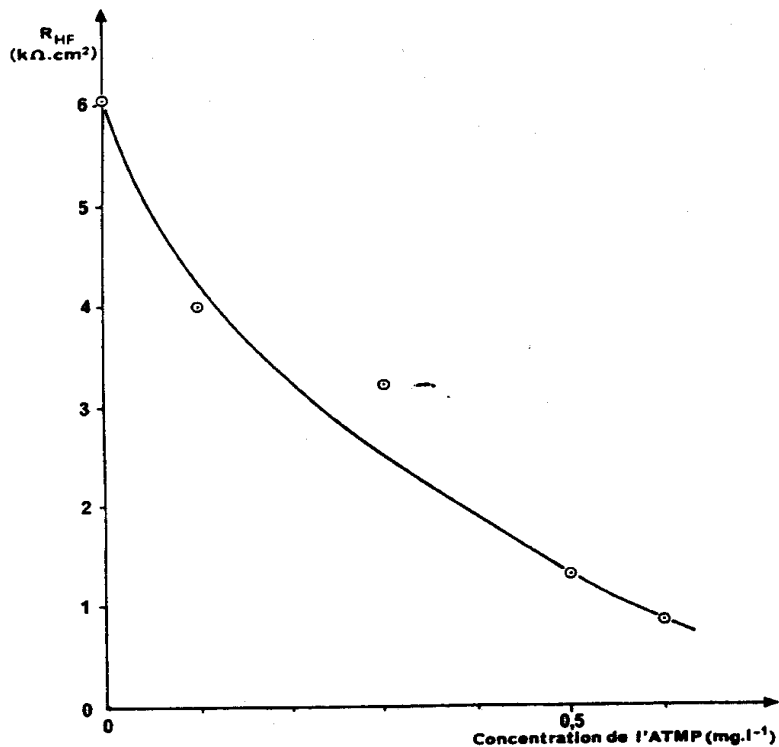


Figure 9 : Variation de la résistance haute fréquence R_{hf} mesurée sur les diagrammes d'impédance de la Figure précédente (ROSSET et al.1997)

II.2.2. Méthodes non électrochimiques :

II.2.2.1. Test de potentialité à l'entartrage:

Cette méthode a été élaborée au laboratoire de chimie des Eaux de Besançon (PERNOT et al. (1996), FERREUX et al. (1994), FERREUX (1992)). Figure (10).

Elle consiste à déterminer un nombre de cristaux de carbonate de calcium pouvant potentiellement précipiter au sein de la solution. Dans un premier temps l'échantillon est concentré deux fois à l'aide d'un évaporateur rotatif sous une pression de 20 mbar. Puis l'eau est recueillie dans une fiole erlenmeyer en verre qu'on bouche et laisse reposer pendant 24 heures. Le précipité obtenu est ensuite filtré et séché.

Les cristaux sont montés entre lame et lamelle .une analyse d'images de ces cristaux permet de déterminer leurs caractéristiques morphométriques.

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

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

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

Avec :

$[Ca_i^{2+}]$: concentration initiale en calcium avant passage à l'évaporateur rotatif.

$[Ca_f^{2+}]$: concentration finale en calcium après filtration.

Cette valeur associée à la taille moyenne des cristaux donne accès au nombre N de cristaux précipités par mg de carbonate de calcium:

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

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

M : masse précipitée (g)

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

r : rayon moyen des particules (cm)

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

Lors de la mise au point de ce test il a été montré que plus le nombre N étant 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.

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

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

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

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

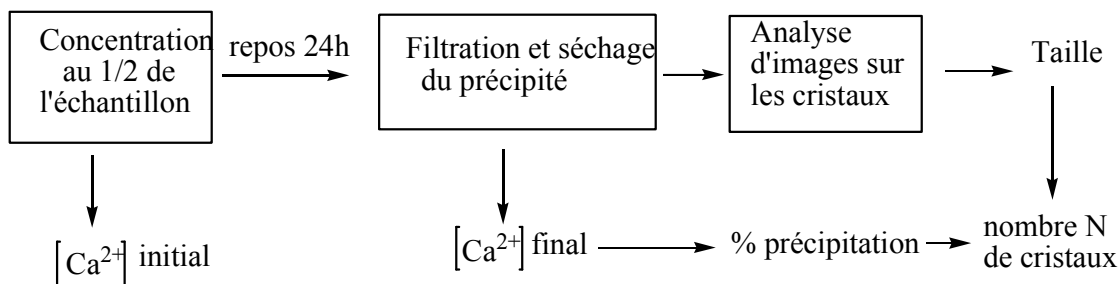


Figure 10: Test de potentialité à l'entartrage.

III .2.2.2. Essais d'entartrage sur polyéthylène :

La méthode repose sur le principe de piégeage électrostatique de germes de carbonate de calcium par une paroi isolante en polyéthylène.

D'après MATHIEU et THOMAS (1994), pour qu'il y'ait fixation par attraction électrostatique, il est nécessaire que la surface du polymère et que le germe en suspension dans l'eau soient de charges opposées. Tout polymère en contact avec de l'eau en mouvement aura tendance à se charger négativement. De plus LEGRAND et LEROY (1979) ont montré expérimentalement que la charge d'une particule colloïdale de CaCO_3 dans une eau calcifiante était positif.

Cette méthode d'après ABOUALI et al. (1996) permet de comparer le pouvoir entartrant d'eaux différentes. Ainsi on l'utilise toujours en même temps pour les eaux qu'on veut tester. Pour celà, on immerge un tube de polyéthylène de dimension et de masse connues dans un volume d'eau à tester, contenu dans un b cher en acier inoxydable. Une agitation est effectuée. Quand l'essai est terminé, les cylindres sont pesés.

II.2.2.3. Méthode de la précipitation contrôlée rapide (PCR):

D'après LEDION et al. (1997) afin de caractériser précisément le pouvoir entartrant de l'eau, le principe du test est d'amener le degré de sursaturation compris entre 20 et 30. Pour ce faire, en favorisant par agitation le dégazage du CO₂ dissous dans l'eau, il y a augmentation du pH (consommation d'ions H⁺) du fait de l'augmentation d'ions OH⁻ formés par conséquence. Il y a production d'ions CO₃²⁻ qui réagissent avec le Ca²⁺ pour former du CaCO₃.

Ces essais permettent de suivre la cinétique du processus de germination- croissance du carbonate de calcium dans une eau déterminée. Il permet de comparer le pouvoir entartrant d'eaux de différentes origines.

Ainsi, grâce à une sursaturation de 20 à 30 K's, on pourra mettre en action le phénomène de germination-croissance du carbonate de calcium. Le domaine propre de l'entartrage qui est celui de la germination hétérogène.

L'essai conçu sera en toute rigueur de terme, un essai de précipitation, mais dans lequel les conditions cinétiques de germination-croissance du carbonate de calcium seront semblables à celles que l'on rencontre lors d'un entartrage sur surfaces métalliques ou sur surfaces en matières plastiques.

II.2.2.3.1. Evaluation de l'efficacité d'un traitement :

D'après LEDION et al. (1997), l'efficacité d'un traitement antitartre quelconque se traduit par un retard à la précipitation. Après une période de croissance due au dégazage du CO₂, le pH diminue lorsque la précipitation s'amorce. La baisse ultérieure du pH ne permet pas de suivre de manière précise la phase de croissance. C'est pourquoi la mesure de la résistivité prend le relais Figure (11).

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.

L'efficacité est alors définie comme suit :

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

ρ_0 : résistivité initiale

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

ρ_T : résistivité de l'eau traitée

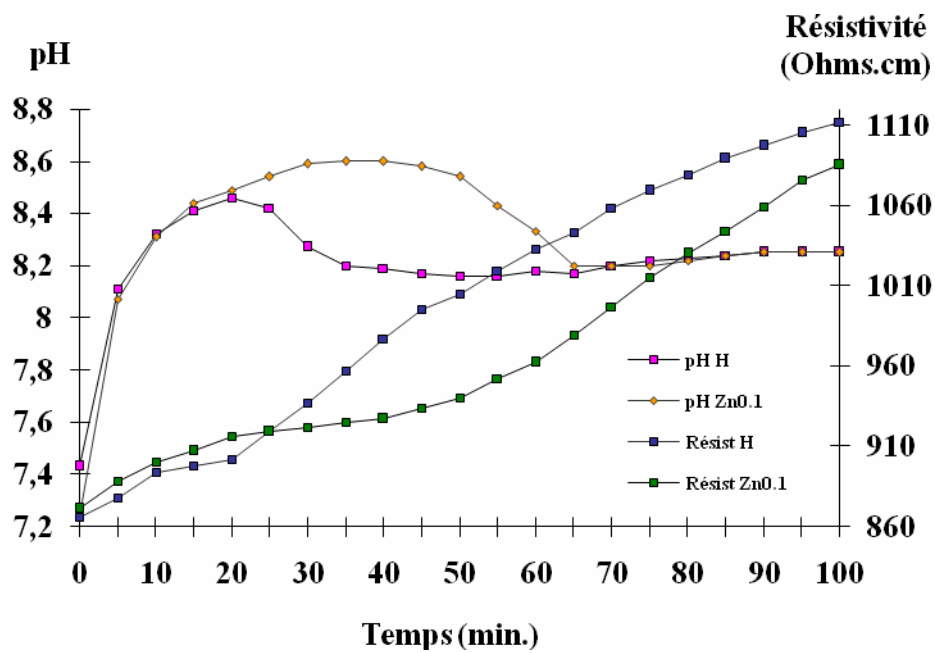


Figure 11 : Exemple de courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps)

III. Influence des métaux sur la précipitation du carbonate de calcium :

RUDERT et MULLER (1982) notent qu'une grande quantité de carbonate de calcium se dépose sur de l'aluminium, du plomb, du zinc ou de l'acier, matériaux sur lesquels une corrosion est possible. Ils signalent également que le rapport aragonite/calcite peut être influencé par la nature du support sur lequel le dépôt se fait, en particulier sur l'acier où ce rapport est élevé, peut-être du fait de la présence de l'ion Fe^{2+} .

KAVANAGH et al. (1990) résume les effets de certains ions métalliques en affirmant qu'ils affectent la croissance du carbonate de calcium en réduisant la vitesse de nucléation et de croissance du cristal, en altérant la morphologie du précipité et dans certains cas, en provoquant une phase moins stable (aragonite ou vaterite) à la place de la calcite. Cette dernière hypothèse est confirmée par WADA et al. (1995) qui a étudié les effets de plusieurs cations divalents sur la nucléation, la croissance du carbonate de calcium.

GUTJAHR et al. (1996) ont montré aussi, que les ions métalliques (Fe^{2+} , Zn^{2+} , ...) Pourraient s'adsorber sur les cristaux bloquant les sites de croissance.

III. 1. Cuivre:

LEDION et al. (2002) ont montré que la libération des ions de Cu^{2+} suite au passage de l'eau dans les circuits de distribution, empêche la nucléation et la croissance des cristaux de carbonate de calcium.

L'effet inhibiteur du cuivre est important d'après l'étude de GHIZELLAOUI et al. (2004). Ils ont montré pour l'eau de dureté 60°F, une teneur en cuivre de 1.75mg/L est suffisante pour inhiber la germination croissance du carbonate de calcium.

ABOUALI et al. (1996) ont pu montrer, en utilisant l'essai d'entartrage rapide sur un support en polyéthylène, que la germination du $CaCO_3$ est fortement inhibée à partir de 200µg/L de Cu^{2+} . Elle est pratiquement bloquée pour une teneur supérieure à 600µg/L pour une eau qui présente une dureté de 27°F.

III. 2. Zinc :

D'après les travaux de MEYER (1984) il y a réduction de la vitesse de croissance de 20% pour une concentration en Zn^{2+} de $5 \cdot 10^{-8}$ M, de 50% pour 10^{-7} M et de 80% pour $2 \cdot 10^{-7}$ M. Il apparaît également que Zn^{2+} est un excellent inhibiteur de la transformation de l'aragonite en calcite.

PERNOT (1997) constate que le zinc conduit à une réduction des risques d'entartrage par une réduction de la taille moyenne des cristaux précipités et une conservation de la quantité de carbonate de calcium.

Lors des expériences de cristallisation de la calcite par une méthode de double décomposition, en présence de Zn^{2+} , GLASSNER et WEISS (1980) ont montré que le cation coprécipite avec la calcite. Ils supposent la formation initiale d'un ion complexe carbonaté $[Zn(CO_3)_2]^{2-}$ qui sont alors des centres de nucléation pour la cristallisation de la calcite. PETERS et al. (1985) confirment l'hypothèse d'une coprécipitation du zinc avec le carbonate de calcium.

D'après ABOUALI et al. (1996) l'effet inhibiteur du zinc est extrêmement important, leur test montre une forte inhibition de la germination du carbonate de calcium à partir de 0.02 mg/L de Zn^{2+} . L'effet du zinc est visible dès une concentration de 0.005 mg/L.

D'après l'étude de PERNOT et al. (1999) sur l'influence du zinc dans la cristallisation du carbonate de calcium: la présence de zinc induit un accroissement de la germination hétérogène dans la solution plutôt que sur une surface et tendrait donc à réduire les risques d'entartrage.

URION et LEJEUNE (1950) ont remarqué aussi la disparition de l'entartrage sur des installations de refroidissement en présence de Zn.

III. 3. Fer :

PETERS et STEVENS (1982) remarquent dans un premier temps qu'en présence de fer la quantité de tartre adhérent aux parois des réacteurs est considérablement réduite.

Le fer inhibe très légèrement la vitesse de croissance mais accroît fortement la vitesse de nucléation et la densité de germes au sein de la solution ce qui donne un dépôt non

adhérent. Ainsi 0.6 mg/L de fer réduit de 26% la quantité de dépôt et 2.1 mg/L de 51%.

D'après PERNOT (1997) en présence de fer il y a réduction de la taille moyenne des cristaux précipités et une conservation de la quantité de carbonate de calcium.

MEYER (1984) remarquait une baisse de moitié de la vitesse initiale de croissance de la calcite en présence de 10^{-8} mol/L en Fe(II). Il suppose alors qu'il y a blocage des sites préférentiels de croissance ou alors un blocage des étapes de la croissance par les ions Fe^{2+} adsorbés.

Ainsi les travaux d'HERZOG et al. (1989), retrouvent les différents points suivants :

- Fe^{2+} est l'espèce responsable de l'inhibition de la croissance de la calcite.
- Fe^{2+} inhibe la croissance de la calcite (des 5.6 ppm) mais pas ou peu celle de l'aragonite.
- Fe^{2+} inhibe également la recristallisation de l'aragonite en calcite qui est une transformation très courante de façon spontanée (résultat obtenu des 1ppm de Fe^{2+}).

DROMGOOLE et WALTER (1990) constatent dans leurs expériences d'incorporation de fer et de manganèse dans la calcite, une forte diminution de la vitesse de précipitation de cette dernière pouvant même conduire jusqu'à un arrêt de la précipitation pour une concentration supérieur à 10^{-3} M (soit 55.8 ppm).

L'étude de l'effet de pH, de l'oxygène ajouté, du degré de sursaturation, de la charge des cristaux, de l'alcalinité, de la force ionique sur la nucléation en présence du fer a été alors menée par KATZ et al. (1993). En présence de Fe (II) l'inhibition est :

- augmentée quand le degré de sursaturation baisse.
- augmentée en présence d'oxygène.
- diminuée si on ajoute de plus en plus de cristaux.
- diminuée si l'alcalinité baisse.
- augmentée si la force ionique augmente.

III. 4. Manganèse:

MEYER (1984), considère le cas du Mn^{2+} où l'inhibition de la croissance de la calcite peut provoquer la formation de l'aragonite par simple précipitation pour $10^{-2}M$ de Mn^{2+} . Dans ce cas, il y a réduction de la vitesse de croissance de 20% pour une concentration en Mn^{2+} de $9.10^{-7} M$, de 50% pour $3.10^{-6} M$ et de 80% pour $8.10^{-6} M$.

Selon PERNOT (1997), quelle que soit la teneur en manganèse et quel que soit le titre hydrotimétrique, le dopage en manganèse ne modifie pas de façon significative le pouvoir entartrant de l'eau. De plus, il n'y a pas modification de la variété cristalline dominante la calcite.

Partie expérimentale

I. Site d'étude :

Constantine est l'une des villes les plus importantes en Algérie .elle se singularise par son relief très accidenté qui entraîne des contraintes techniques importantes lors de la distribution de l'eau potable.

Il est à noter que Constantine est alimentée à partir de ressources situées à la périphérie de l'agglomération à une distance variant entre 30 et 50 Km excepté le captage de Hamma Bouziane qui se trouve à 10 Km. Figure (12)

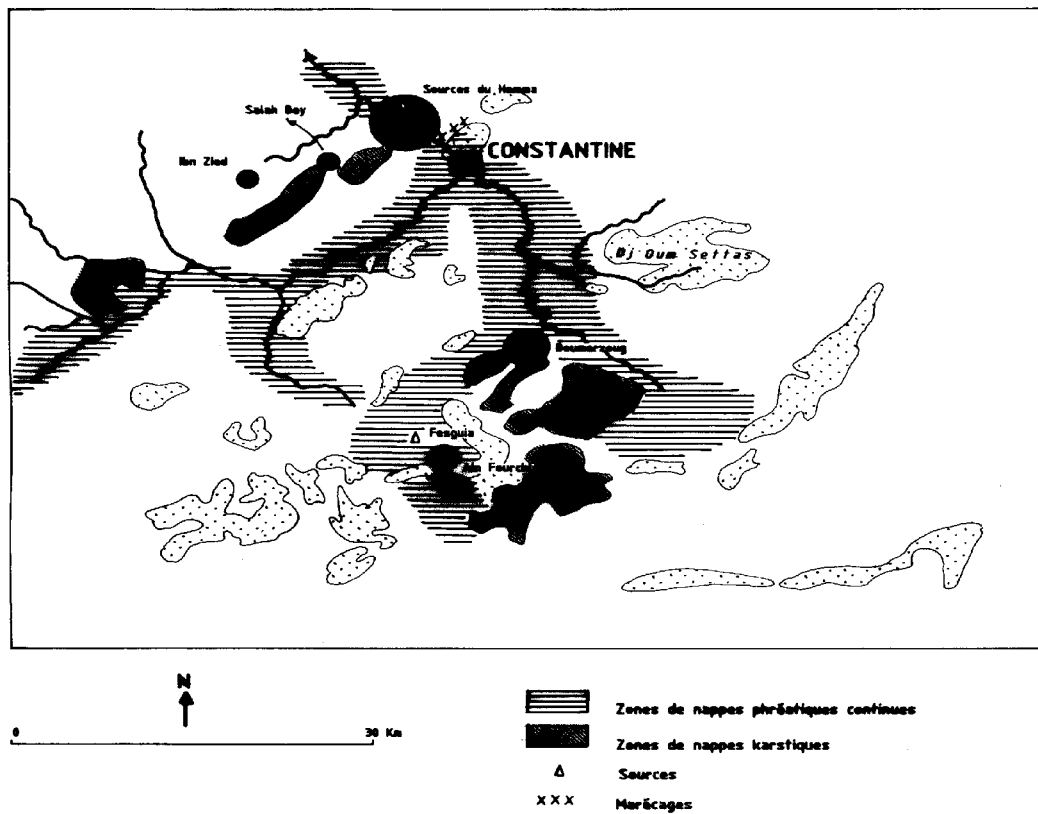


Figure 12 : Ressources en eau de la ville de Constantine.

II. Modes d'échantillonnage :

Le prélèvement d'eau a été effectué à partir de la station de pompage Hamma.

Les échantillons sont prélevés à partir d'un robinet.

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

Les bouteilles d'échantillonnage doivent être rincées plusieurs fois avec l'eau à prélever et fermées hermétiquement.

III. Paramètres mesurés :

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

La répartition des analyses est la suivante :

- Température, pH, conductivité : mesures in situ.
- Ca, Mg, dureté, HCO_3^- : analyse au laboratoire.

IV. Essais de potentialité d'entartrage :

IV. 1. Mode opératoire :

Les eaux souterraines «Hamma » sont prélevées pour déterminer l'influence des ions métalliques Fe(II), Zn(II) et Cu(II), sur les eaux dopées ou non.

Les eaux sont ensuite soumises à un test de potentialité à l'entartrage.

Dans un ballon de 1L, on introduit 200 ml d'échantillon (Eau du Hamma) non dopée.

On laisse l'échantillon se concentrer deux fois dans un rotavapor à 20mbar et 20°C.

Après cela l'eau est recueillie dans un erlen de 100ml qu'on bouche (afin d'éviter l'échange d'air avec le milieu extérieur).

Pour l'eau non dopée, on répète l'essai 4 fois (ENT1, ENT2, ENT3, ENT4).

La mise au repos est de 24 heures afin que l'eau puisse revenir à l'équilibre calcocarbonique.

Des dopages ont été effectués par les métaux (Cu, Zn et Fe) à la norme.

Dopage par le Cu :

Le Cu(II) est introduit sous forme de sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est ajouté à un ballon de 1L d'eau du Hamma à la concentration de 1mg/L.

Dopage par le Zn :

le Zn (II) est ajouté à 1L d'eau du Hamma sous forme d'Acétate de Zinc $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à la norme de 5 mg/L.

Dopage par le Fe:

Le Fe(II) est introduit sous forme de sulfate de Fer $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à la norme de 0.2 mg/L.

L'essai d'évaporation est répété quatre fois pour chaque métal.

En même temps le dosage du calcium a été effectué avant concentration et dans l'eau filtrée. En adoptant la méthode par complexométrie à l'EDTA.

Parallèlement, les métaux (Cu, Zn, Fe) ont été dosés par absorption atomique avant concentration et après concentration.

Après la mise au repos des échantillons dans l'étuve à 20°C (eau du Hamma et eau dopée).

On gratte le fond de chaque erlen pour récupérer le maximum de précipité qui a pu se déposer aux fonds des erlens.

On agite la solution et on filtre le précipité obtenu sur papier filtre (0.45 µm).

L'étape suivante consiste à faire sécher le précipité à (100 °C). Par contre pour le filtrat, on dose le calcium et le métal résiduels.

Une fois le précipité est sec et à l'aide d'une spatule on gratte le papier filtre afin de récupérer le maximum de cristaux de carbonate de calcium.

Après cela, on étale du baume de Canada sur une lame et on met dessus le précipité et on le recouvre d'une lamelle. On identifie la lame et on l'introduit dans l'étuve durant 1h avant de faire l'analyse d'images de ces cristaux.

V. Essais de précipitation contrôlée rapide :

V.1. Matériel utilisé :

L'appareillage du test, illustré sur la Figure (13), est composé:

- de deux agitateurs magnétiques PROLABO C-100
- de deux barreaux aimantés.
- d'un pH-mètre digital JENWAY pH Mètre 3520 équipé d'une électrode au calomel saturé et d'une sonde de température. Il offre une précision de mesure au 1/100 de pH.
- d'un conductimètre JENWAY conductivity Mètre 4520 équipé d'une cellule de conductivité avec sonde de température intégrée,
- d'un chronomètre.
- d'un bain thermostaté.

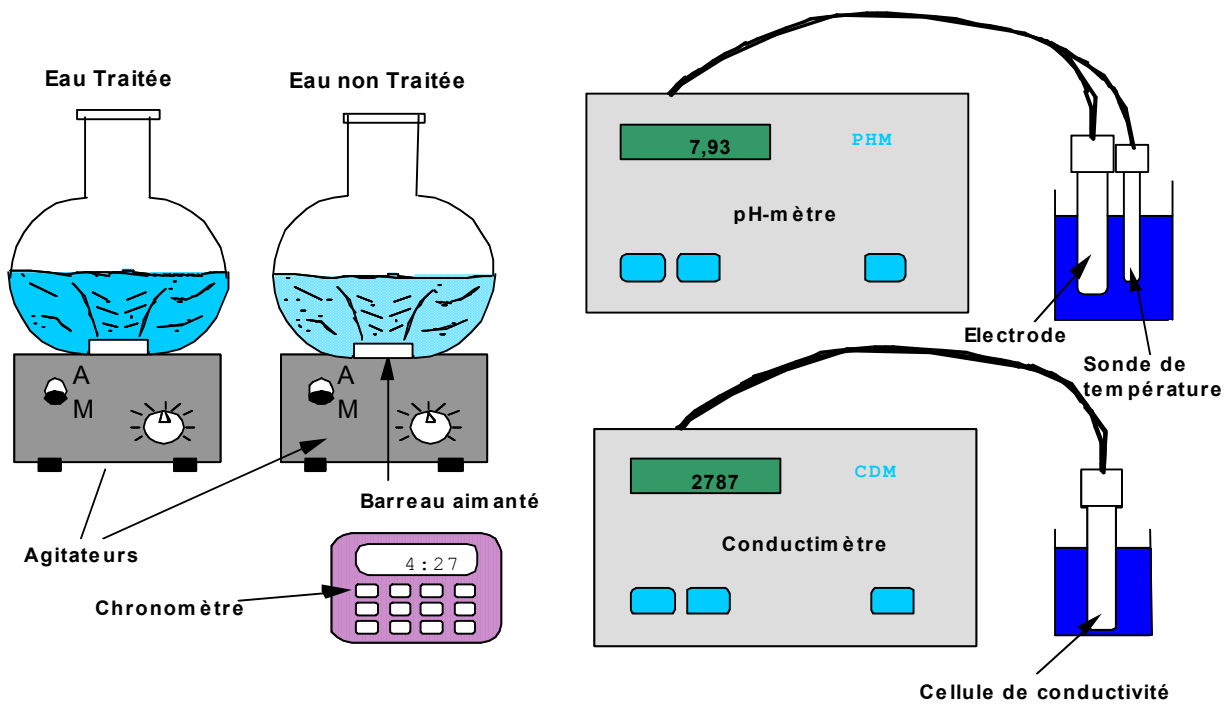


Figure 13 : Dispositif expérimental utilisé dans le processus de précipitation contrôlée rapide.

V.2. Mode opératoire :

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

Avant prise d'échantillon, chacun des deux récipients est rincé à l'eau qu'il contiendra lors du test.

Les deux agitateurs magnétiques sont réglés à des vitesses de rotation rigoureusement identiques (800 tr/min).

Le pH-mètre est étalonné avec deux solutions tampons de $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 7$, le conductimètre étant préalablement calibré.

Les électrodes du pH-mètre et du conductimètre sont rincées à l'eau distillée avant chaque mesure.

Pour tester un traitement antitartre au Cu (0.5, 1, 2) mg/L, Zn (0.125, 0.15, 0.175, 1.5) mg/L, Mn (1, 2) mg/L, Fe (0.5, 1) mg/L, on procède par comparaison entre eau traitée et eau non traitée.

On recueille donc un échantillon d'eau traitée et un échantillon d'eau non traitée, qui sont ensuite amenés à la même température 30°C dans un bain thermostaté.

Les deux prélèvements sont ajustés au même volume (400 ml). On relève alors les valeurs initiales de pH et de résistivité, puis on agite en même temps les deux échantillons à 800 tr/min.

Les fréquences de prises de mesures sont également identiques pour les deux eaux. toutes les 5 minutes. La durée maximale de l'essai est de 100 minutes.

Pour éviter toute pollution d'une eau vers l'autre, l'électrode est rincée à l'eau distillée après chaque mesure.

VI. Essais d'entartrage sur polyéthylène :

VI. 1. Matériel utilisé :

Le dispositif expérimental est décrit sur la Figure (14). L'échantillon est un tube de polyéthylène ($\Phi = 75$ mm, hauteur = 50 mm, épaisseur = 1 mm, masse = 12 g). Il est plongé dans 700 cm³ d'eau d'essai qui est contenu dans un bêcher austénitique d'acier inoxydable. L'agitation est assurée par un barreau aimanté tournant à 600 tr/min.

VI. 2. Mode opératoire :

Les échantillons sont nettoyés avant utilisation à l'acide chlorhydrique dilué à 50%. La durée du séjour dans l'acide est une minute. Ils sont rincés ensuite à l'eau du robinet et l'eau distillée. Ils sont séchés à l'étuve à 50 °C pendant 20 min dans une étuve ventilée. Ils sont stabilisés au minimum 40 min avant d'être pesés. La pesée est effectuée sur une balance au dixième de mg.

Les essais sur l'eau du Hamma sont accomplis sur des batteries de 4 à 5 échantillons par type d'eau où dans chaque essai, on compare l'eau de référence (brute) par type d'eau traitée au cuivre ou zinc à température ambiante 20°C pendant 15h ou à 50°C durant 2 h30'. Le nombre d'échantillons peut être augmenté pour avoir une bonne précision. Le procédé d'entartrage repose sur quelques étapes telles que :

- la première qui consiste à remplir à 700 ml les béchers en acier inoxydable d'eaux brutes et traitées au cuivre ou au zinc et les placer sur des agitateurs magnétiques à 600 tr/min.

-la seconde qui consiste à placer les échantillons qu'on a pesé sur leurs couvercles, sont introduits dans l'eau et l'essai est mis ainsi en route.

-la troisième étape on arrête l'agitation et on enlève les couvercles. A l'aide d'une pince, on récupère les échantillons, on les fait sécher à l'étuve à 50°C pendant 20 min.

La mise au repos pendant 40 min. On effectue alors la pesée des échantillons.

Evaluation de l'efficacité :

On détermine la masse déposée pour chaque échantillon. On calcule les moyennes pour l'eau traitée et l'eau non traitée.

L'efficacité est ainsi définie :

$$E\% = \frac{m_b - m_t}{m_b} \cdot 100$$

Avec : m_b masse déposée pour l'eau brute.

m_t masse déposée pour l'eau traitée.

Si l'efficacité est positive le traitement a un effet antitartre. Dans le cas contraire il s'agit d'un effet accélérateur.

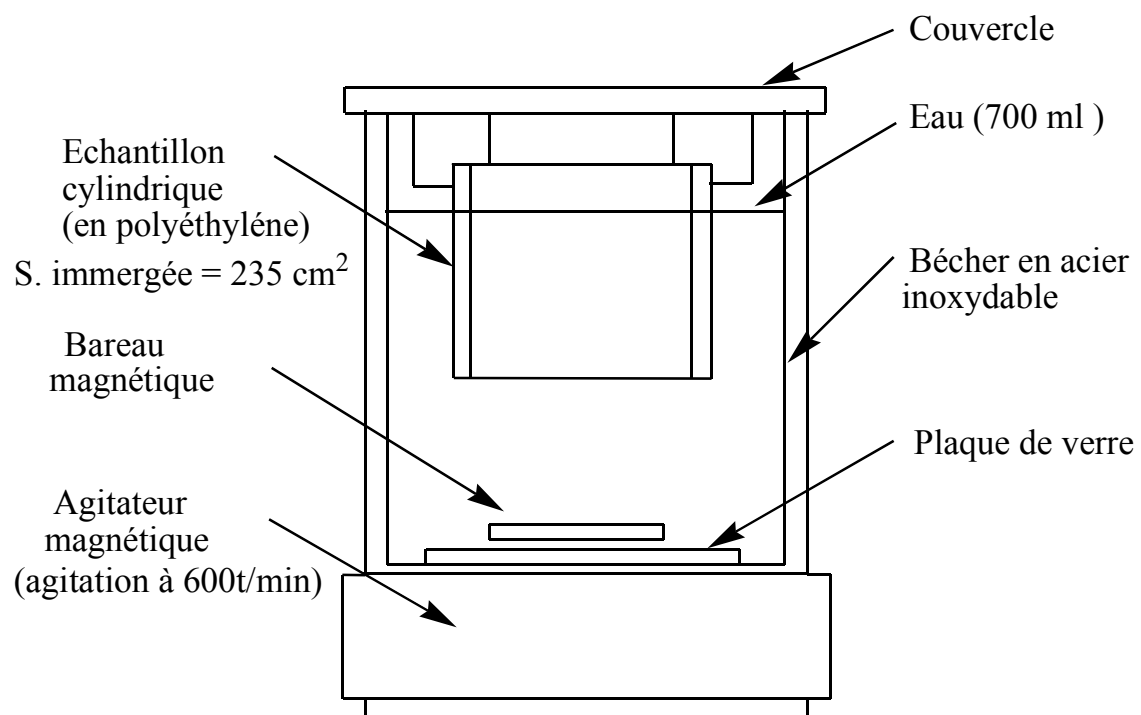


Figure 14 : Dispositif expérimental pour les essais d'entartrage sur polyéthylène.

Résultats et discussion

I. Evaluation de la qualité des eaux du Hamma :

Nous présentons les résultats d'analyse physico-chimiques obtenus sur l'eau souterraine Hamma, Tableau (3) avec la discussion des résultats.

Tableau 3 : Analyse de l'eau du Hamma.

Paramètre	L'eau du Hamma	Norme OMS
T° C	30-32	25
pH	6.90-7.40	6.5-8.5
CE mS/cm	0.89-1.06	1.250
HCO ₃ ⁻ mg/L	340-360	200
TH mg/L	515-590	350
Ca ²⁺ mg/L	158-168	100
Mg ²⁺ mg/L	29-41	50

I. 1. Température :

La température des eaux peut varier de quelques degrés pendant leur transit en réseau. Les variations de température saisonnières peuvent affecter les eaux, surtout quand elles sont d'origine superficielle.

Une température élevée peut favoriser des goûts ou odeurs désagréables. De plus, elle accélère la plupart des réactions physico-chimiques et biologiques dans le réseau. Cependant, il est à noter que les eaux souterraines sont moins sensibles aux variations de la température comme Hamma (30°C).

I. 2. pH :

Le potentiel d'hydrogène est un indice qui traduit la concentration d'ions Hydrogène dans une solution. Il détermine le caractère agressif ou incrustant d'une eau. Une eau à un pH inférieur à 7 peut favoriser la corrosion des canalisations métalliques. Un pH élevé peut conduire à des dépôts incrustants dans les circuits de distribution. Le pH d'une eau est directement lié à son origine et à la nature des terrains traversés.

L'OMS indique que l'eau potable doit avoir un pH compris entre 6.5 et 8.5. Cela est vérifié pour la ressource en eau du Hamma ayant un pH (6.90-7.40).

I. 3. La conductivité :

La mesure de la conductivité permet d'évaluer rapidement mais très approximativement la minéralisation globale de l'eau. La conductivité de l'eau du Hamma est de (0.89-1.06) mS/cm ce qui va entraîner une minéralisation importante. Par ailleurs une minéralisation est dite excessive pour une conductivité supérieure à 1.5 mS/cm (BREMOND et VUICHARD ,1973).

I.4. TAC (Titre alcalimétrique complet):

Le bicarbonate ou hydrogénocarbonate de calcium, présent dans les eaux calcaires est l'une des causes de la dureté de l'eau. Il est instable en solution dans l'eau et tend à se transformer en carbonate de calcium (calcite) pour former du tartre incrustant. La stabilité du bicarbonate est liée à la température de l'eau et à la présence de gaz carbonique dissous. Sa concentration doit se tenir entre 10 et 30°F, et idéalement à 20°F environ pour maintenir un pH stable et pour éviter d'avoir des eaux agressives entartrantes. Pour les eaux de Hamma il se situe dans le domaine (34-36) °F.

I. 5. La dureté totale:

La dureté exprime l'aptitude d'une eau à réagir au savon. La dureté ou Titre Hydrotimétrique (TH) d'une eau correspond essentiellement à la teneur totale en calcium et en magnésium. Elle est directement liée à la nature géologique des terrains traversés. Ainsi, un sol calcaire donnera une eau "dure" (donc fortement minéralisée en calcium et magnésium), alors qu'une eau traversant un sol cristallin (granitique) comme le sable sera "douce". L'eau souterraine est généralement plus dure que l'eau de surface. C'est le cas de

l'eau du Hamma ayant une dureté de 590 mg de CaCO_3 /L (59 °F). En effet, plus riche en acide carbonique, elle possède un haut pouvoir solubilisant vis-à-vis des sols et des roches. Une eau dure couvrirait environ un tiers des besoins en calcium et magnésium d'un homme. Quant à la corrélation entre la consommation d'une eau douce et la fréquence d'apparitions de maladies cardio-vasculaires. Ainsi, une eau dure assurerait une protection à l'encontre de ces pathologies.

I. 6 Calcium :

Le calcium est un élément important de la dureté est généralement l'élément dominant des eaux potables. Il existe surtout à l'état de bicarbonates et en quantité moindre, sous forme de sulfates, chlorures. Les sels de calcium sont obtenus en majorité lors de l'attaque de roches calcaires par l'anhydride carbonique dissous (CO_2). Il constitue l'élément cationique dominant des eaux superficielles. Leur présence dans l'eau du Hamma (158 - 168) mg/L, est directement liée à la nature géologique des terrains traversés.

I. 7. Magnésium :

Le magnésium est un élément important de la dureté de l'eau et très répandu dans la nature. Dans de nombreux minéraux et dans les calcaires (2,1 % de l'écorce terrestre). Son abondance géologique, sa grande solubilité, sa large utilisation industrielle font que leurs teneurs dans l'eau peuvent être importantes (quelques mg/L à plusieurs centaines de mg/L).

L'eau du Hamma présente des teneurs comprises entre (29 et 41) mg/L. Cette concentration est en relation directe avec la nature géologique des terrains traversés. Le magnésium dans l'eau provient de l'attaque par l'acide carbonique des roches magnésiennes et de la mise en solution de magnésium sous forme de carbonates (MgCO_3) et de bicarbonates ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$).

I. 8. Conclusion :

Il est à noter que l'eau du Hamma est naturellement riche en calcium et magnésium. Donc, elle est de dureté élevée.

II. Essais de potentialité d'entartrage :

Nous avons dosé initialement le calcium dans les eaux non dopées. Pour une prise d'essai de 20 ml, la concentration de $[Ca]_i$ était de 0.976 mole/L.

Après concentration des échantillons et pour une prise d'essai de 10 ml pour chaque prélèvement. Tableau (4).

Tableau 4 : Concentration du calcium dans l'eau filtrée.

Echantillon	Ca _f mol/L
ENT1	0.750
ENT2	0.764
ENT3	0.714
ENT4	0.708

Pour la masse précipitée, on applique la relation :

$$M\% = \frac{[Ca^{2+}]_i - [Ca^{2+}]_f}{[Ca^{2+}]_i} \times 100$$

$[Ca^{2+}]_i$: Concentration initiale en calcium avant passage à l'évaporateur rotatif

$[Ca^{2+}]_f$: Concentration finale en calcium après filtration

Les Tableaux (5-10) donnent les résultats pour l'eau brute et avec dopage aux Fe, Cu, Zn.

Tableau 5: Masse précipitée de carbonate de calcium pour l'eau brute.

Echantillon	M % (masse précipitée)
ENT1	23.15
ENT2	21.72
ENT3	26.84
ENT4	27.45

Tableau 6: Masse précipitée de carbonate de calcium pour l'eau dopée au Fe.

Echantillon	Ca_f mol/L	M %
ETFe 1	0.734	21.91
ETFe 2	0.717	23.72
ETFe 3	0.787	16.27
ETFe 4	0.801	14.78

Tableau 7: Masse précipitée de carbonate de calcium pour l'eau dopée au Cu.

Echantillon	Ca_f mol/L	M %
ETCu 1	0.794	15.35
ETCu 2	0.833	11.19
ETCu 3	0.726	22.60
ETCu 4	0.736	21.53

Tableau 8: Masse précipitée de carbonate de calcium pour l'eau dopée au Zn.

Echantillon	Ca_f mol/L	M %
ETZn 1	0.827	12.76
ETZn 2	0.806	14.9
ETZn 3	0.772	18.56
ETZN 4	0.831	12.34

Tableau 9 : Concentration du calcium avant concentration des échantillons.

Echantillon (20ml)	[Ca]_i mol/L
ENT	0.944
ETCu	0.938
ETZn	0.948
ETFe	0.940

Tableau 10: Concentration du calcium dans l'eau filtrée et masse précipitée de carbonate de calcium pour l'eau non dopée.

Echantillon(10ml)	Ca_f mol/L	M %
ENT1	0.716	24.15
ENT2	0.723	23.41
ENT3	0.784	16.94
ENT4	0.723	23.41

Les métaux lourds ont été dosés dans les eaux de HAMMA (par absorption Atomique) et ont révélé que l'eau du HAMMA est exempte de métaux

Cu < 0.005mg/L, Zn < 0.005mg/L, Fe < 0.005mg/L.

Après concentration des échantillons, les métaux lourds (Cu, Zn, Fe) ont été dosés dans les eaux dopées et les résultats sont donnés dans le Tableau (11). Et les masses de précipités sont indiquées dans le Tableau (12).

Tableau 11 : Concentration des métaux lourds (Cu, Zn, Fe) dans les eaux dopées après concentration des échantillons.

Echantillon	[Cu]_f	Echantillon	[Zn]_f	Echantillon	[Fe]_f
ETCu1	<0.005	ETZn1	0.06	ETFe1	<0.005
ETCu2	<0.005	ETZn2	0.013	ETFe2	<0.005
ETCu3	<0.005	ETZn3	0.014	ETFe3	<0.005
ETCu4	<0.005	ETZn4	0.230	ETFe4	<0.005

Tableau 12 : Masse précipitée de carbonate de calcium dans l'eau brute et les échantillons dopés.

Type d'eau	Dopage	Précipité %
Brute	H	24.79
Brute+Dopage	Fe	19.17
	Cu	17.66
	Zn	14.65

En comparant le taux de précipitation du carbonate de calcium de l'eau brute aux eaux brutes dopées par (Fe, Cu, Zn) on remarque que :

Le taux de précipitation du calcium pour l'eau brute (24.79%) est supérieur au taux de précipitation pour l'eau dopée par le Zn (14.65%) et Cu (17.66) qui sont connus comme des inhibiteurs d'entartrage. Alors que pour le Fe la précipitation est de (19.17%). Voir les résultats précédents dans le Tableau (12).

Ce résultat est en accord avec les observations faites par Pernot et al. (1999) et Abouali et al. (1996).

II.1. Application du test de potentialité aux eaux dopées :

Nous donnons tout d'abord les résultats d'analyse d'images qui sont portés sur le Tableau (13).

II.1.1. Dopage des eaux par le Fe :

Le Fe est introduit sous forme de sulfate à la norme 0.2mg/L. D'après les résultats qui figurent dans le Tableau (13), il est à constater que le taux de précipitation est relativement voisin de l'eau brute. Seulement, il y a une légère diminution de la taille des cristaux et par conséquent une augmentation du nombre de cristaux obtenu.

On peut conclure que l'effet inhibiteur n'est pas significatif.

Les cristaux obtenus sont représentés par la photo (1).

Tableau 13 : Résultats obtenus pour l'eau témoin et les eaux dopées au (Fe, Cu, Zn).

Paramètres déterminés	Eau témoin du Hamma	Eau dopée à 0.2mg /L de Fe	Eau dopée à 1mg/L de Cu	Eau dopée à 5mg/L de Zn
Taille (µm)	11.76	11.25	11.92	7.85
Précipité%	25.40	22.81	20.00	13.30
Nombre (10 ⁸)	127	138	114	423

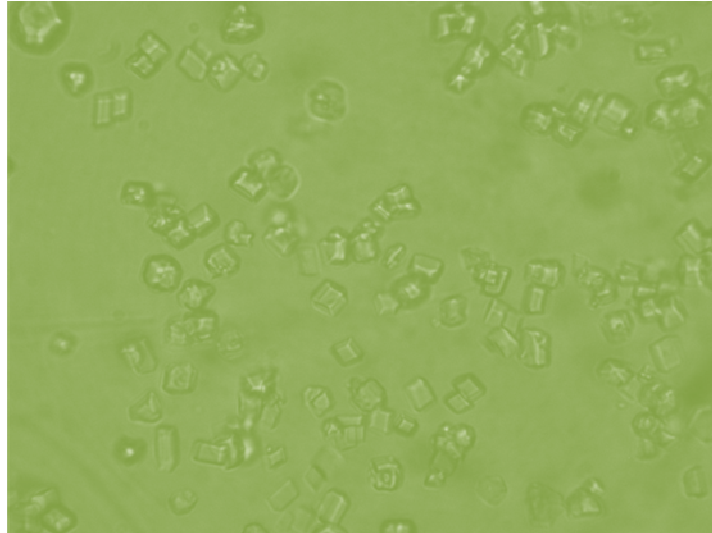


Photo 1 : Cristaux obtenus à partir de l'eau dopée à 0.2mg/L de Fe
(Observation au microscope optique).

II.1.2. Dopage des eaux par le Cu :

Le Cu est utilisé comme pour le Fe sous forme de sulfate mais à la concentration de 1mg/L.

Le taux de précipitation du calcium a diminué par rapport à l'eau brute.

Il y a réduction du nombre de cristaux formés avec une augmentation de la taille.

L'effet inhibiteur n'est pas remarquable pour le Cu à cette concentration utilisée. La photo (2) est donnée par l'analyse d'images des précipités.

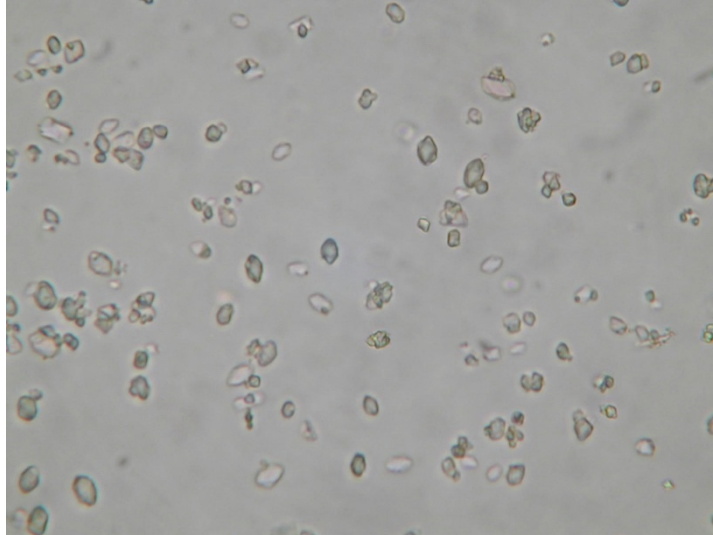


Photo 2 : Cristaux obtenus à partir de l'eau dopée à 1mg/L de Cu
(Observation au microscope optique)

II.1.3. Dopage des eaux par le Zn :

Pour déterminer l'influence du Zn lors des essais de potentialité d'entartrage, le Zn est introduit sous forme d'acétate à la norme 5mg/L.

La masse de carbonate de calcium précipitée est la plus faible (13%).

Les cristaux obtenus par dopage au Zn sont de plus petites tailles Tableau (13) et cela a été obtenu par l'analyse d'images des précipités.

Le nombre de cristaux est le plus important ($423 \cdot 10^8$) par rapport aux métaux utilisés et l'eau brute du Hamma. D'où l'effet inhibiteur est le plus prononcé.

Et la photo (3) donne l'état des cristaux obtenus.



Photo3 : Cristaux obtenus à partir de l'eau dopée à 5mg/L de Zn
(observation au microscope optique)

II.2. Caractéristiques morphométriques des cristaux :

Les caractéristiques morphométriques des cristaux ont été quantifiées et présentées dans le Tableau (14) pour l'eau brute. (surface(S), périmètre (P), facteur de forme (FF), diamètre (Qeq).

Les cristaux présentent des facteurs de formes similaires pour l'eau brute et l'eau dopée avec du Cu, Zn et Fe voir Tableaux (15-17).

Les résultats indiquent que la présence du Zn bloque la cristallisation du carbonate de calcium.

L'évolution des cristaux a diminué en présence de Zn, c'est dû à sa précipitation ou son adsorption sur la surface des cristaux de carbonate de calcium inhibant leur développement.

Tableau 14: Caractéristiques morphométriques des eaux brutes
du Hamma

S (μm^2)	P (μm)	FF	Qeq (μm)
134.87	52.57	0.57	12.57
119.15	49.05	0.55	11.48
118.4	48.8	0.55	11.58
114.3	49.4	0.55	11.44

Tableau 15: Caractéristiques morphométriques des eaux dopées avec
du Cu

S (μm^2)	P (μm)	FF	Qeq (μm)
128.5	50.2	0.58	12.11
122.5	49.5	0.57	11.86
121.4	48.5	0.59	11.80
124	49.7	0.58	11.94

Tableau 16: Caractéristiques morphométriques des eaux dopées avec
du Zn

S (μm^2)	P (μm)	FF	Qeq (μm)
53.98	32.64	0.55	7.69
62.35	35.54	0.53	8.28
51.65	31.61	0.56	7.55
56.73	33.47	0.55	7.89

Tableau 17: Caractéristiques morphométriques des eaux dopées avec du Fe

S (μm^2)	P (μm)	FF	Qeq (μm)
96.66	44.79	0.54	10.47
111.56	48.78	0.56	11.39
120.35	49.28	0.54	11.79
110.09	47.74	0.56	11.37

II.3. L'analyse au MEB des précipités :

L'analyse au MEB des précipités obtenus à partir de l'eau brute et les eaux dopées au (Fe, Cu et Zn) est donnée par les Figures (15-18).

Avec l'eau du Hamma, le précipité obtenu présente un faciès qui indique qu'il s'agit de la calcite Figure (15). Par contre, pour les dépôts obtenus à partir des eaux dopées par rapport à la référence Figures (16-18) la cristallisation est différente avec un changement de morphologie et une répartition non homogène des métaux sur le carbonate de calcium.

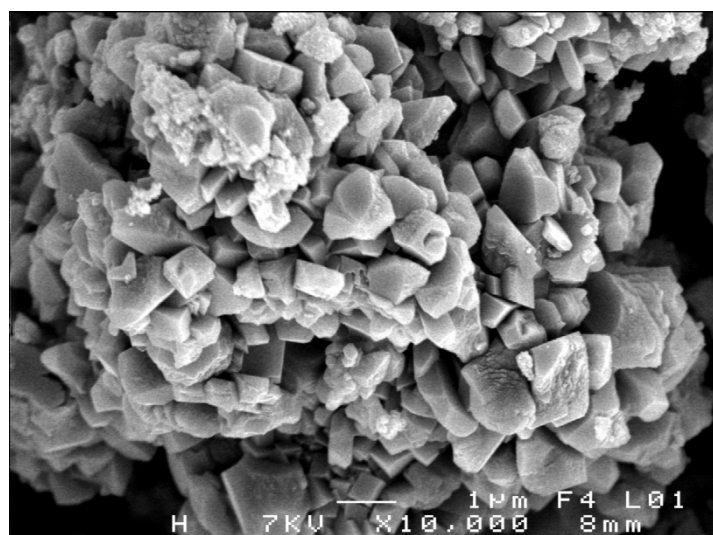


Figure 15 : Dépôt de calcite obtenu à partir de l'eau du Hamma

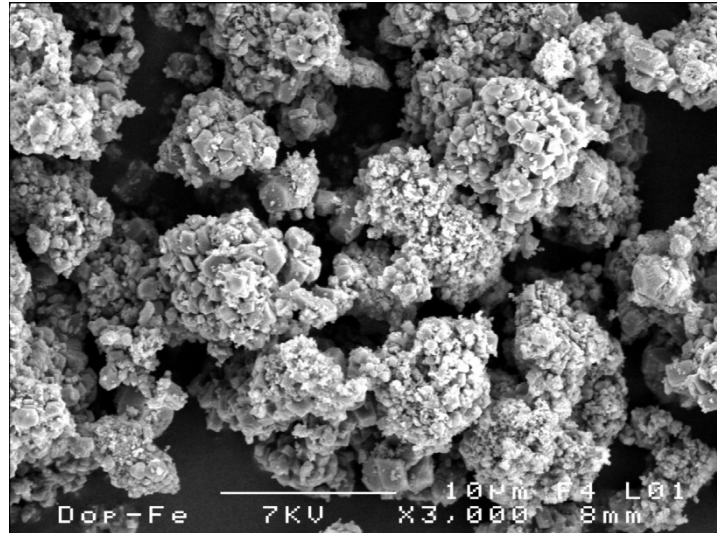


Figure 16 : Dépôt de calcite obtenu après dopage des eaux avec du Fe

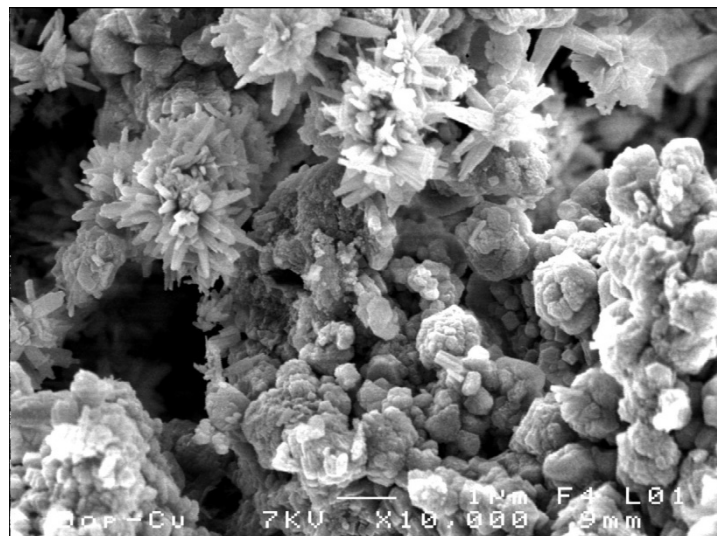


Figure 17 : Dépôt de calcite obtenu après dopage des eaux avec du Cu

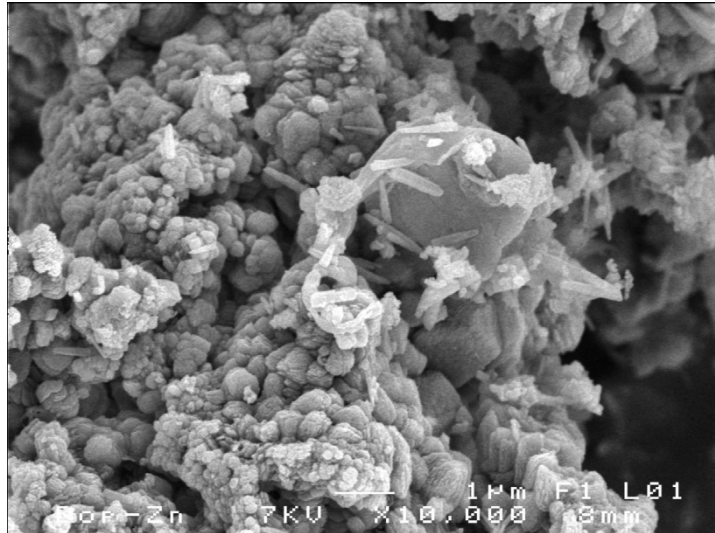


Figure 18 : Dépôt de calcite obtenu après dopage des eaux avec du Zn

III. Conclusion :

Ce test de potentialité d'entartrage nous a permis de mettre en évidence l'influence des cations métalliques sur le pouvoir entartrant des eaux.

En présence de Zn les risques d'entartrage sont réduits suite à l'augmentation du nombre de cristaux formés avec une taille encore plus faible.

Par contre, la présence de Fe, Cu n'a aucun effet sur le pouvoir entartrant des eaux pour de telles concentrations.

On peut conclure que l'effet inhibiteur du Zn est remarquable et se traduit par son adsorption sur le carbonate de calcium bloquant ainsi sa croissance.

IV. Essais de PCR :

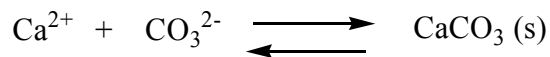
IV.1. pH :

Les valeurs recueillies pendant le test nous permettent de tracer les courbes $\text{pH} = f(\text{temps})$. Un exemple de courbe est donné sur la Figure (19).

Pour une eau donnée, on observe trois phases distinctes.

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

Dans un second temps, le pH tend à diminuer du fait de la précipitation du carbonate de calcium qui prend le pas sur le dégazage selon la réaction :



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

On remarque que le pH de l'eau brute diminue généralement avant celui de l'eau traitée (retard à la précipitation) et diminue plus rapidement (différence de cinétique de précipitation) lors de l'utilisation du Zn et Cu comme des inhibiteurs d'entartrage. Figures (20-22) et Figures (23, 24). Et les résultats sont portés dans les Annexes (4-10). On peut remarquer que cette méthode de pH est surtout sensible pour les retards à la précipitation (faible différence de cinétique). L'allure de la courbe change pour une efficacité de 100 % voir Figures (25, 26).

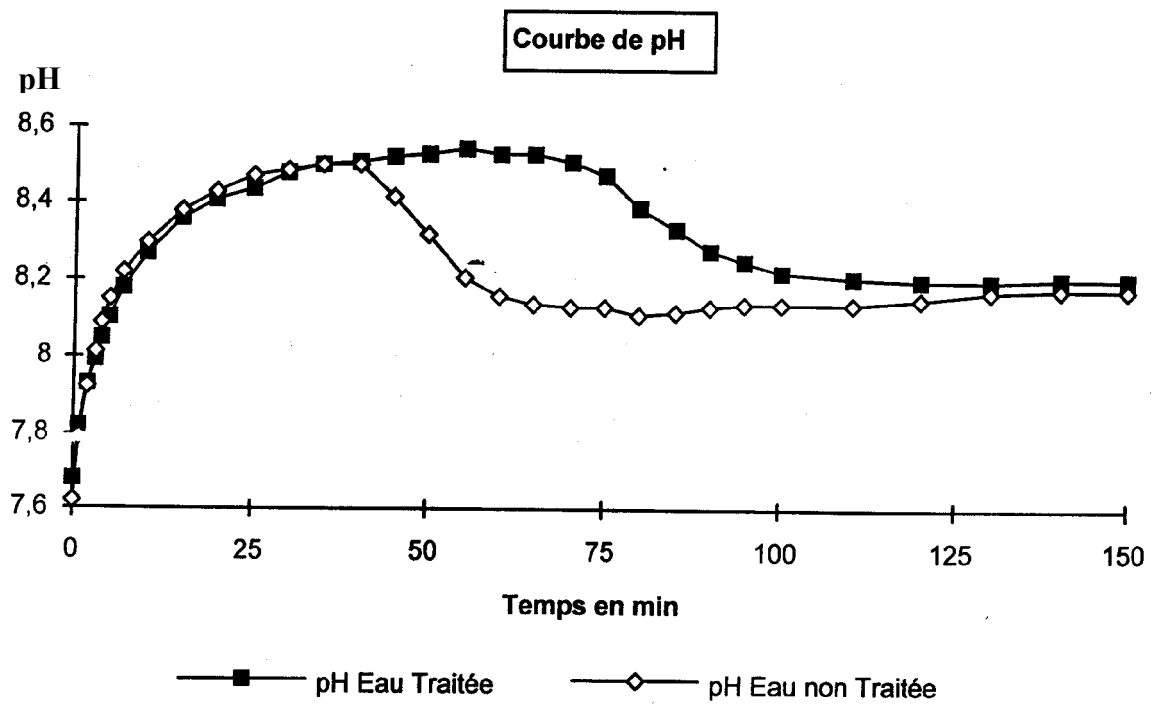


Figure 19 : Courbe de pH en utilisant le test PCR .

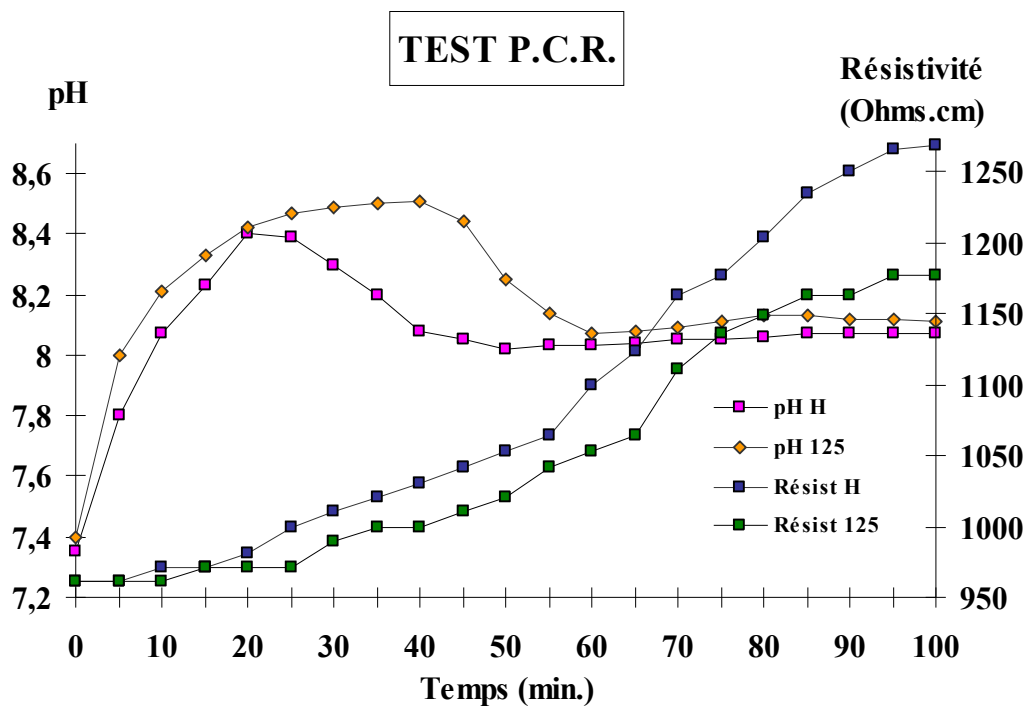


Figure 20 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) pour 0.125 mg/L de Zn

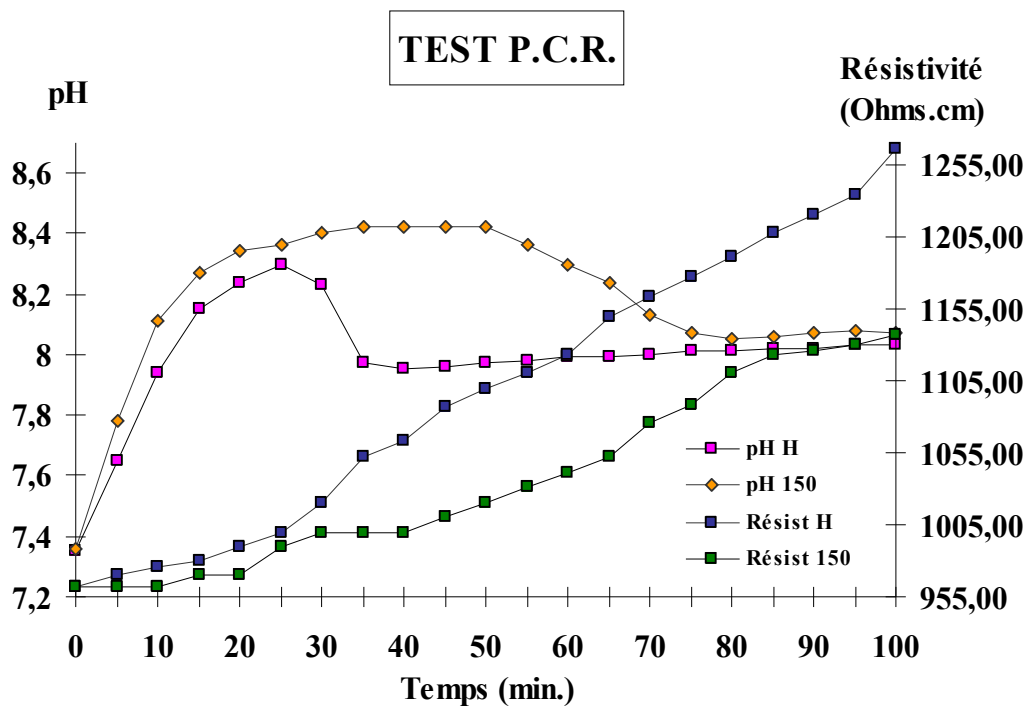


Figure 21 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) pour 0.150 mg/L de Zn.

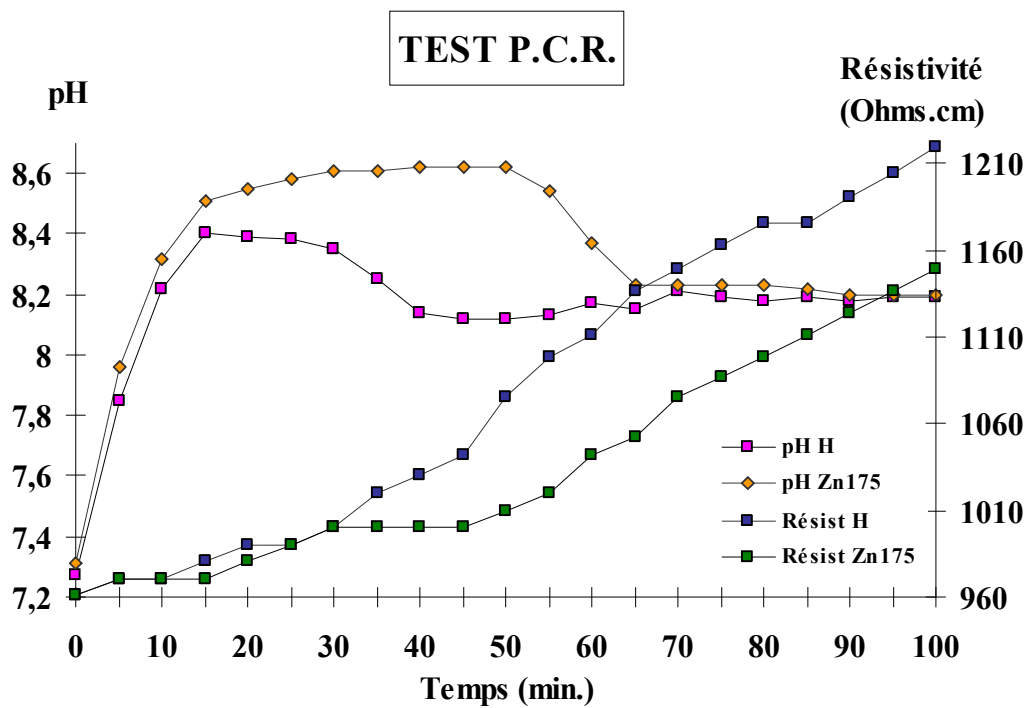


Figure 22 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) pour 0.175 mg/L de Zn.

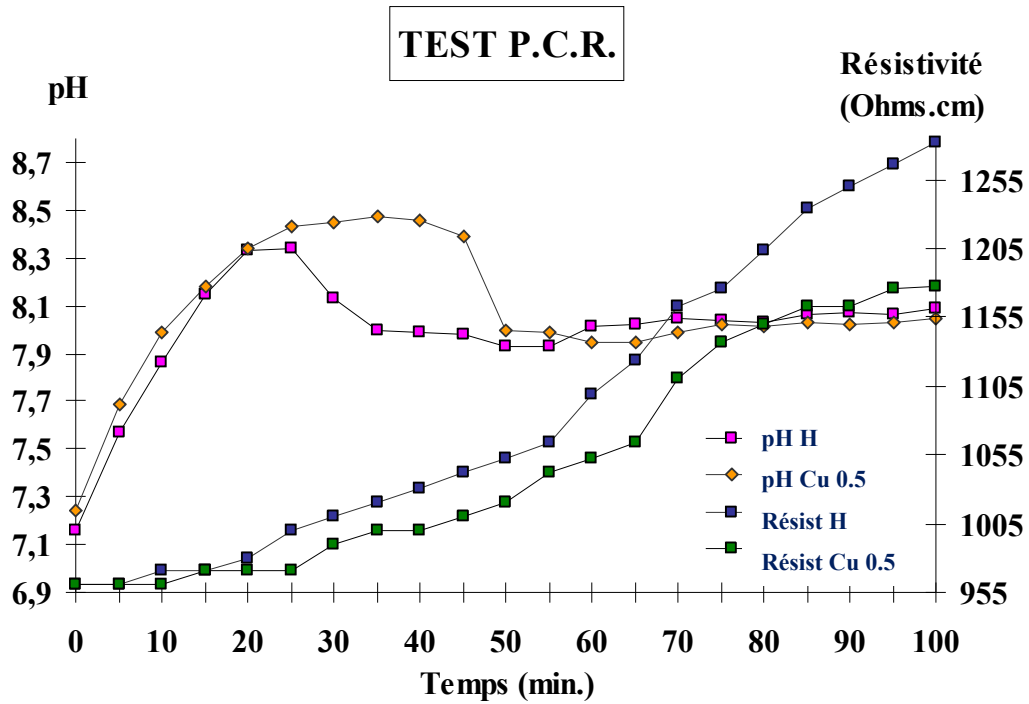


Figure 23 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) pour 0.5 mg/L de Cu.

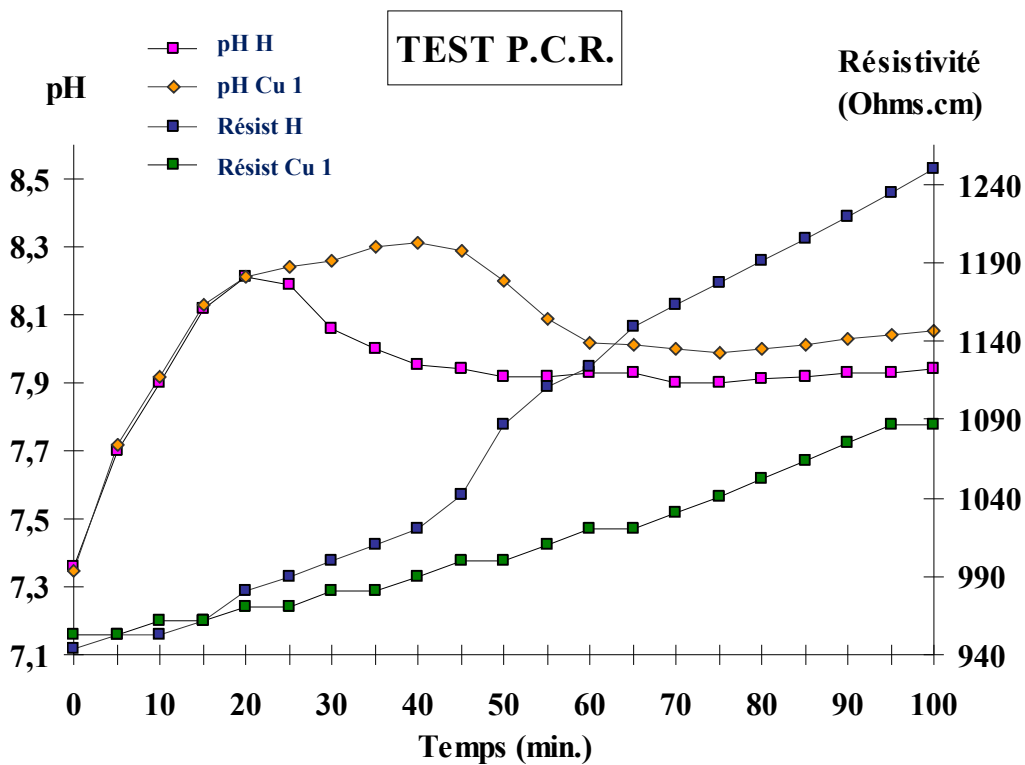


Figure 24 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) pour 1mg/L de Cu.

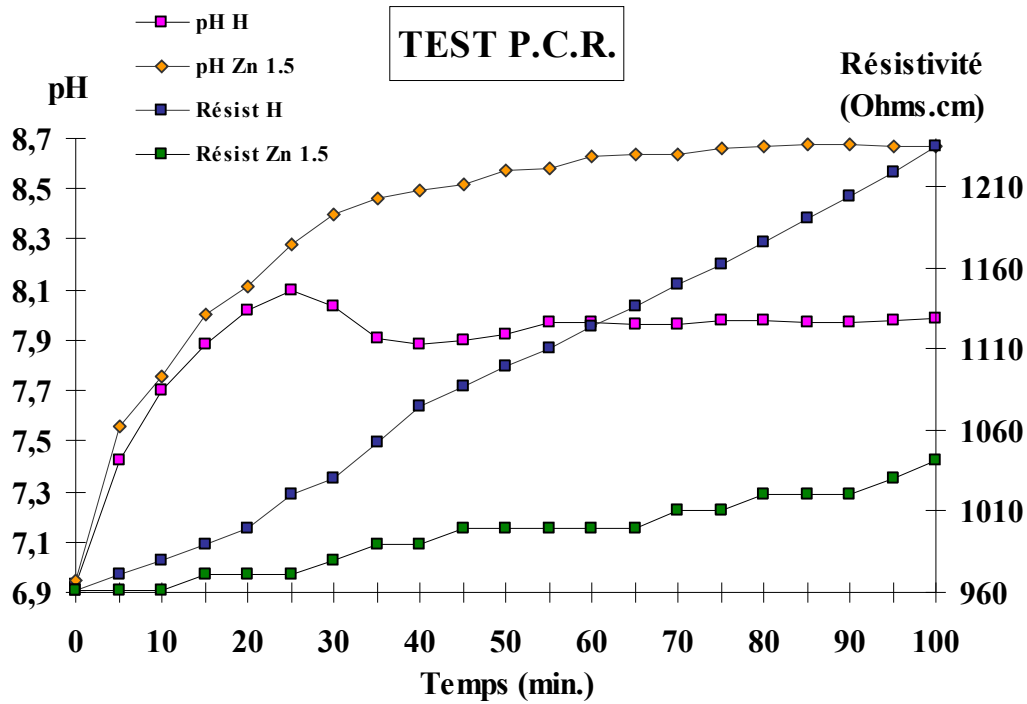


Figure 25 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) pour 1.5 mg/L de Zn.

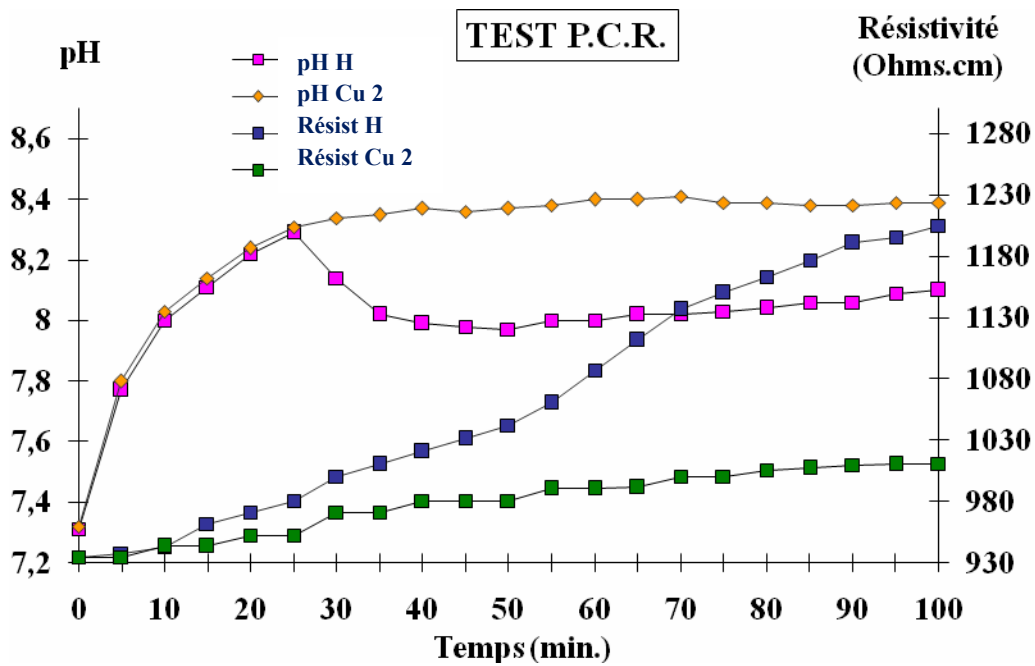


Figure 26 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) pour 2mg/L de Cu.

IV. 2. La résistivité :

On peut également tracer la courbe résistivité $\rho = f(\text{temps})$ Figure (27).

La résistivité ρ , mesurée en ($\Omega \cdot \text{cm}$) est égale à R/K avec R la résistance et K la constante de cellule, et est l'inverse de la conductivité κ .

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

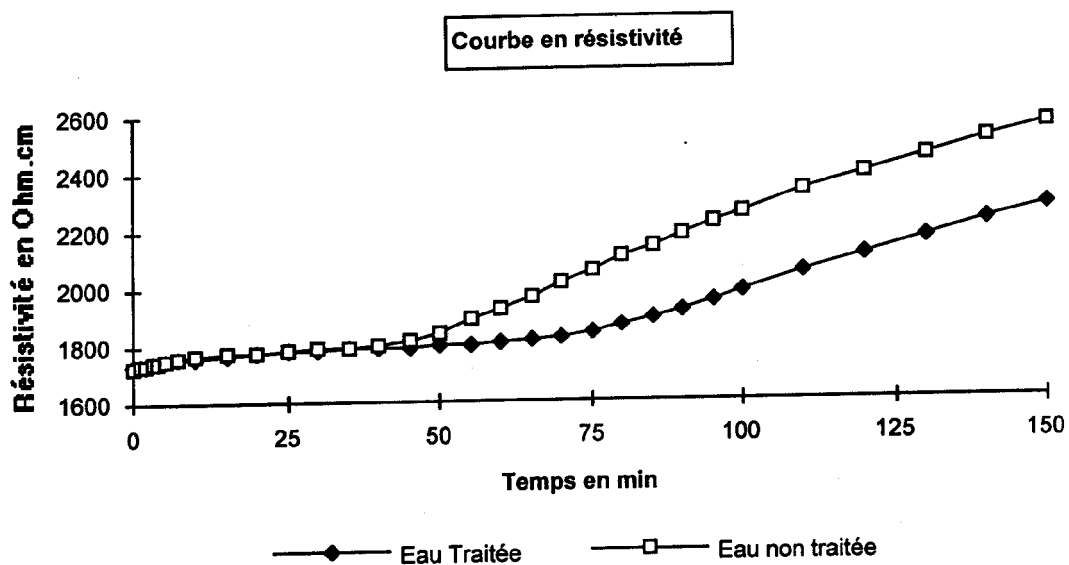


Figure 27 : Courbe de résistivité en utilisant le test PCR.

Un traitement antitartre provoque d'une part un retard à la précipitation, c'est pourquoi la résistivité de l'eau traitée n'augmente qu'après celle de l'eau non traitée, et d'autre part ralentit la cinétique de précipitation (plus faible production de carbonate de calcium) voir Figures précédentes. Figures (20-26).

Cette méthode est complémentaire de celle du pH : elle est peu précise pour mesurer le retard à la précipitation mais caractérise mieux les cinétiques de précipitation.

L'utilisation du Fe et Mn n'apportent aucune modification des courbes PCR voir Figures (28-31) et Annexes (11-14).

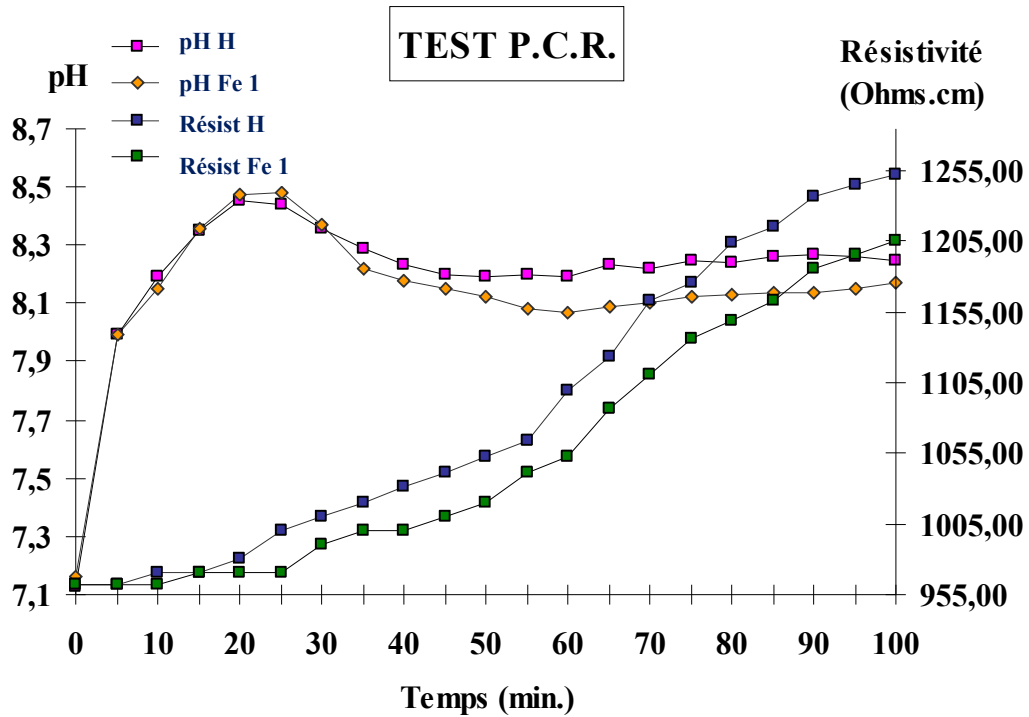


Figure 28 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) pour 1mg/L de Fe.

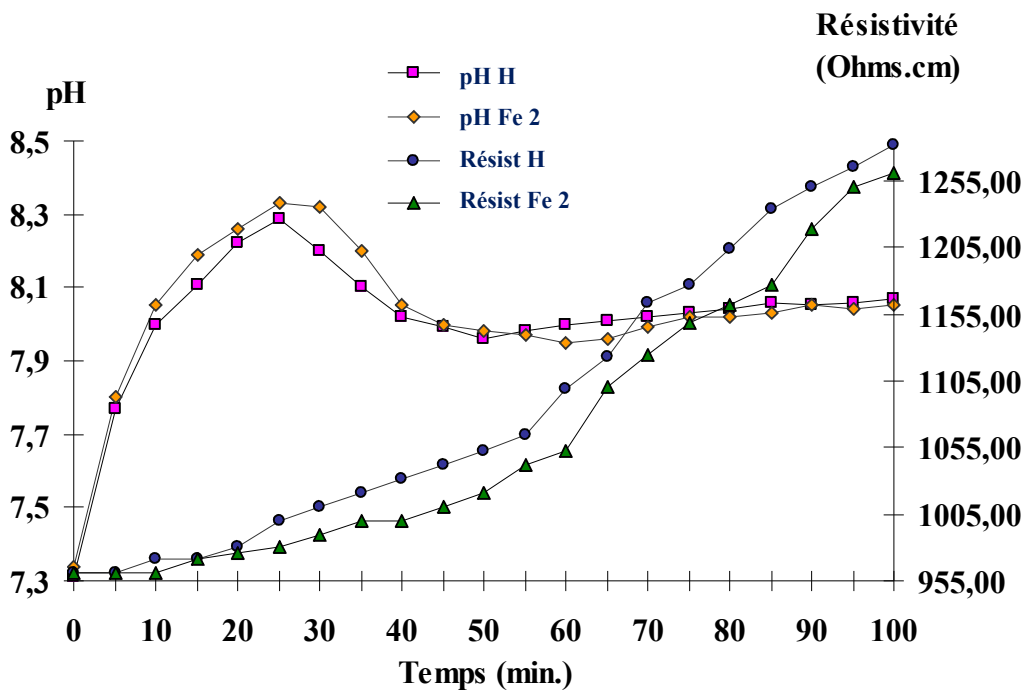


Figure 29 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) pour 2 mg/L de Fe.

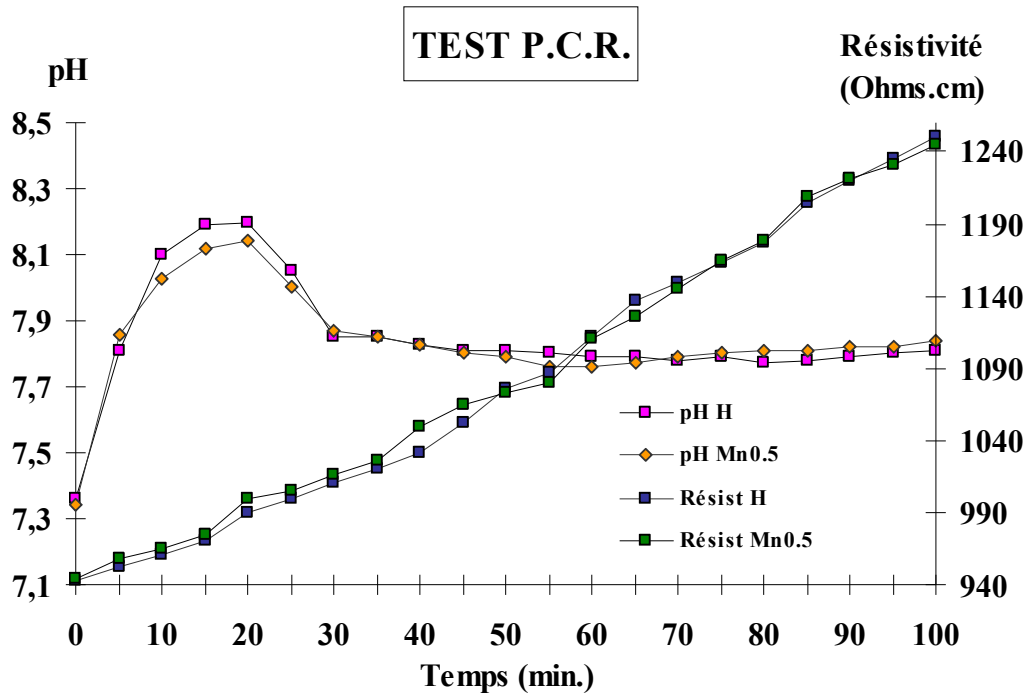


Figure 30 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) pour 0.5 mg/L de Mn.

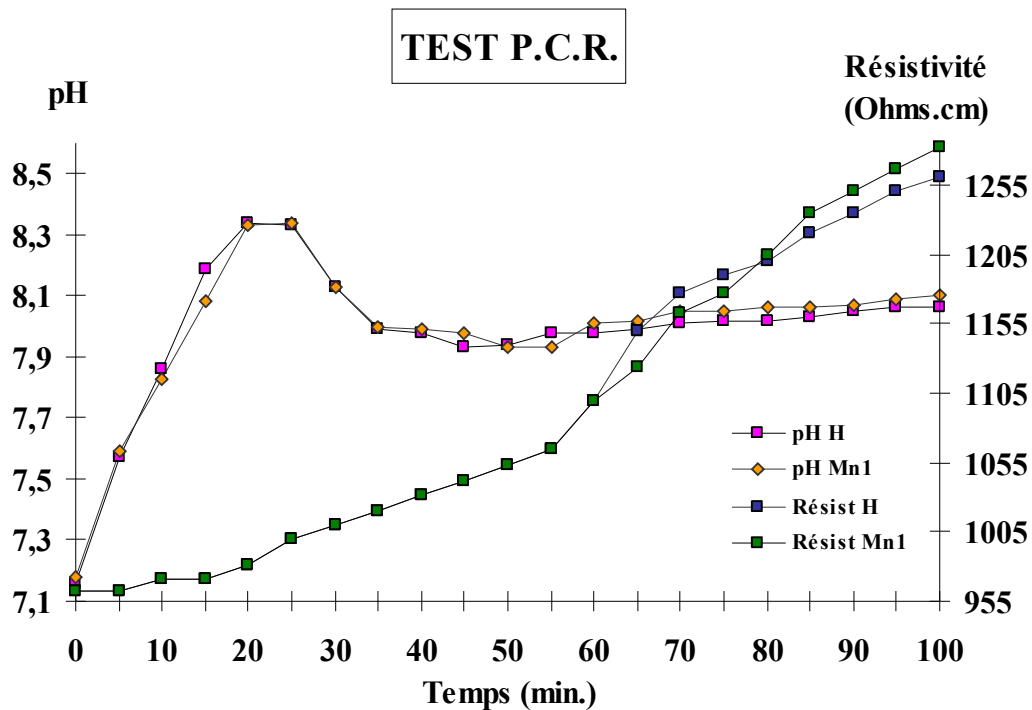


Figure 31 : Courbes PCR (pH et résistivité en fonction du temps) pour 1 mg/L de Mn.

Les essais effectués à 30 °C et en présence de zinc donnent une courbe d'efficacité croissante en fonction de la quantité ajoutée, voir Figure (32).

On voit qu'avec un ajout de 0.150 mg/L, l'efficacité atteint 50 % et à partir de 1 mg/L le blocage du processus de germination – croissance du carbonate de calcium est plus important. L'effet inhibiteur du cuivre se produit à partir de 0.5 mg/L voir Figure (33).

En ce qui concerne l'effet du zinc, il est important de signaler qu'il est plus prononcé car le blocage se fait pour des teneurs nettement inférieures.

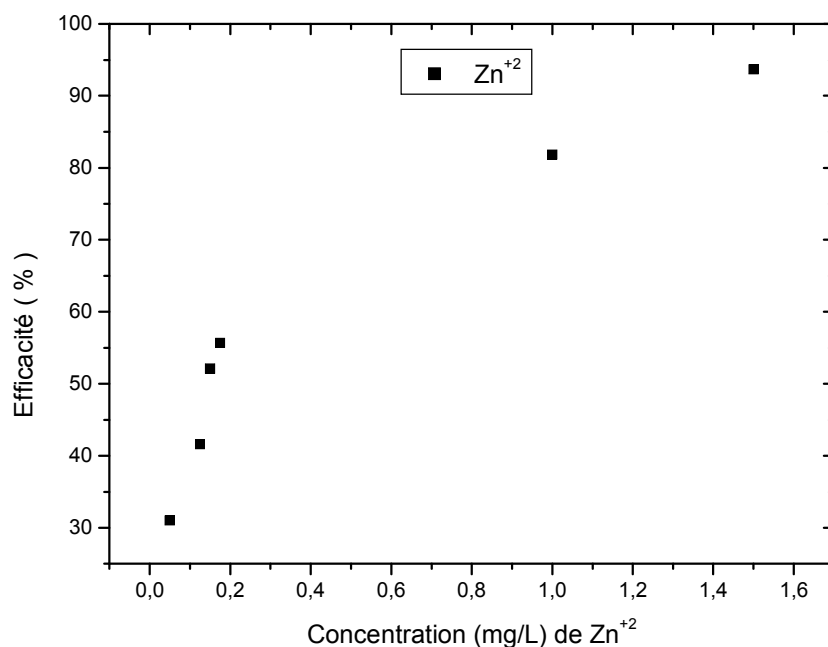


Figure 32 : Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration du Zn.

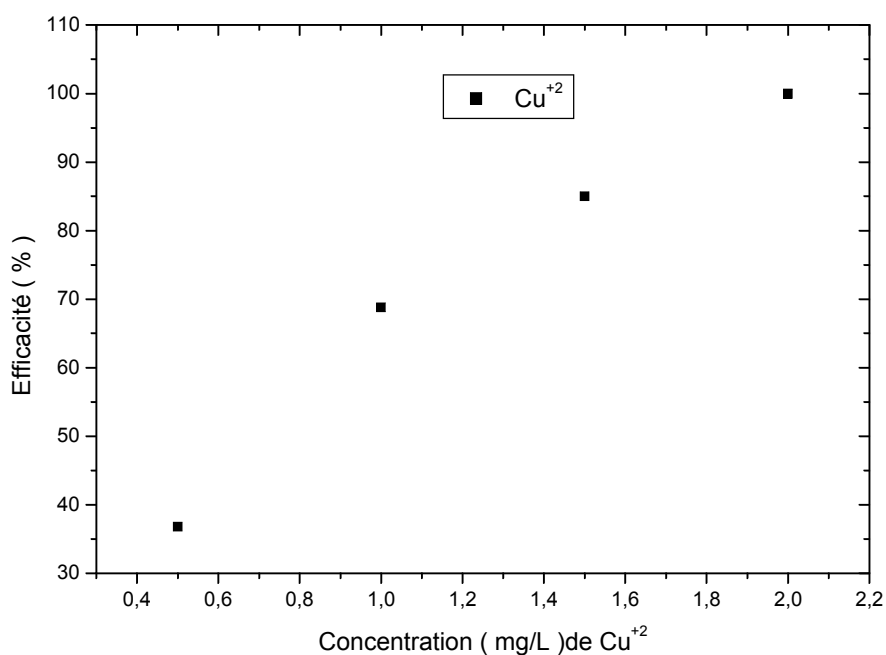


Figure 33 : Evolution de l'efficacité en fonction de la concentration du Cu.

V. Conclusion :

Les résultats obtenus montrent que :

- La méthode PCR est fiable et appropriée comme méthode d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau du Hamma en mettant en œuvre le processus de germination – croissance du carbonate de calcium.
- L'effet inhibiteur des métaux Cu, Zn vis-à-vis de l'entartrage est extrêmement important même à des teneurs inférieures aux valeurs maximales admissibles.
- Pour avoir une inhibition totale de l'entartrage, on peut déterminer la concentration adéquate en inhibiteur répondant à 100% d'efficacité.
- la présence de Fe, Mn n'a aucun effet sur le pouvoir entartrant des eaux pour de telles concentrations.

VI. Essais d'entartrage sur polyéthylène :

D'après les Figures (34, 35) qui donnent les résultats des essais effectués avec le cuivre à 20° C et 50° C.

On constate qu'avec ce type d'essais on retrouve une efficacité totale (100 %) à partir de 1 mg/L pour les essais à température ambiante. Lorsque les essais sont plus sévères, car effectués à 50°C, la teneur minimale de cuivre passe à 1.5 mg/L pour un blocage total de la précipitation.

Les résultats obtenus sur le Zinc Figures (36, 37) confirment sa plus grande efficacité contre l'entartrage. A 20° C l'ajout de 0.8 mg/L de zinc suffit à bloquer le processus de germination – croissance du CaCO₃ et donc à bloquer l'entartrage.

Lorsque l'on travaille à 50° C l'efficacité totale est atteinte à 1 mg/L.

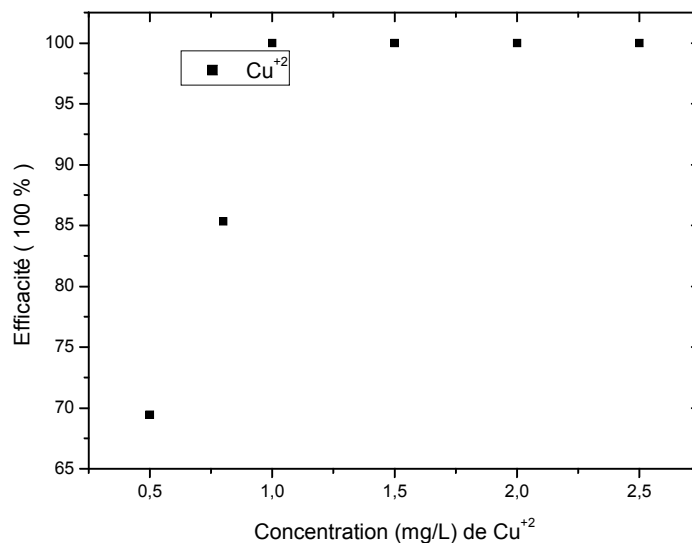


Figure 34 : Influence des ajouts de Cu⁺² sur l'entartrage du polyéthylène à 20° C.

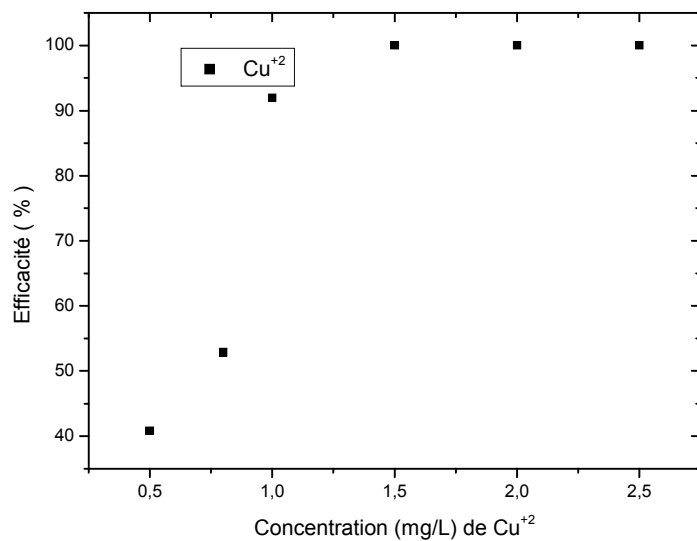


Figure 35 : Influence des ajouts de Cu^{+2} sur l'entartrage du polyéthylène à 50° C.

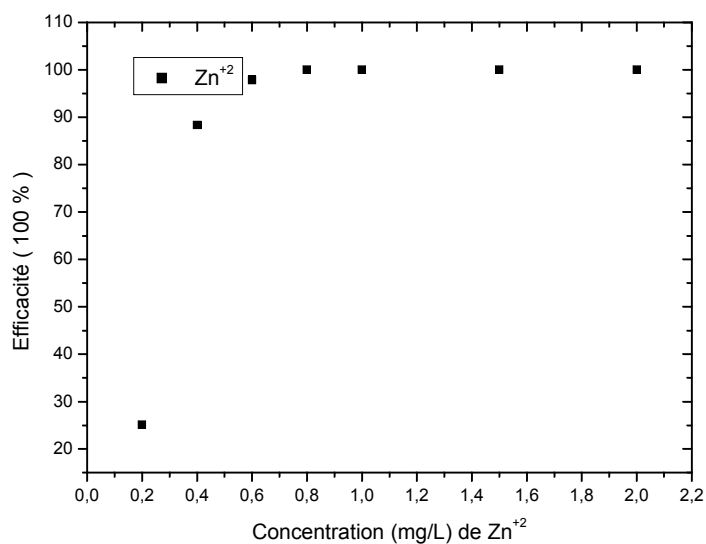


Figure 36 : Influence des ajouts de Zn^{+2} sur l'entartrage du polyéthylène à 20° C

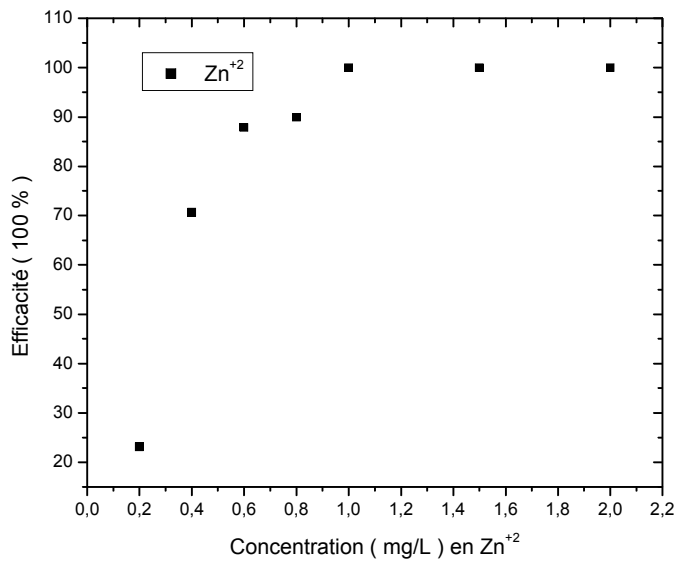


Figure 37 : Influence des ajouts de Zn⁺² sur l'entartrage du polyéthylène à 50° C.

VII. Conclusion :

Les résultats obtenus montrent que :

- Pour les essais effectués à température ambiante, l'efficacité de 100 % a été atteinte pour la concentration de 1 mg/L de cuivre. D'autre part, pour le zinc, elle est de 0.8 mg/L.
- Lorsque l'on travaille à 50° C pour rendre le test plus sévère, les teneurs minimales requises pour obtenir l'inhibition totale de l'entartrage sont de 1mg/L pour Zn et 1.5 mg/L pour Cu.
- Le zinc a un effet inhibiteur plus efficace que le cuivre.
- La présence des ions cuivre ou zinc jouent un rôle extrêmement important pour la cinétique d'entartrage.

Conclusion Générale

En raison de ses conséquences techniques et économiques désastreuses. L'entartrage a suscité de nombreuses recherches visant à en réduire les effets par différents procédés.

Au cours de notre étude, des méthodes à l'échelle du laboratoire, ont été utilisées pour évaluer et inhiber le pouvoir entartrant des eaux dures du Hamma.

Le test de potentialité d'entartrage nous a permis de mettre en évidence l'influence des cations métalliques sur le pouvoir entartrant des eaux.

En présence de Zn les risques d'entartrage sont réduits suite à l'augmentation du nombre de cristaux formés avec une taille encore plus faible. Et son effet inhibiteur se traduit par son adsorption sur le carbonate de calcium bloquant ainsi sa croissance. Par contre, la présence de Fe, Cu n'a aucun effet sur le pouvoir entartrant des eaux pour de telles concentrations.

La précipitation contrôlée rapide a permis de mettre en œuvre le processus de germination-croissance du carbonate de calcium.

L'ajout d'ions métalliques à de faibles concentrations (0.5mg/L de Cu^{2+} , 0.15mg/L de Zn^{2+}), a démontré leur rôle considérable pour l'effet antitartre.

L'inhibition est quasi totale pour des quantités de cuivre de l'ordre de 2 mg/L ou de 1.5 mg/L pour le zinc, tout en restant dans les normes de potabilité.

En plus, nous avons étudié la méthode d'évaluation du pouvoir entartrant par PCR en essayant de vérifier l'effet du Fe et Mn. Les résultats ont montré que pour les concentrations utilisées, le Fe et Mn n'ont aucun effet sur le pouvoir entartrant.

L'utilisation de l'essai d'entartrage sur polyéthylène a révélé aussi l'effet inhibiteur du Cu et Zn.

Nous avons amélioré l'essai sur polyéthylène en considérant des expériences à température ambiante à 20°C pendant 16h et à 50°C durant 2h30. Le blocage total de l'entartrage du Cu et Zn se manifeste à (1mg/L de Cu et 0.8mg/L de Zn) à froid et (1.5mg/L de Cu et 1mg/L de Zn) à chaud. Cela se confirme par un calcul d'efficacité qui atteint 100%.

Les essais sont plus sévères à chaud car ils nécessitent des concentrations relativement élevées en inhibiteurs. Par chauffage, les eaux deviennent plus entartrantes.

Finalement, l'analyse au MEB des précipités obtenus à partir de l'eau brute du Hamma et les eaux dopées au (Fe, Cu, et Zn) a montré une variété cristalline qui est la calcite pour Hamma alors que la cristallisation est différente pour les dépôts obtenus par dopage avec un changement de morphologie.

On peut en conclure que les tests (PCR, polyéthylène) sont faciles à mettre en œuvre par rapport au test de potentialité et le Zn se présente comme le meilleur cation métallique à effet inhibiteur d'entartrage.

Ces essais peuvent être généralisés sur d'autres eaux avec d'autres inhibiteurs chimiques ou organiques.

Références bibliographiques

ABOUALI E, JEAN O, LEDION J

Influence du cuivre et du zinc sur le pouvoir entartrant de l'eau. Journal Européen d'Hydrologie, tome 27, fasc1, 1996, 109 -126.

AMADOU DIA M, SIDY MAMBAYE LO, PONTIE M, BAGAN H, COURFIA KEBA DIAWARA AND RUMEAU M

Étude de faisabilité d'un nouveau procédé d'adoucissement des eaux par échange d'ions à usage domestique, mars 2006, pp 1260-1267.

BANNOUD A

Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans des eaux par nanofiltration. Desalination 137(2001), 133-139.

BREMOND R, VUICHARD R

Paramètres de la qualité des eaux. Ministère de la protection de la nature et de l'environnement. 1973, 179.

DESLOUIS C, GABRIELLI C, KEDDAM M, KHALIL A, ROSSET R, TRIBOLLET B, ZIDOUNE M

Impedance techniques at partially blocked electrodes by scale deposition. Electrochem. 1997, Acta 42(8): 1219-1233.

DROMGOOLE E, WALTER L

Iron and manganese incorporation into calcite: effects of growth kinetics, temperature and solution chemistry, Chemical Geology, 1990, 81, 311-336.

FERREUX M

Rôle d'un traitement magnétique sur la cristallogénèse du carbonate de calcium dans les eaux entartrantes, Thèse, UFR Sciences et Techniques, université de Franche-comté, 1992, 129p.

FERREUX M, REMY F, VIDONNE A

Le test de potentialité à l'entartrage : présentation et application, Tribune de l'eau, 1994, 567/7, 17-21.

GABRIELLI C, KEDDAM M, PERROT H, KHALIL A, ROSSET R, ZIDOUNE

Characterization of the efficiency of antiscaling treatments of water – Part I: Chemical processes. *J. Appl. Electrochem.* 1996, 26, 1125-1132.

GABRIELLI C, KEDDAM M, KHALIL A, ROSSET R, ZIDOUNE M

Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 1997,42(8), 1207-1218.

GHIZELLAOUI S, LEDION J, GHIZELLAOUI S, CHIBANI A

Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré. *Desalination* 166 (2004) 315-327.

GHIZELLAOUI S

Comparaison et optimisation des procédés d'adoucissement chimique. Application aux eaux du Hamma. Thèse de doctorat de l'université de Constantine en chimie analytique et traitement des eaux (2006), 158p.

GLASSNER A, WEISS D

The crystallisation of calcite from aqueous solutions and the role of zinc and magnesium ions. I. Precipitation of calcite in the presence of Zn^{2+} ions, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1980, 42(5), 655-663.

GUTJAHR A, DABRINGHAUS H, LECMANN R

Studies of growth and dissolution kinetics of the $CaCO_3$ polymorphs calcite .II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates, *Journal of Crystal Growth*, 1996, 158, 310-315.

GUYEN N

Contribution à l'étude des procédés inhibiteurs de l'entartrage : procédés chimiques, procédé physique par microélectrolyse. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI chimie analytique 1996, 228 p.

HERZOG R, SHI Q, PATIL J, KATZ J

Magnetic Water Treatment: the Effect of Iron on Calcium Carbonate Nucleation and Growth, Langmuir, 1989, 5, 861-867.

JOLIVET J-P

De la solution à l'oxyde, Savoirs actuels, Inter Edition/CNRS Editions, 1994, 387p.

KATZ J, REICK M, HERZOG R, PARSIEGLA K

Calcite growth inhibition by Iron, Langmuir, 1993, 9, 1423-1430.

KAVANAGH A, RAYMENT T, PRICE T

Inhibition Effects on Calcite Growth at Low Supersaturations, J.Chem. Soc. Faraday Trans, 1990, 86(6), 965-972.

**KHALIL A, SASIAT P, COLIN C, MEGNEN C, GARNIER C, GABRIELLI C,
KEDDAM M, ROSSET R**

Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz, C. R. Acad. Sci. Paris, 1992, 314(II), 145-149.

KHALIL A, COLIN C, GABRIELLI C, KEDDAM M, ROSSET R

Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique par impédancemétrie et microscopie électronique à balayage. C.R.Acad.Sci . Paris, 316, série II, 1993, p 19-24.

KHALIL A

Méthodologies d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des procédés antitartres ; Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie Paris VI chimie analytique. 1994, 168p.

LEDION J, LEROY P, LABBE J.P

Détermination du pouvoir incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré TSM l'eau, juillet - août 1985, pp 323-328.

LEDION J, FRANÇOIS B, VIENNE J

Caractérisation du pouvoir entartrant par précipitation contrôlée rapide, Journal Européen d'hydrologie, 1997, 28 (1), 15-35.

LEDION J, BRAHAM C, HUI F

Anti scaling properties of copper. Journal of Water Supply, Research and Technology. AQUA 2002, 389-398.

LEGRAND L, LEROY P

Comportement des suspensions aqueuses de carbonate de calcium, la technique de l'eau et de l'assainissement, N° 394, octobre 1979, 19-25.

LEROY P, LIN W, LEDION J, KHALIL A

Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux à l'aide d'essais d'électrodéposition, étude comparative de plusieurs méthodes, AQUA, vol 42 N° 1, 1993, 23-29.

LIN W, COLIN C, ROSSET R

Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage. TSM l'eau 85, N° 12, 1990, pp 613-620.

LIN W

Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et de sa modification par un procédé électrolytique, Thèse, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 1991, 141p.

MATHIEU F, THOMAS J

Influence des argiles sur l'entartrage, PFE N° 44 1994, 30p.

MEYER H

The influence of impurities on the growth rate of calcite, Journal of Crystal Growth, 1984, 66, 639-646.

OLIVE P

Le système CO₂/H₂O/CaCO₃: mémento pratique, 1978, publication N° 178, 43p.

PERNOT B, EUVRARD M, LOROY Ph

Modification du pouvoir entartrant d'une eau par des composés minéraux : méthodes d'investigation et résultats, 12èmes journées information Eau (Poitiers), 1996, 35-1 à 11.

PERNOT B

Modification du pouvoir entartrant d'eaux calcifiantes par des cations métalliques : fer, aluminium, manganèse, zinc.

Thèse de doctorat de l'Université de Franche-comté en Chimie-Physique 1997,153p.

PERNOT B, EUVRARD M, REMY F, SIMON P

Influence of Zn (II) on the crystallisation of calcium carbonate application to scaling mechanisms. J water SRT-Aqua vol 48, N° 1, 1999, 16-23.

PETERS R, STEVENS J

Effect of Iron as a trace Impurity on the water softening process, AICHE Journal Symp. Ser, 1982, 78(215, 46-67.

PETERS R, CHANG T-K, TJIOE T, VAN ROSMALEN G

Incorporation of heavy metals in the crystallization of calcium carbonate and calcium sulfate dihydrate, International conference on heavy metals in the environment, 1985, 5(1), 295-299.

ROQUES H

Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, vol I, 1990, 519p.

ROSSET R

Les méthodologies d'études des procédés antitartres, TSM, 1993, 11, 563-569.

ROSSET R, ZIDOUNE M, GABRIELLI C, KEDDAM M, MAURIN G, PERROT H

Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique au moyen d'une sonde thermique, C. R. Acad. Sci. Paris, t 322 série II b, 1996 pp 335-341.

ROSSET R, MERCIER D, DOUVILLE S

La mesure du pouvoir entartrant des eaux par des méthodes électrochimiques et les procédés antitartres, Ann. Fals. Exp. Chim, 90 N^o 938, mars 1997, pp 41-65.

RUDERT M, MULLER G

Experimentelle Untersuchungen Über den Einfluss wichtiger parameter (Hydrochemie, Temperatur, Versuchsanordnung, Aufwuchs-Unterlage), Chemiker Zeitung, 1982, 106(5), 191-209.

SAADATI A, LARCHET C AND AUCLAIR B

Adoucissement des eaux calciques par échange d'ions transmembranaires, à travers des membranes homogènes obtenues par greffage radiochimique, 2003, pp1473-1478.

SOK P, ROSSET R

Inhibition de l'entartrage par nanofiltration. Le silicate de magnésium : inhibition de la corrosion de l'acier. Thèse de doctorat de l'Université de Paris 06, Paris, France (2000).

URION E, LEJEUNE G

Le rôle du zinc dans l'inhibition de l'entartrage, L'eau, 1950, 37 (2), 23-28.

VERMEULEN T, BADAWI W. TLEIMAT AND KLEIN G

Ion-exchange pretreatment for scale prevention in desalting systems, January 2002.

WADA N ,YAMASHITA K , UMEGAKI T

Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion, Journal of Crystal Growth, 1995, 148, 297-304.

YANNICK J

Influence des suspensions d'argile sur l'entartrage. PFE N^o 56, ENSAM, Paris 2002, 27p.

ZIDOUNE M

Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par divers méthodes électrochimiques, Thèse de doctorat de l'université Paris VI 1996, 160p.

Annexes

Annexe 1

Détermination du TAC

Définition :

Le titre alcalimétrique complet ou TAC correspond à la teneur de l'eau en alcalis libres, carbonates et bicarbonates.

Méthode volumétrique

Principe

Ces déterminations sont basées sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide minéral dilué, en présence d'un indicateur coloré.

Réactifs

- Acide chlorhydrique N/50.
- Solution de méthylorange à 0.5%.

Mode opératoire

Prélever 100 ml d'eau à analyser dans une capsule de porcelaine blanche de 12 cm de diamètre environ. Ajouter 2 gouttes de solution de méthyle orange et titrer par l'acide jusqu'au virage du jaune au jaune orangé (pH=4.3). Assurer qu'une goutte d'acide en excès provoque le passage de la coloration du jaune orangé au rose orangé (pH=4).

Soit V' le nombre de ml d'acide N/50 versés depuis le début du dosage.

Retrancher de ce volume 0.5 ml, quantité d'acide nécessaire pour le virage de l'indicateur, qui est un peu plus faible que le pH de neutralisation exacte du bicarbonate.

Expression des résultats

- $V'-0.5/5$ exprime le titre alcalimétrique complet en milliéquivalents par litre.
- $V'-0.5$ exprime le titre alcalimétrique complet en degrés français.

Annexe 2

Détermination de la concentration totale en calcium et magnésium (méthode titrimétrique à l'EDTA)

1. Principe

Titration molaire des ions calcium et magnésium avec une solution de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) à pH 10. Le noir ériochrome T, qui donne une couleur rouge foncé ou violette en présence des ions calcium et magnésium, est utilisé comme indicateur.

2. Réactifs

2.1. Solution tampon pH 10

Dissoudre 67.5g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans 570 ml de solution ammoniacale $\text{C}(\text{NH}_3) = 25\%$. Ajouter ensuite 5g de sel disodique de magnésium de l'EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$) et diluer à 1000ml avec de l'eau distillée. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.2. EDTA, solution titrée, $\text{C}(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.01 \text{ mol/L}$.

Dissoudre 3.725g de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau et diluer à 1000ml dans une fiole jaugée. A conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.3. Noir ériochrome T, indicateur

Un mélange de 1 g de noir ériochrome T et de 100 g de chlorure de sodium (NaCl) est utilisé comme indicateur.

3. Mode opératoire

A l'aide d'une pipette, introduire 50 ml de l'échantillon dans une fiole conique de 250 ml. Ajouter 4ml de la solution tampon (2.1) et 0.2g gouttes de l'indicateur au noir ériochrome (2.3). La solution doit se colorer en rouge foncé ou violet, et son pH doit être de 10.0. Dans le cas où le pH est inférieur à 10, ajouter la quantité de tampon nécessaire. Doser immédiatement à l'aide de la solution d'EDTA (2.2) en agitant constamment. Verser rapidement au début du dosage puis lentement vers la fin. Ajouter la solution d'EDTA goutte à goutte dès que la couleur de la solution commence à virer du rouge et du violet au bleu. Le point final de virage est atteint lorsque la dernière nuance rouge a disparu. La couleur ne doit plus changer par addition d'une goutte supplémentaire de la solution d'EDTA.

4. Expression des résultats

La concentration totale en calcium et magnésium C (Ca^{2+} , Mg^{2+}), exprimée en millimoles par litre, est donnée par la formule:

$$C (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 1000 \frac{V_1 \times C}{V_2}$$

C est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution d'EDTA.

V_1 est le volume, en millilitres de la solution d'EDTA utilisée pour le titrage.

V_2 est le volume, en millilitres d'échantillon dosé (en général $V_2=50$ ml).

Annexe 3

Dosage du calcium (méthode titrimétrique à l'EDTA)

1. Principe

Dosage des ions calcium avec une solution de sel disodique d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) à un pH compris entre 12 et 13.

L'acide calccone carboxylique, qui forme un complexe rouge avec le calcium, est utilisé comme indicateur. Le magnésium est précipité sous forme d'hydroxyde et n'interfère pas lors du dosage.

Lors du dosage, les ions calcium réagissent avec l'EDTA ; tout d'abord les ions libres, puis ceux qui se combinent avec l'indicateur qui vire alors de la couleur rouge à la couleur bleu clair.

2. Réactifs

2.1. Hydroxyde de sodium, solution $C(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$.

Dissoudre 8g d'Hydroxyde de sodium dans 100 ml d'eau distillée. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.2. EDTA, solution titrée, $C(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.01 \text{ mol/L}$.

Dissoudre 3.725g de sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau et diluer à 1000ml dans une fiole jaugée. A conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2. 3. L'acide calccone carboxylique, indicateur ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

3. Mode opératoire

A l'aide d'une pipette, introduire 50 ml de l'échantillon dans une fiole conique de 250 ml. Ajouter 2ml de la solution d'hydroxyde de sodium (2.1) et environ 0.2g de l'indicateur (2.3). Mélanger et doser immédiatement. Ajouter la solution d'EDTA tout en continuant à mélanger. Verser lentement en fin de dosage. Le virage est atteint

lorsque la couleur devient nettement bleue. La couleur ne doit plus changer avec l'ajout d'une goutte supplémentaire de la solution d'EDTA.

4. Expression des résultats

La concentration en calcium $C (\text{Ca}^{2+})$, exprimée en milligrammes par litre, est donnée par la formule:

$$C (\text{Ca}^{2+}) = 1000 \times 40.08 \frac{V_1 \times C}{V_2}$$

Où :

C est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution d'EDTA.

V_1 est le volume, en millilitres de la solution d'EDTA utilisée pour le titrage.

V_2 est le volume, en millilitres d'échantillon dosé (en général $V_2=50$ ml).

Si l'on exprime la concentration en calcium en millimoles par litre, utiliser la formule :

$$C (\text{Ca}^{2+}) = 1000 \frac{V_1 \times C}{V_2}$$

Remarque :

La détermination du nombre de moles de magnésium se fait par différence.

Nombre de moles de $\text{Mg}^{2+} = n (\text{TH}) - n (\text{Ca}^{2+})$

D'où $C (\text{Mg}^{2+}) = \text{nombre de moles de } \text{Mg}^{2+} / \text{L}$

Annexe 4 : Résultats de PCR pour une eau dopée à 125 µg/L de Zn.

Date: 05/05/2008

Eau: Zn 125

T°: 30°C

Conc: 125µg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Zn 125</i>	<i>H</i>	<i>Zn 125</i>
0	7,35	7,4	961,53	961,5
5	7,8	8	961,53	961,5
10	8,07	8,21	970,87	961,5
15	8,23	8,33	970,87	970,8
20	8,4	8,42	980,39	970,8
25	8,39	8,47	1000	970,8
30	8,3	8,49	1010,1	990
35	8,2	8,5	1020,4	1000
40	8,08	8,51	1030,92	1000
45	8,05	8,44	1041,66	1010,1
50	8,02	8,25	1052,63	1020,4
55	8,03	8,14	1063,82	1041,6
60	8,03	8,07	1098,9	1052,6
65	8,04	8,08	1123,59	1063,8
70	8,05	8,09	1162,79	1111,1
75	8,05	8,11	1176,47	1136,3
80	8,06	8,13	1204,19	1149,2
85	8,07	8,13	1234,56	1162,7
90	8,07	8,12	1250	1162,7
95	8,07	8,12	1265,82	1176,4
100	8,07	8,11	1269,03	1177,2

Annexe 5: Résultats de PCR pour une eau dopée à 150 µg/L de Zn.

Date: 10/05/2008

Eau: Zn 150

T°: 30°C

Con: 150 µg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Zn 150</i>	<i>H</i>	<i>Zn 150</i>
0	7,35	7,36	961,50	961,53
5	7,65	7,78	970,80	961,35
10	7,94	8,11	975,25	961,35
15	8,15	8,27	980,30	970,87
20	8,24	8,34	990,00	970,87
25	8,3	8,36	1000,00	990,09
30	8,23	8,4	1020,40	1000,00
35	7,97	8,42	1052,60	1000,00
40	7,95	8,4	1063,80	1000,00
45	7,96	8,41	1086,90	1010,10
50	7,97	8,42	1098,90	1020,40
55	7,98	8,43	1111,10	1030,92
60	7,99	8,42	1123,50	1041,66
65	7,99	8,24	1149,40	1052,63
70	8	8,13	1162,70	1075,26
75	8,01	8,07	1176,40	1087,95
80	8,01	8,05	1190,40	1111,11
85	8,02	8,06	1208,02	1123,59
90	8,02	8,07	1219,50	1125,00
95	8,03	8,08	1234,50	1130,00
100	8,03	8,07	1265,80	1136,36

Annexe 6 : Résultats de PCR pour une eau dopée à 175 µg/L de Zn.

Date: 22/04/2008

Eau: Zn 175

T°: 30°C

Conc: 175 µg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Zn 175</i>	<i>H</i>	<i>Zn 175</i>
0	7,27	7,31	961,5	961,5
5	7,85	7,96	970,8	970,8
10	8,22	8,32	970,8	970,8
15	8,4	8,51	980,3	970,8
20	8,39	8,55	990	980,3
25	8,38	8,58	990	990
30	8,35	8,61	1000	1000
35	8,25	8,61	1020,4	1000
40	8,14	8,62	1030,9	1000
45	8,12	8,62	1041,6	1000
50	8,12	8,62	1075,2	1010,1
55	8,13	8,54	1098,9	1020,4
60	8,17	8,37	1111,1	1041,6
65	8,15	8,23	1136,3	1052,6
70	8,21	8,23	1149,4	1075,2
75	8,19	8,23	1162,7	1086,9
80	8,18	8,23	1176,4	1098,9
85	8,19	8,22	1176,4	1111,1
90	8,18	8,2	1190,4	1123,5
95	8,19	8,2	1204,8	1136,3
100	8,19	8,2	1219,5	1149,4

Annexe 7 : Résultats de PCR pour une eau dopée à 1,5 mg/L de Zn.

Date: 10/05/2008

Eau: Zn 1,5

T°: 30°C

Conc : 1,5 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Zn 1,5</i>	<i>H</i>	<i>Zn 1,5</i>
0	6,93	6,95	961,5	961,5
5	7,42	7,56	970,8	961,5
10	7,7	7,76	980,3	961,5
15	7,88	8	990	970,8
20	8,02	8,11	1000	970,8
25	8,1	8,28	1020,4	970,8
30	8,03	8,4	1030,9	980,3
35	7,91	8,46	1052,6	990
40	7,88	8,49	1075,2	990
45	7,9	8,52	1086,9	1000
50	7,92	8,57	1098,9	1000
55	7,97	8,58	1111,1	1000
60	7,97	8,63	1123,5	1000
65	7,96	8,64	1136,3	1000
70	7,96	8,64	1149,4	1010,1
75	7,98	8,66	1162,7	1010,1
80	7,98	8,67	1176,4	1020,4
85	7,97	8,68	1190,4	1020,4
90	7,97	8,68	1204,8	1020,4
95	7,98	8,67	1219,5	1030,9
100	7,99	8,67	1234,5	1041,6

Annexe 8 : Résultats de PCR pour une eau dopée à 0,5mg/L de Cu.

Date: 10/03/2008

Eau : Cu 0,5

T⁰ : 30°C

Con : 0,5mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Cu0,5</i>	<i>H</i>	<i>Cu0,5</i>
0	7,16	7,24	961,53	961,5
5	7,57	7,69	961,53	961,5
10	7,86	7,99	970,87	961,5
15	8,15	8,18	970,87	970,8
20	8,33	8,34	980,39	970,8
25	8,34	8,43	1000,00	970,8
30	8,13	8,45	1010,10	990
35	8	8,47	1020,40	1000
40	7,99	8,46	1030,92	1000
45	7,98	8,39	1041,66	1010,1
50	7,93	8	1052,63	1020,4
55	7,93	7,99	1063,82	1041,6
60	8,01	7,95	1098,90	1052,6
65	8,02	7,95	1123,59	1063,8
70	8,05	7,99	1162,79	1111,1
75	8,04	8,02	1176,47	1136,3
80	8,03	8,01	1204,19	1149,2
85	8,06	8,03	1234,56	1162,7
90	8,07	8,02	1250,00	1162,7
95	8,06	8,03	1265,82	1176,4
100	8,09	8,05	1282,00	1177,2

Annexe 9 : Résultats de PCR pour une eau dopée à 1 mg/L de Cu.

Date: 17/05/2008

Eau: Cu 1

T°: 30°C

Conc: 1 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Cu 1</i>	<i>H</i>	<i>Cu 1</i>
0	7,36	7,35	943,39	952,38
5	7,7	7,72	952,38	952,38
10	7,9	7,92	952,38	961,53
15	8,12	8,13	961,53	961,53
20	8,21	8,21	980,39	970,8
25	8,19	8,24	990,09	970,8
30	8,06	8,26	1000	980,39
35	8	8,3	1010,1	980,42
40	7,95	8,31	1020,4	990,1
45	7,94	8,29	1041,66	1000
50	7,92	8,2	1086,95	1000
55	7,92	8,09	1111,11	1010,01
60	7,93	8,02	1123,59	1020,4
65	7,93	8,01	1149,42	1020,6
70	7,9	8	1162,79	1030,92
75	7,9	7,99	1176,47	1040,66
80	7,91	8	1190,47	1052,32
85	7,92	8,01	1204,8	1063,82
90	7,93	8,03	1219,5	1075,68
95	7,93	8,04	1234,56	1086,95
100	7,94	8,05	1250	1087,02

Annexe 10 : Résultats de PCR pour une eau dopée à 2 mg/L de Cu.

Date: 24/05/2008

Eau: Cu 2

T°: 30°C

Con: 2 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Cu 2</i>	<i>H</i>	<i>Cu 2</i>
0	7,31	7,32	934,57	934,57
5	7,77	7,8	937,52	934,57
10	8	8,03	942,35	943,33
15	8,11	8,14	961,53	943,39
20	8,22	8,24	970,87	952,38
25	8,29	8,31	980,4	952,38
30	8,14	8,34	1000	970,88
35	8,02	8,35	1010,1	970,87
40	7,99	8,37	1020,4	980,22
45	7,98	8,36	1030,92	980,22
50	7,97	8,37	1041,66	980,22
55	8	8,38	1060	990,35
60	8	8,4	1086,95	990,36
65	8,02	8,4	1111,11	991,36
70	8,02	8,41	1136,36	1000
75	8,03	8,39	1150,02	1000
80	8,04	8,39	1162,75	1005,23
85	8,06	8,38	1176,47	1007,02
90	8,06	8,38	1190,47	1009,32
95	8,09	8,39	1195	1010,23
100	8,1	8,39	1204,66	1010,56

Annexe 11 : Résultats de PCR pour une eau dopée à 1mg/L de Fe.

Date: 27/05/2008

Trait: Fe1

Conc: 1mg/L

T° : 30°C

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Fe 1</i>	<i>H</i>	<i>Fe 1</i>
0	7,13	7,16	961,53	961,5
5	7,99	7,99	961,53	961,5
10	8,19	8,15	970,87	961,5
15	8,35	8,36	970,87	970,8
20	8,45	8,47	980,39	970,8
25	8,44	8,48	1000,00	970,8
30	8,36	8,37	1010,10	990
35	8,29	8,22	1020,40	1000
40	8,23	8,18	1030,92	1000
45	8,2	8,15	1041,66	1010,1
50	8,19	8,12	1052,63	1020,4
55	8,2	8,08	1063,82	1041,6
60	8,19	8,07	1098,90	1052,6
65	8,23	8,09	1123,59	1086,23
70	8,22	8,1	1162,79	1111,1
75	8,25	8,12	1176,47	1136,3
80	8,24	8,13	1204,19	1149,2
85	8,26	8,14	1215,36	1162,7
90	8,27	8,14	1236,25	1185,69
95	8,26	8,15	1245,25	1195,69
100	8,25	8,17	1252,36	1205,36

Annexe 12 : Résultats de PCR pour une eau dopée à 2 mg/Lde Fe.

Date: 27/03/2008

Trait: Fe2

Conc: 2mg/L

T° : 30°C

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Fe 2</i>	<i>H</i>	<i>Fe 2</i>
0	7,31	7,34	961,53	961,50
5	7,77	7,8	961,53	961,50
10	8	8,05	970,87	961,50
15	8,11	8,19	970,87	970,80
20	8,22	8,26	980,39	975,69
25	8,29	8,33	1000,00	980,39
30	8,2	8,32	1010,10	990,00
35	8,1	8,2	1020,40	1000,00
40	8,02	8,05	1030,92	1000,00
45	7,99	8	1041,66	1010,10
50	7,96	7,98	1052,63	1020,40
55	7,98	7,97	1063,82	1041,60
60	8	7,95	1098,90	1052,60
65	8,01	7,96	1123,59	1100,10
70	8,02	7,99	1162,80	1125,00
75	8,03	8,02	1176,47	1149,20
80	8,04	8,02	1204,19	1162,70
85	8,06	8,03	1234,56	1177,20
90	8,05	8,05	1250,00	1219,50
95	8,06	8,04	1265,82	1250,00
100	8,07	8,05	1282,00	1260,50

Annexe 13 : Résultats de PCR pour une eau dopée à 0.5 mg/L de Mn.

Date: 26/05/2008

Eau: Mn 0,5

T°: 30°C

Conc: 0,5 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Mn 0,5</i>	<i>H</i>	<i>Mn 0,5</i>
0	7,36	7,34	943,4	943,5
5	7,81	7,86	952,39	957,36
10	8,1	8,03	960,5	965,56
15	8,19	8,12	970,8	974,32
20	8,2	8,14	990,1	1000
25	8,05	8	1000	1005,36
30	7,85	7,87	1010,01	1015,58
35	7,85	7,85	1020,4	1025,36
40	7,83	7,83	1030,9	1049,36
45	7,81	7,8	1052,63	1064,58
50	7,81	7,79	1075,26	1072,98
55	7,8	7,76	1086,95	1080,47
60	7,79	7,76	1111,11	1111
65	7,79	7,77	1136,36	1125,35
70	7,78	7,79	1149,25	1145,36
75	7,79	7,8	1162,8	1164,25
80	7,77	7,81	1176,4	1178,25
85	7,78	7,81	1204,8	1208,58
90	7,79	7,82	1219,5	1221,18
95	7,8	7,82	1234,5	1230,58
100	7,81	7,84	1250	1245

Annexe 14 : Résultats de PCR pour une eau dopée à 1 mg/L de Mn.

Date: 26/05/2008

Eau: Mnl

T°: 30°C

Conc: 1 mg/L

Temps	pH		Résistivité	
	<i>H</i>	<i>Mn l</i>	<i>H</i>	<i>Mn l</i>
0	7,16	7,18	961,5	961,53
5	7,57	7,59	961,5	961,53
10	7,86	7,83	970,8	970,87
15	8,19	8,08	970,8	970,87
20	8,34	8,33	980,3	980,39
25	8,33	8,34	1000	1000
30	8,13	8,13	1010,1	1010,1
35	7,99	8	1020,4	1020,4
40	7,98	7,99	1030,9	1030,92
45	7,93	7,98	1041,6	1041,66
50	7,94	7,93	1052,6	1052,63
55	7,98	7,93	1063,8	1063,82
60	7,98	8,01	1098,9	1098,9
65	7,99	8,02	1149,2	1123,59
70	8,01	8,05	1176,4	1162,79
75	8,02	8,05	1190,4	1176,47
80	8,02	8,06	1199,5	1204,19
85	8,03	8,06	1219,5	1234,56
90	8,05	8,07	1234,5	1250
95	8,06	8,09	1250	1265,82
100	8,06	8,1	1261	1282

Résumé :

Dans les sols de nature calcaire, les eaux souterraines du Hamma se chargent en concentrations importantes d'hydrogénocarbonate de calcium.

Pour une teneur de 59° F les eaux sont dites très dures et doivent subir un traitement d'adoucissement ou de décarbonatation avant utilisation, car elles déposent des quantités importantes de carbonate de calcium lors de leur circulation dans le réseau de distribution.

Trois procédés d'évaluation et d'inhibition du pouvoir entartrant d'une eau ont été menés en présence de (Cu, Zn, Fe et Mn).

L'essai de potentialité a été mis au point par FERREUX (1992) et en présence de Zn les risques d'entartrage sont réduits suite à l'augmentation du nombre de cristaux formés avec une taille encore plus faible.

L'essai de précipitation contrôlée rapide mis au point par LEDION et al. (1997), en présence de cations métalliques (Cu, Zn) à de faibles concentrations, retarde la précipitation du carbonate de calcium.

L'essai d'entartrage sur polyéthylène en présence de Cu et Zn atteint une efficacité de 100%. Ce qui traduit l'effet inhibiteur prononcé de ces ions.

Mots clés : carbonate de calcium, inhibition, entartrage, métaux lourds (Cu, Zn, Fe, Mn).

Abstract:

In calcareous soils, the underground water of the Hamma carry significant concentrations of calcium hydrogencarbonate.

For a content of 59 ° F waters were very hard and out have to be in a treated softening way or decarbonation before the use, because they deposit large amounts of calcium carbonate in their movement within the distribution system.

Three methods of evaluation and power scaled inhibition of water have been conducted in the presence of (Cu, Zn, Fe and Mn).

The test potential was developed by FERREUX (1992) and in the presence of Zn scaling risks are reduced du to the increasing of the number of crystals formed with a size even smaller.

The test in the fast controlled precipitation developed and enabled by LEDION et al. (1997), in the presence of metal cations (Cu, Zn) taken at weak concentration, retards the precipitation of calcium carbonate.

The test of scaling on polyethylene in the presence of Cu and Zn reached an efficiency of 100%. This reflects the pronounced inhibitory effect of these ions.

Key words: calcium carbonate, inhibition, scaling, metals heavy (Cu, Zn, Fe, Mn).

ملخص

يعتبر الماء الجوفي الحامى الذى ينحدر من الصخور ذات الطبيعة الكلسية غنى جدا بهيدروجينوكربونات الكالسيوم. يحتوى الماء على مادة صلصالية تصل درجة قساوتها إلى 59 F°، من أجل هذا يجب أن يخضع الماء إلى عملية التحلية أو إلى إزالة بيكربونات الكالسيوم قبل الاستعمال، بسبب ترسب كميات معتبرة من كربونات الكالسيوم في قنوات التوزيع. ثلاث طرق من أجل تقييم و الحد من هذه الترسبات في وجود (النحاس ، الزنك ، الحديد والمنغنيز). إن دراسة عدد البلورات التي وضعها (1992) FERREUX و في وجود Zn هناك تراجع في ترسب كربونات الكالسيوم بالمقابل هناك زيادة في عدد البلورات المتشكلة مع حجم اقل. إن محاولة الترسيب السريع المراقب التي وضعها الباحث (1997) LEDION et al. وفي وجود الكاتيونات المعدنية (Zn ، Cu) بتركيز منخفضة يؤخر ترسب كربونات الكالسيوم. كما أن تجربة البولي- إيثيلين في وجود (Cu, Zn) وصلت كفاءتها إلى 100٪. حيث هذه الايونات لها قوة تأثير مانعة.

مفتاح الكلمات: كربونات الكالسيوم، موانع تشكل الكلس، الترسيب، المعادن الثقيلة (Mn, Zn, Cu, Fe).