



HAL
open science

Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible.

Yanjia Chao

► **To cite this version:**

Yanjia Chao. Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible.. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 2013. Français. NNT : 2013PAO66273 . tel-01357841

HAL Id: tel-01357841

<https://theses.hal.science/tel-01357841>

Submitted on 30 Aug 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Chimie Physique

(ED 388 : Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre)

Présentée par

Mme Yanjia CHAO

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible

soutenue le 27 septembre 2013

devant le jury composé de :

Directeur de thèse	M. PERROT Hubert	Directeur de Recherche, CNRS
Rapporteurs	M. MUHR Hervé	Directeur de Recherche, CNRS
	M. TLILI Mohamed	Maître de Conférences, CERTE Tunisie
Examineurs	M. HORNER Olivier	Directeur de la Recherche et de l'Innovation, EPF
	M. HUI Franck	Chargé de Recherche, CNRS
	Mme. LABERTY Christel	Professeur, Université Paris VI
	M. LÉDION Jean	Expert, ENSAM
	Mme. RAPENNE Sophie	Chef de projet, R&D EDF

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire LISE (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques) et du département LNHE (Laboratoire National d'Hydraulique et Environnement) d'EDF R&D, dans le cadre d'une thèse CIFRE.

Je souhaite tout d'abord exprimer ma profonde et sincère gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur H. PERROT, Directeur de Recherche du CNRS, pour m'avoir fait profiter de sa grande expérience de la recherche. Il a contribué par ses conseils scientifiques et les aides techniques à l'aboutissement de ce travail.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur O. HORNER, ancien chef du projet PROMETE d'EDF, qui a suivi avec constance et rigueur mes recherches. Il m'a aidé grâce à ses conseils efficaces et ses nombreuses discussions enrichissantes.

Je tiens à adresser aussi mes vifs remerciements à Madame S. RAPENNE, chef de projet PROMETE d'EDF, pour son soutien lors de l'encadrement de cette thèse. Ma reconnaissance s'adresse également à Madame A.L. BRASSEUR, chef du groupe Qualité des Eaux et Environnement, Monsieur J.D. MATTEI, chef du département LNHE et Monsieur F. HUET, Directeur du LISE, pour m'avoir accueilli et permis d'effectuer ce travail à la R&D d'EDF et au LISE.

J'aimerais tout particulièrement remercier Monsieur J. LÉDION, Monsieur F. HUI et Monsieur P. VALLÉE, pour leurs contributions à ce travail. Ils m'ont fait partager leurs solides connaissances scientifiques et leurs expériences variées.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur H. MUHR, Directeur de Recherche du CNRS et Monsieur M. TLILI, Maître de Conférences, CERTE Tunisie et Madame C. LABERTY, Professeur de l'Université Pierre et Marie-Curie pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Je remercie vivement F. MENEAU, M. TURMINE, F. BILLON, O. ALOS-RAMOS, G. GAUTHIER, C. PIN, O. SEL, J. MOUTON, pour les conseils scientifiques et les aides donnés lors mon travail.

Je tiens encore à remercier sincèrement plusieurs personnes qui m'ont offert des aides pendant la thèse :

- Madame F. PILLIER, Monsieur C. BAZIN et Madame I. DERUE, pour leur disponibilité et leur aide en microscopie électronique à balayage, mesure de diffraction des rayons X et mesure de spectroscopie infrarouge.
- Messieurs A. DESNOYERS de MARBAIX et R. DANIEL pour leur soutien technique, leur rapidité et la qualité de leur travail.

J'exprime ma sympathie aux thésards et stagiaires et plus généralement à toutes les personnes qui m'ont accompagnées durant ce séjour dans le laboratoire LISE et le département LNHE, R&D EDF. J'ai pu passer trois années constructives et agréables.

Je tiens enfin à remercier ma famille, qui m'a aidée et encouragée durant ces années d'étude.

Sommaire

I. Contexte industriel: entartrage dans les circuits de refroidissement	14
I.1 Principe d'un circuit de refroidissement	15
I.2 Entartrage dans les circuits de refroidissement.....	17
I.3 Suivi et contrôle de l'entartrage du circuit de refroidissement.....	18
I.3.1 Traitements chimiques antitartre	18
I.3.1.1 Vaccination acide	18
I.3.1.2 Utilisation de polymères à visée antitartre	18
I.3.2 Contrôle du facteur de concentration	18
I.3.3 Méthode de pilotage	19
I.3.4 Méthodes d'évaluation de la vitesse d'entartrage	19
Références	20
II. Étude bibliographique : état de l'art sur la formation du carbonate de calcium en volume et sur une surface.....	21
II.1 Mécanismes de formation du carbonate de calcium dans l'eau et sur une surface	22
II.1.1 Système calco-carbonique	22
II.1.1.1 Equilibres du système calco-carbonique.....	22
II.1.1.2 Différentes formes du carbonate de calcium	24
II.1.1.3 Coefficient de sursaturation	24
II.1.2 Précipitation du carbonate de calcium	25
II.1.2.1 Précipitation homogène	27
II.1.2.2 Précipitation hétérogène/entartrage sur une surface quelconque.....	30
II.1.2.3 Précipitation hétérogène/entartrage sur une surface entartrée	32
II.2 Méthodes pour la formation accélérée du carbonate de calcium	34

II.2.1 Formation du carbonate de calcium en volume	34
II.2.1.1 Méthodes basées sur un mélange d'ions calcium et de carbonate	34
II.2.1.2 Méthodes par dégazage du CO ₂	36
II.2.2 Formation du carbonate de calcium sur des surfaces.....	40
II.2.2.1 Formation contrôlée du carbonate de calcium sur les supports de membrane biologique	40
II.2.2.2 Méthode thermique	41
II.2.2.3 Méthode d'électrodéposition	42
II.3 Méthodes de suivi des phénomènes de germination-croissance du carbonate de calcium et de l'entartrage	44
II.3.1 Image en microscopie	44
II.3.1.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB)	44
II.3.1.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	44
II.3.1.3 Microscopie à l'Angle de Brewster (MAB)	45
II.3.1.4 Microscopie optique <i>in situ</i> pour du tartre	46
II.3.2 Techniques de caractérisation <i>ex situ</i> du carbonate de calcium.....	48
II.3.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX)	48
II.3.2.2 Spectroscopie des rayons X dispersive en énergie (SXDE)	49
II.3.2.3 Spectroscopie Infrarouge	49
II.3.2.4 Spectroscopie Raman.....	50
II.3.3 Techniques de caractérisation <i>in situ</i> du carbonate de calcium	51
II.3.3.1 Diffusion des rayons-X aux petits angles / grands angles (SAXS/WAXS).....	51
II.3.3.2 Diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS) résolue en temps	53
II.3.3.3 Turbidité	54
II.3.4 Méthodes électrochimiques	55

II.3.4.1 Mesure de chronoampérométrie	55
II.3.4.2 Gravimétrie <i>in situ</i> : mesure de chronoélectrogravimétrie par microbalance à quartz électrochimique (QCM électrochimique).....	56
II.3.4.3 Spectroscopie impédances électrochimiques (SIE)	58
II.3.5 Autres méthodes.....	60
II.3.5.1 Mesure de pH, de conductivité et de la concentration en calcium libre	60
II.3.5.2 Mesure thermique	61
II.3.5.3 Mesure Tomographie de la Capacité Electrique (ECT ou Electrical Capacitance Tomography).....	61
II.3.5.4 Mesure à ultrasons	61
II.3.5.5 Evaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins.....	62
Références	63
III. Matériels et méthodes	67
III.1 Solutions d'étude	68
III.1.1 Solutions synthétiques de base	68
III.1.2. Eaux synthétiques complexes.....	68
III.1.2.1 Eau synthétique avec acide humique.....	68
III.1.2.2 Eau synthétique avec kaolinite	68
III.1.3. Caractérisation des eaux synthétiques complexes	69
III.2 Dispositifs expérimentaux.....	70
III.2.1 Montage expérimental de la méthode Précipitation Contrôlée Rapide (PCR).....	70
III.2.2 Montage expérimental de la mesure SAXS couplée avec la méthode PCR.....	72
III.2.3 Montage expérimental de la méthode QCM électrochimique.....	73
III.2.4 Montage expérimental de la méthode d'E-QCM-E.....	75

III.2.4.1 Pré-entartrage de l'électrode d'un QCM par voie électrochimique.....	76
III.2.4.2 Montage de la QCM entartrée par voie électrochimique dans une veine de fluide (eau étudiée).....	76
III.2.4.3 Mesures E-QCM-E.....	76
III.3 Caractérisations par Diffraction de Rayons X (DRX)	77
III.3.1 Préparation des échantillons	77
III.3.2 Réglage de la mesure DRX	77
III.3.3 Méthode d'analyse.....	77
III.4 Mesure de spectroscopie Infrarouge.....	79
III.4.1 Préparation d'échantillon pour la spectroscopie IR.....	79
III.4.2 Réglage de mesure IR.....	79
III.5 Microscope Electronique à Balayage (MEB)	79
III.5.1 Préparation de l'échantillon pour le Microscope Electronique à Balayage.....	79
III.5.2 Réglage du MEB	79
Références	80
IV. Résultats et discussions	81
IV.1 Couplage PCR-SAXS	82
IV.1.1 Analyse des données SAXS	82
IV.1.1.1 Traitement des données.....	82
IV.1.1.2 Ajustement des courbes I(q) en fonction de q.....	83
IV.1.2 Modélisation des courbes pH-Résistivité (méthode PCR)	88
IV.1.2.1 Calcul de la concentration des différents ions avant précipitation	88
IV.1.2.2 Estimation de la concentration des ions après précipitation.....	94

IV.1.3 Résultats et discussions	96
IV.1.3.1 Analyse des données SAXS et des données PCR	96
IV.1.3.2 Comparaison des résultats de SAXS et pH-Résistivité	99
IV.1.4 Conclusions	100
IV.2 Etude d'eaux synthétiques selon la méthode PCR.....	102
IV.2.1 Allure des courbes de pH et de résistivité au cours d'une expérience PCR.....	102
IV.2.1.1 Définitions des paramètres caractéristiques du test PCR (T_G^{PCR} , T_P^{PCR} , D_G^{PCR} , V_P^{PCR})	102
IV.2.1.2 Choix de l'indicateur du pouvoir entartrant/ de précipitation	103
IV.2.2 Expériences sur des eaux carboniquement pures - relation entre le temps de précipitation, T_P^{PCR} , et la sursaturation des eaux.....	104
IV.2.3 Expériences sur des eaux en présence de substances humiques et de kaolinite.....	108
IV.2.3.1 Substances humiques.....	109
IV.2.3.2 Kaolinite.....	113
IV.2.4 Conclusions	114
IV.3 Etude d'eaux synthétiques avec la méthode QCM électrochimique (microbalance à quartz électrochimique)	116
IV.3.1 Courbes chronoélectrogravimétriques mesurée par microbalance à quartz (QCM).....	116
IV.3.2 Modèle de germination-croissance du carbonate de calcium à la surface de la microbalance à quartz	118
IV.3.3 Choix de l'indicateur du pouvoir entartrant	119
IV.3.4 Tests de QCM électrochimique pour des solutions carboniquement pures avec différents niveaux de sursaturations	123
IV.3.4.1 Courbes chronoélectrogravimétriques.....	123

IV.3.4.2 Simulation des courbes chronoélectrogravimétriques.....	124
IV.3.4.3 Relation entre la vitesse maximale d'entartrage, V_E^{\max} , et le niveau de sursaturation d'une eau donnée.....	126
IV.3.5 Propriétés entartrantes des eaux en présence de substances humiques et de kaolinite	129
IV.3.5.1 Effets des substances humiques sur l'entartrage	129
IV.3.5.2 Effets des argiles (kaolinite) sur l'entartrage	137
IV.3.6 Conclusions	141
IV.4 Entartrage sur la QCM pré-Entartrée (méthode d'E-QCM-E).....	143
IV.4.1 Relation entre la vitesse d'entartrage et le coefficient de sursaturation d'une eau .	145
IV.4.2 Formes cristallines du carbonate de calcium sur la QCM pré-entartrée	149
IV.4.3 Propriétés entartrantes d'eaux en présence de substances humiques et de kaolinite	153
IV.4.3.1 Effets des substances humiques sur l'entartrage	153
IV.4.3.2 Effets de la kaolinite sur l'entartrage sur surface pré-entartrée.....	157
IV.4.4 Conclusions	160
Références	162
Conclusions générales et perspectives	164
Annexes	167
Abréviations.....	175
Symboles.....	177

Introduction

1. Contexte

Le fonctionnement des circuits de refroidissement (CRF) des condenseurs des centrales nucléaires situés en bord de rivières est soumis à des contraintes environnementales de plus en plus drastiques du fait de l'évolution des réglementations. De plus, ces circuits sont soumis à des phénomènes d'entartrage qui risquent d'entraîner une obstruction partielle ou totale des conduites d'eau, ou des risques d'effondrement de secteurs de corps d'échanges. Il est donc nécessaire de mettre en place un suivi et des traitements pour maîtriser ces risques et ainsi, assurer la disponibilité des tranches.

Ainsi, une dérive des caractéristiques « entartrantes » du CRF doit être rapidement décelée et de ce fait, signalée à l'exploitant pour la mise en place d'actions correctives adaptées et ciblées. Pour cette raison, une meilleure compréhension des mécanismes de formation du tartre dans des conditions proches du réel et la recherche de systèmes de surveillance en temps réel pour le bon fonctionnement des installations constituent deux axes à fort enjeu pour EDF.

2. Objectifs

Les études passées et en cours indiquent que le pouvoir entartrant d'un circuit de refroidissement CRF ne dépend pas simplement de la situation thermodynamique de ce circuit basée sur les équilibres calco-carboniques. La formation des différentes formes, homogènes et hétérogènes, de carbonate de calcium solide reposent sur des mécanismes très complexes qui peuvent impliquer des éléments étrangers en solution (par exemples, des argiles, des composés organiques) et des surfaces variées. Il s'agira de mieux aborder ces mécanismes de germination et de précipitation du carbonate de calcium, constituant majeur du tartre, pour des eaux qui présentent un faible pouvoir entartrant. Des modèles appropriés seront à sélectionner ou à adapter. Ils seront comparés avec les résultats expérimentaux issus de techniques d'investigation *in situ* permettant d'observer des objets à l'échelle nanométrique et de suivre des paramètres clés caractéristiques des différents phénomènes.

D'un point de vue plus appliqué, une évaluation directe du pouvoir entartrant des eaux est absolument nécessaire afin d'affiner les traitements potentiels (en particulier les vaccinations acides). En effet, dans un circuit traité, il peut encore subsister un faible potentiel entartrant, qui peut initier ou favoriser la formation de tartre. Actuellement, le pouvoir entartrant moyen est évalué par bilan calcique sur l'installation, par pesée des packings des centrales nucléaires et également par suivi des performances thermiques des corps d'échange. Une approche plus originale basée sur la méthode

PCR (Précipitation Contrôlée Rapide), a été développée dans les années 1990 par J. Lédion à l'ENSAM. Elle a été employée pour évaluer le pouvoir entartrant des eaux et tester l'efficacité de différentes molécules antitartres. Cette méthode consiste à élever progressivement le niveau de sursaturation de l'eau par dégazage du CO₂ dissous et permet d'atteindre le seuil de précipitation homogène avec des valeurs modérées de sursaturation, dans des conditions proches de celles du phénomène naturel d'entartrage. Toutefois, cette méthode nécessite un prélèvement d'échantillons pour chaque mesure et ne permet donc pas un suivi *in situ*. Elle manque également d'une bonne sensibilité vis-à-vis des eaux peu entartrantes pour lesquelles le seuil de précipitation homogène n'est pas facilement atteint par dégazage.

Un des objectifs de ce travail de Thèse a donc été de poser les bases pour le développement d'un capteur original qui puisse servir à évaluer, sur une échelle de temps relativement courte, le pouvoir entartrant d'une eau quelconque.

3. Organisation du travail de Thèse

3.1. Acquisition de connaissances plus fines sur les mécanismes d'entartrage

Pour la première fois, le couplage entre une mesure de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et la méthode PCR a été réalisé (chapitre IV.1). En effet, cette dernière permet de former, dans des conditions douces, le carbonate de calcium, de l'état de germes (eau agressive et eau métastable) jusqu'à précipitation. Quant à la mesure SAXS, elle est particulièrement bien adaptée pour l'observation *in situ*, en milieu aqueux, des germes nanométriques de carbonate de calcium qui peuvent être présents dans l'eau avant la précipitation homogène. L'objectif est d'acquérir des connaissances plus fines sur les mécanismes de germination et de croissance du carbonate de calcium. Les phases de germination/croissance du carbonate de calcium jouent très probablement un effet important dans le mécanisme d'entartrage. Les résultats obtenus avec les deux types de caractérisation ont été comparés par la suite.

3.2. Développement d'une microbalance à quartz avec une surface pré-entartrée

En matière d'entartrage, la microbalance à quartz (QCM) ou sa variante utilisée en électrochimie (QCM électrochimique ou EQCM) ont été utilisées, depuis une vingtaine d'année, pour caractériser la formation accélérée de tartre par un procédé électrochimique. Cette technique permet de mesurer la masse de tartre formée de manière *in situ*, rapide (mesures dans l'heure) et avec une grande sensibilité (de ordre du nanogramme en termes de matière déposée). Une amélioration décisive a été

apportée par G. Maurin, du laboratoire LISE (UPR 15 du CNRS, Université Paris 6), dans les années 1990, en contrôlant parfaitement l'hydrodynamique avec un dispositif à jet immergé incorporant une microbalance à quartz. Cependant, l'entartrage sur la surface polarisée de la QCM électrochimique est fortement accéléré et il n'est donc pas représentatif d'un phénomène d'entartrage naturel.

Une partie du travail a résidé dans le développement d'une méthode de détection originale basée sur la QCM avec une surface de détection pré-entartrée (méthode de QCM pré-entartrée) qui va permettre le suivi d'un dépôt «naturel» de tartre (chapitre III.2.4 et IV.4). La méthode de PCR a été retenue comme une méthode de référence et comparée avec les méthodes de QCM électrochimique et de QCM pré-entartrée. Pour chacune de ces méthodes, l'indice le plus pertinent qui représente le pouvoir entartrant d'une eau, a été déterminé à l'aide de solutions de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (eaux synthétiques) dont les niveaux de sursaturation ont été parfaitement contrôlés (chapitre IV.2, IV.3, IV.4).

Pour simuler des eaux plus complexes, relativement proches d'une eau de rivière, des eaux synthétiques, en présence de substances humiques ou de kaolinite, ont également été testées avec ces trois méthodes.

Enfin, un travail détaillé de caractérisation des dépôts de tartre formés, *via* ces différentes méthodes, dans des eaux synthétiques ou plus complexes, a été mené par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Diffraction Rayon X (DRX) (chapitres IV.2, IV.3, IV.4).

I. Contexte industriel: entartrage dans les circuits de refroidissement

I.1 Principe d'un circuit de refroidissement

Dans les CNPE (Centre Nucléaire de Production d'Electricité) de type Réacteur à Eau sous Pression (REP), la vapeur d'eau est produite par la chaleur créée par la réaction thermonucléaire. La vapeur, produite dans les générateurs de vapeur (GV) est envoyée vers une turbine couplée à un alternateur, permettant ainsi la production d'électricité. À la sortie de la turbine, la vapeur d'eau passe dans un condenseur, où elle retourne à l'état liquide. Ce condenseur est refroidi par de l'eau de rivière ou par de l'eau de mer. Cette eau de condensation est ensuite à nouveau réchauffée avant de retourner aux générateurs de vapeur.

Au niveau du CRF (circuit de refroidissement du condenseur), le condenseur sert à l'échange thermique entre la vapeur provenant de la turbine et l'eau provenant du bassin froid. Dans le cas d'un circuit ouvert, la source froide est abondante (mer, fleuve de débit important), et l'eau de refroidissement est renvoyée directement à la mer (e.g. centrale de Penly) ou au fleuve (e.g. deux tranches pour la centrale de Bugey). Dans le cas d'un circuit semi-fermé (CNPE en bordure de rivière), une tour aéroréfrigérante (TAR) permet de transférer la chaleur de l'eau du circuit secondaire à l'atmosphère plutôt qu'au fleuve. La figure I-1 présente le circuit d'eau de refroidissement du condenseur dans une centrale nucléaire de production d'électricité équipée d'un système de refroidissement semi-fermé.

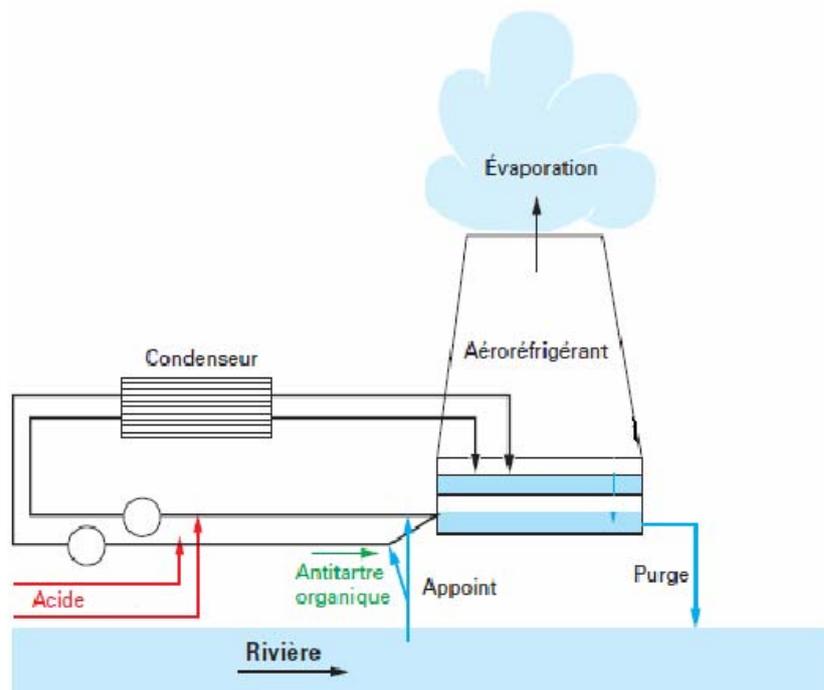


Figure I-1. Circuits d'eau dans un centre nucléaire de production d'électricité équipé d'un système de refroidissement semi-fermé (Nordmann 2008)

11 des 14 centrales en bord de rivière, représentant 30 sur 58 tranches du parc électronucléaire français, ont des tours de refroidissement de deux types différents (Caudron 1991, Nordmann 2008):

- Les tours à contre-courant, l'eau est pulvérisée au-dessus du corps d'échange (packing), et ruisselle sur les « packings » par gravité tandis que l'air contenant la vapeur d'eau monte comme dans une cheminée et l'échange thermique se fait donc dans des courants de sens inverses entre l'air humide et l'eau.

- Les tours à courants croisés comportent un gros anneau circulaire en zone périphérique à l'intérieur de la tour. L'eau est pulvérisée au niveau du corps d'échange (caillebotis ou lattes), ce qui va entraîner la formation de gouttes dans l'aéroréfrigérant tandis que l'air se chargeant d'humidité passe horizontalement de la périphérie vers le centre de la tour puis est aspiré verticalement.

Le choix des corps d'échange dépend du type d'échange recherché (écoulement à film ou à gouttes) et est orienté suivant la susceptibilité du corps d'échange vis-à-vis du risque d'entartrage / encrassement. Au final, la tour aéroréfrigérante permet d'assurer un bon échange thermique entre l'eau et l'air et permet d'abaisser la température de l'eau d'environ 10°C. Dans la tour aéroréfrigérante, une partie de l'eau s'évapore, et c'est grâce à l'importante enthalpie d'évaporation de l'eau qu'est assuré l'essentiel du

refroidissement. Le reste de l'eau est recueilli dans le bassin froid situé en-dessous de la tour et est renvoyé au condenseur.

L'évaporation a pour conséquence d'entraîner la concentration des différentes espèces chimiques à l'intérieur du CRF. Pour limiter ce phénomène de concentration, un appoint est prélevé en continu dans la rivière qui permet de compenser l'évaporation et également déconcentrer l'eau du circuit semi-fermé. L'excédent est purgé vers le milieu naturel. Le débit d'appoint (débit de prélèvement) est donc égal à la somme des débits purgé et évaporé, qui permet de maintenir à un niveau constant le facteur de concentration (FC) du système. A titre d'exemple, dans une tranche 1300MWe fonctionnant à pleine puissance, un appoint de $2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ entraîne une purge de $1,25 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, sachant que le débit d'évaporation est de $0,75 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

I.2 Entartrage dans les circuits de refroidissement

C'est donc sur ce type de circuit, où l'eau de refroidissement est à la fois réchauffée, partiellement soumise à évaporation et concentrée en sels minéraux et en matières organiques que nous nous focaliserons en ce qui concerne les problèmes d'entartrage.

Le circuit de refroidissement présente des points particulièrement exposés au risque d'entartrage : soit dans les tubes du condenseur où la température est la plus élevée (en moyenne 35°C), soit dans la tour aéroréfrigérante au niveau des corps d'échange où l'eau ruisselle et se refroidit par évaporation au contact de l'air.

Si non maîtrisé, l'entartrage peut causer des problèmes techniques et économiques importants liés à l'obstruction totale ou partielle des canalisations, la diminution du débit du circuit (pertes de charge), le risque d'effondrement des structures ou la réduction de l'efficacité du transfert thermique. Les nettoyages mécaniques au niveau des corps d'échange ou leur remplacement, pour éviter des risques d'effondrement des structures sous le poids du tartre, serait extrêmement coûteux. Suivant la qualité d'eau et les conditions d'exploitation du circuit, un nettoyage physique (par exemple, filtres, boules nettoyantes au niveau des tubes condenseur) et des traitements chimiques antitartre doivent donc être mis en place pour assurer la maîtrise du risque d'entartrage sur les centrales où le risque est avéré.

Ainsi, la connaissance et la maîtrise de l'entartrage au sein de ces circuits constituent un besoin fort afin de trouver un bon compromis entre les différentes contraintes imposées par la conduite des circuits de refroidissement et le respect de la législation sur l'environnement.

I.3 Suivi et contrôle de l'entartrage du circuit de refroidissement

I.3.1 Traitements chimiques antitartre

Les traitements chimiques utilisés par EDF sont de deux types : les traitements par vaccination acide, et les traitements utilisant des polymères à visée antitartre.

I.3.1.1 Vaccination acide

La vaccination acide permet de diminuer la valeur du coefficient de sursaturation vis-à-vis de l'équilibre calco-carbonique, en jouant principalement sur la baisse du pH et accessoirement sur la baisse du TAC. Les centrales à fort risque d'entartrage injectent donc des acides forts : acide sulfurique ou chlorhydrique, ce qui génère des rejets d'ions chlorure ou sulfates. On peut aussi vacciner au dioxyde de carbone (acide faible), qui est efficace pour protéger le condenseur, mais moins pour les packings à cause du dégazage dans la TAR, ce qui a pour avantage de ne pas introduire de contre-ions (chlorure, sulfates) en solution et dans les rejets (centrale de Chinon). Cette méthode est souvent moins efficace et surtout largement plus coûteuse.

I.3.1.2 Utilisation de polymères à visée antitartre

Des polymères à visée antitartre et dispersante (poly-carboxylates ou polyacrylates) peuvent être utilisés comme inhibiteurs d'entartrage dans les CRF. Ils agissent par adsorption à la surface des germes de carbonate de calcium et rendent les germes moins adhérents, ou par adsorption à la surface des cristaux de carbonate de calcium et empêchent leur croissance (Gache 1998, Tran 2010). Les inhibiteurs peuvent aussi agir sur l'état de surface des parois des canalisations à protéger (Gabrielli 1996). Ces inhibiteurs sont progressivement consommés, et il faut en rajouter continuellement pour que le circuit soit bien protégé.

Un traitement à base de polymères est en général choisi lorsqu'un effet dispersion sur les matières en suspension est recherché, en plus de l'effet antitartre. Les polymères choisis peuvent donc agir à la fois comme inhibiteur d'entartrage et comme dispersant des matières en suspension, limitant ainsi l'encrassement global du circuit. Ce traitement est en général utilisé en conjonction avec la vaccination d'acide pour l'effet antitartre.

I.3.2 Contrôle du facteur de concentration

Pour contrôler le risque d'entartrage dans les CRF, il faut que le facteur de concentration (FC) du circuit soit adapté à la qualité d'eau. Un FC faible

limitera le risque d'entartrage. Cela peut être atteint en contrôlant le débit d'appoint pour le circuit. Pour les CNPE d'EDF, le FC de conception a été choisi faible afin de limiter les traitements.

I.3.3 Méthode de pilotage

Afin d'assurer un pilotage raisonné des traitements à appliquer, il est important d'effectuer un diagnostic du pouvoir entartrant de l'eau utilisée. Pour les sites de CNPE d'EDF, le suivi du risque d'entartrage est réalisé avec l'aide de l'indice de Ryznar (RSI). L'indice de Ryznar est un indice industriel simple et largement utilisé, qui permet de préciser les risques d'entartrage d'un circuit d'eau. D'autres indices existants sont présentés dans l'Annexe 1. L'indice de Ryznar est égal à la différence entre deux fois le pH de saturation et le pH réel :

$$RSI = 2pH_s - pH \quad (I-1)$$

A partir de différents relevés expérimentaux effectués, une échelle d'interprétation empirique du RSI a été établie (Tableau.I-1).

RSI	<3,5	[3,5;5,5]	[5,5;6]	[6;7]	>7
Interprétation	calcifiante			neutre	corrosive
	++	+	~		

Tableau I-1. Exemple de l'échelle de Ryznar (Prisyazhniuk 2007)

Il faut noter que cette échelle d'interprétation est un exemple, qui peut être modifiée et ajustée pour les CRF de différents sites. Néanmoins, il faut signaler que le dépôt de tartre dépend aussi de l'état de surface des installations, et notamment de la présence de tartre déjà formé ou de biofilm. De plus, la complexité des composés de l'eau de rivière (présence de matières organiques, matières en suspension, algues, etc.) rend plus difficile la prédiction du pouvoir entartrant du circuit par l'indice de Ryznar.

I.3.4 Méthodes d'évaluation de la vitesse d'entartrage

Pour certains sites de CNPE d'EDF, la vitesse d'encrassement, indicateur important du pouvoir encrassant des eaux, est obtenue par la pesée *in situ* de la masse du « packing » au niveau de

l'aéroréfrigérant. De plus, un suivi des performances thermiques au niveau du condenseur et de l'aéroréfrigérant est aussi réalisé pour évaluer la quantité de dépôts dans les CRF, l'échange thermique étant moins efficace avec plus de dépôts. Ces deux méthodes rendent compte de l'encrassement global du circuit.

La vitesse d'entartrage peut aussi être évaluée par le calcul basé sur un bilan sur la quantité de calcium du CRF :

$$Ca_{Entrée}^{2+} = Ca_{Sortie}^{2+} + Ca_{Réagi}^{2+} \quad (I-2)$$

Ce qui donne : $[Ca^{2+}]_{appo\ int}^m Q_{appo\ int} = [Ca^{2+}]_{purge}^m Q_{purge} + V_{Entartrage}$ (I-3)

avec $[Ca^{2+}]^m$ la concentration massique de calcium et Q le débit. Donc la vitesse d'entartrage peut être calculée :

$$V_{Entartrage} = \zeta (THCa_{appo\ int} Q_{appo\ int} - THCa_{purge} Q_{purge}) \quad (I-4)$$

avec ζ un facteur d'ajustement des unités.

Références

1. Caudron, L. *Les réfrigérants atmosphériques industriels*. Direction des études et recherches d'Electricité De France, **1991**.
2. Gabrielli, C. ; Keddou, M. ; Perrot, H. *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 1125-1132.
3. Gache, N. *Rôle des formes hydratées du carbonate de calcium dans la rupture de l'état métastable des solutions sursaturées*. Thèse doctorat, université de Montpellier II, **1998**.
4. Nordmann, F. Gestion industrielle de l'eau pour la production d'énergie nucléaire. *Techniques de l'Ingénieur*, **2008**.
5. Prisyazhniuk, V, A. *Applied Thermal Engineering*, **2007**, 27, 1637-1641.
6. Tran, H, V.; Tran, L, D.; Vu, H, D.; Thai, H. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2010**, 366, 95–103.

II. Étude bibliographique : état de l'art sur la formation du carbonate de calcium en volume et sur une surface

II.1 Mécanismes de formation du carbonate de calcium dans l'eau et sur une surface

II.1.1 Système calco-carbonique

II.1.1.1 Equilibres du système calco-carbonique

Le système calco-carbonique met en jeu simultanément trois phases: une phase gazeuse (l'atmosphère), une phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques et une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation (figure II-1).

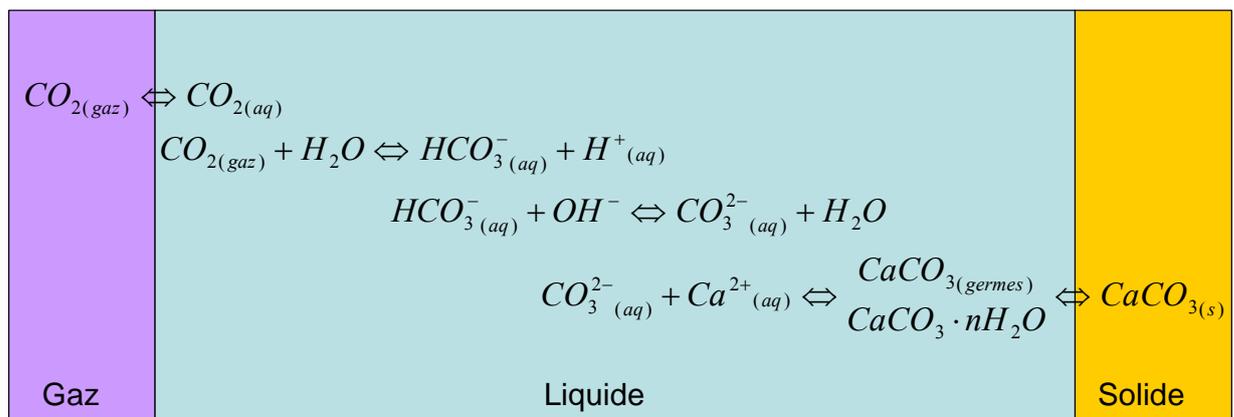


Figure II-1. Représentation du système calco-carbonique

A l'interface gaz-liquide, la pression partielle atmosphérique du dioxyde de carbone CO_2 est d'environ $pCO_2 = 3,6 \times 10^{-4}$ atm. Il est soluble et se trouve dans l'eau sous forme de molécules neutres solvatées, CO_{2aq} . L'équilibre $CO_{2gaz} \Leftrightarrow CO_{2aq}$ obéit à la loi de Henry :

$$a_{CO_{2aq}} = K_0 \times pCO_2 \quad (II-1)$$

où K_0 est le coefficient de Henry du dioxyde de carbone et $a_{CO_{2aq}}$ est l'activité du CO_2 dans la phase aqueuse. Le CO_{2aq} est un diacide, qui se dissocie en ion hydrogénocarbonate HCO_3^- , puis, en ions carbonate CO_3^{2-} , selon les réactions II-2 et 3 :



Les activités des différents ions obéissent aux lois :

$$K_1 = \frac{a_{H^+} a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2(aq)}}, \quad K_2 = \frac{a_{H^+} a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} \quad (\text{II-4})$$

où K_1 et K_2 sont les constantes d'équilibres pour les équations II-2 et 3 respectivement. A partir de ces relations (équations II-4), la répartition du carbonate entre les trois formes en solution peut être estimée selon les équations suivantes :

$$\begin{aligned} a_{CO_2} \% &= \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_1} + 10^{2pH - pK_1 - pK_2}} \times 100\% \\ a_{HCO_3^-} \% &= \frac{10^{pH - pK_1}}{1 + 10^{pH - pK_1} + 10^{2pH - pK_1 - pK_2}} \times 100\% \\ a_{CO_3^{2-}} \% &= \frac{10^{2pH - pK_1 - pK_2}}{1 + 10^{pH - pK_1} + 10^{2pH - pK_1 - pK_2}} \times 100\% \end{aligned} \quad (\text{II-5})$$

Ces expressions permettent de tracer le diagramme de prédominance des trois espèces en fonction du pH à une température donnée (figure II-2) :

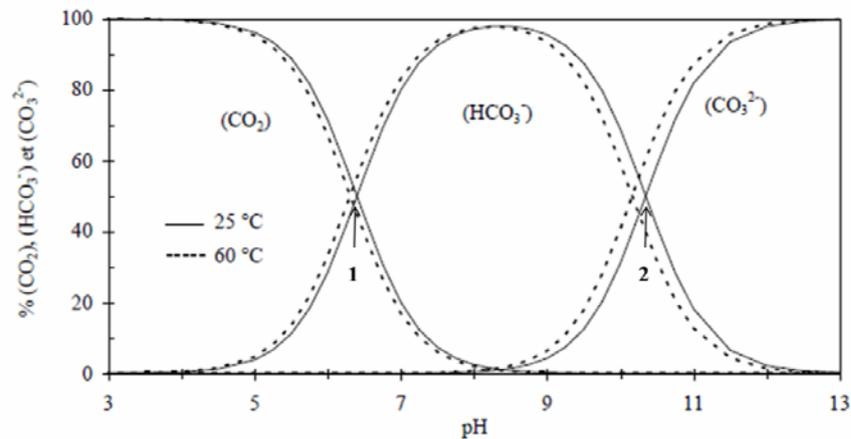


Figure II-2. Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH. (Elfil 1999)

Pour $pH=pK_1$, la concentration en dioxyde de carbone en solution, $CO_{2(aq)}$, est égale à celle en ions hydrogénocarbonates, HCO_3^- ; de même, pour $pH=pK_2$, les concentrations en ions hydrogénocarbonates, HCO_3^- et en ions carbonates, CO_3^{2-} sont égales. Les points notés 1 et 2 correspondent à ces égalités de concentrations. En dessous de la valeur $pH = (pK_1 + pK_2)/2$, l'espèce carbonate est minoritaire. Pour l'eau naturelle ($pH = 6$ à 8), c'est l'espèce HCO_3^- qui est majoritaire.

Dans une eau en présence d'ions calcium, le produit de solubilité du carbonate de calcium est défini par la relation (équation II-6) :

$$K_S = a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} \quad (\text{II-6})$$

II.1.1.2 Différentes formes du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium existe sous plusieurs formes. Il comprend trois formes cristallines anhydres : la calcite, l'aragonite et la vaterite (Brecevic&Nielsen 1989, Clarkson 1993). La calcite est la forme stable d'un point de vue thermodynamique et la vaterite la moins stable. La calcite est rencontrée ordinairement sous la forme de rhomboèdres. Pour l'aragonite, les faciès les plus fréquemment rencontrés sont constitués par des aiguilles, plus ou moins allongées, rassemblées en amas. Ces amas présentent des allures variées qui ont été baptisées "croix", "fagots" et "oursin". L'aragonite se forme souvent à haute température (supérieure à 50°C) et en présence des ions magnésium. La vaterite présente souvent des faciès, dits en "lentilles", en "fleurs" et en "rose des sables" qui est un groupement de lentilles. Il est facile d'observer la transformation de la vaterite en aragonite ou en calcite, puisqu'elle est la moins stable des trois formes anhydres.

Le carbonate de calcium se présente aussi, sous sa forme hydratée, sous trois variétés allotropiques, le carbonate de calcium amorphe (CCA), le carbonate de calcium monohydraté et la forme hexahydratée connue sous le nom d'Ikaïte (Elfil 1999). Le CCA est la forme la moins stable et se présente sous forme de sphères de type colloïdale. Le CCA correspond à la phase transitoire pour la formation des formes cristallines de carbonate de calcium (Addadi 2003, Politi 2004). Il joue un rôle précurseur lors de la précipitation du carbonate de calcium dans des solutions calcocarboniques.

Le carbonate de calcium monohydraté (CCM) $CaCO_3 \cdot H_2O$ cristallise sous forme de sphérulites. Il est instable en l'absence d'un inhibiteur et se transforme facilement en formes anhydres (Kralj&Brecevic 1995). Le carbonate de calcium hexahydraté (Ikaïte) $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ peut être obtenu par double décomposition d'un mélange de deux solutions de $CaCl_2$ et de Na_2CO_3 , en quelques mois, en présence de $0,5g L^{-1}$ de polyphosphate de sodium (Tlili 2002).

II.1.1.3 Coefficient de sursaturation

Le coefficient de sursaturation, δ , est une valeur qui caractérise la déviation d'un système par rapport à son état d'équilibre :

$$\delta = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_s} \quad (\text{II-7})$$

Dans notre étude, la valeur du coefficient de sursaturation δ , dans un système calco-carbonique, est déterminée par la méthode de Legrand-Poirier (Legrand & Poirier 1981) grâce à l'équation II-8:

$$\delta = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]} \cdot 10^{pK_s(T) - pK_2(T)} \cdot 10^{-2\varepsilon(F)} \quad (\text{II-8})$$

où K_s est la constante de dissociation de la calcite, K_2 est la constante acido-basique pour HCO_3^- (équation II-4) et $\varepsilon(F)$ est une fonction de la force ionique de la solution. $\varepsilon(F)$ est calculée selon l'équation II-9 :

$$\varepsilon(F) = \frac{\sqrt{F}}{1 + 1,4\sqrt{F}} \quad (\text{II-9})$$

$$F = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Si $\delta < 1$, l'eau est dite agressive et pour $\delta > 1$, l'eau est calcifiante : elle peut potentiellement précipiter.

II.1.2 Précipitation du carbonate de calcium

Il faut distinguer la germination/précipitation homogène et hétérogène. La germination homogène a lieu en absence de surfaces étrangères et doit impliquer la formation initiale d'un précurseur, dont l'agglomération et la croissance progresseront vers la précipitation homogène. La précipitation homogène est une précipitation massive spontanée, qui a lieu lorsqu'un seuil de sursaturation critique est atteint par le système. Cette valeur du coefficient de sursaturation est notée δ_{limite} . En effet, l'équilibre thermodynamique peut être largement dépassé ($\delta > 1$) sans qu'il y ait cette précipitation massive. Nous pouvons alors considérer que, l'eau est sous condition métastable.

Le niveau de sursaturation nécessaire pour obtenir le processus de germination homogène est décrit par l'équation de Gibbs-Thompson (voir chapitre II.1.2.1). Cela correspond à un équilibre entre l'énergie libre liée à la transition de phase et l'énergie libre liée à la construction d'une nouvelle surface.

Il est difficile d'atteindre la précipitation purement homogène, parce qu'il est quasiment impossible d'éviter complètement des impuretés présentes au sein de la solution ou des surfaces étrangères (parois de récipient, interface air/liquide). En général, nous pouvons observer des précipitations pseudo-homogènes lorsque le coefficient de sursaturation atteint le δ_{limite} (Morse 2007). Dans cette étude, la méthode de PCR (Précipitation contrôlée Rapide), dont le principe est présenté dans le chapitre II.2.1.2, est destinée à mettre en évidence ce phénomène de précipitation pseudo-homogène.

En revanche, les précipitations hétérogènes impliquent la germination ou la croissance du carbonate de calcium sur des surfaces étrangères. Celles-ci peuvent être liées aux phases étrangères, tels que les parois du récipient, des tuyaux ou des membranes biologiques, qui se trouvent souvent dans les milieux industriels ou naturels. La germination/précipitation hétérogène peut avoir lieu dans une eau métastable, qui ne nécessite pas d'atteindre le seuil de sursaturation limite, δ_{limite} (figure II-3). En effet, un calcul basé sur l'équation de Gibbs-Thompson, pour la germination hétérogène, est également réalisé dans le paragraphe II.1.2.2. Il montre que le niveau de sursaturation nécessaire pour qu'un germe se forme et se stabilise par germination hétérogène est nettement plus faible que celui nécessaire à la germination homogène. En pareil cas, la demande en énergie est moindre pour la formation d'un germe par germination hétérogène que par germination homogène pour une même eau. Nous pouvons dire que la précipitation hétérogène est à la base de la plupart des entartrages classiques, parce que plus facile à obtenir que la précipitation homogène. Dans l'eau métastable, des nano germes de carbonate de calcium peuvent se former (discussion dans le chapitre II.1.2.1). Les germes peuvent être piégés par une paroi, et entraîner un phénomène d'entartrage si l'adhésion est suffisamment forte. Les différents domaines des eaux sont présentés figure II-3 :

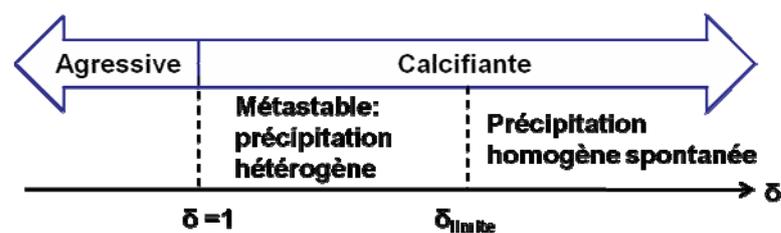


Figure II-3. Domaines des eaux en fonction du coefficient de sursaturation.

Les premiers germes adsorbés sur une surface servent de sites de croissance au CaCO_3 en excès qui est susceptible de se déposer. Après recouvrement total de la surface, il n'y a plus distinction à faire entre surface métallique ou isolante, car on est en présence d'une surface de carbonate de calcium. Celle-ci sert de site de croissance et continue à piéger ou libérer les germes par effet électrostatique.

Pour la précipitation hétérogène sur une surface déjà entartrée, il s'agit d'un phénomène basé sur la croissance/dissolution de cristaux de carbonate de calcium préexistants. Pour interpréter ce processus de précipitation hétérogène sur une surface entartrée, un lien est établi entre le niveau de sursaturation de l'eau et la vitesse de réaction (croissance/ dissolution de carbonate de calcium) via l'énergie libre du système de réaction, présenté dans le paragraphe II.1.2.3 ci-dessous.

II.1.2.1 Précipitation homogène

Si nous supposons que les particules formées par un processus de germination homogène sont sous forme sphérique, la variation de l'énergie libre, ΔG , pour former une nouvelle particule correspond à la somme de l'énergie libre, liée à la formation du volume d'une nouvelle particule, ΔG_V , et de l'énergie libre nécessaire pour la construction de la nouvelle surface, ΔG_S (Tlili 2002, Morse 2007) :

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S \quad (\text{II-10})$$

où l'énergie ΔG_S peut être calculée selon : $\Delta G_S = 4\pi r^2 \varpi$ (II-11)

et l'énergie ΔG_V peut être calculée selon : $G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V^0$, (II-12)

ΔG_V^0 correspond à l'énergie libre volumique liée à la formation du carbonate de calcium. Selon Lasaga et Blum (Lasaga 1981, Blum 1990), cette énergie libre est dépendante du coefficient de sursaturation du système :

$$\Delta G_V^0 = -\frac{R_g T}{2} \ln \delta \quad (\text{II-13})$$

où R_g est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, v est le volume atomique, r est le rayon de la particule de carbonate de calcium formé et ϖ est la tension superficielle de l'interface l'eau/carbonate de calcium. L'équation II-10 peut alors être écrite selon :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{R_g T}{2} \ln \delta + 4\pi r^2 \varpi \quad (\text{II-14})$$

Ainsi, dans le calcul de ΔG , les contributions ΔG_V et ΔG_S sont opposées :

- Si la solution est sous saturée, $\delta < 1$, ΔG sera positif et devient infini avec l'augmentation de r .

- Si $\delta > 1$, la valeur de ΔG est positive lorsque r est petit, puisque le terme en r^2 est prépondérant et ΔG augmente avec le rayon r . Au dessus d'une valeur de r critique, le terme en r^3 , lié à la contribution de ΔG_V , devient prépondérant et ΔG diminue avec le r . Selon l'équation II-14, la variation d'énergie libre, ΔG , en fonction de la taille (rayon) des particules formées, pour des solutions de différents niveaux de sursaturation, δ , peut être calculée. La variation de l'énergie libre ΔG en fonction du rayon r des particules de carbonate de calcium pour des eaux de différentes valeurs de δ est présentée figure II-4:

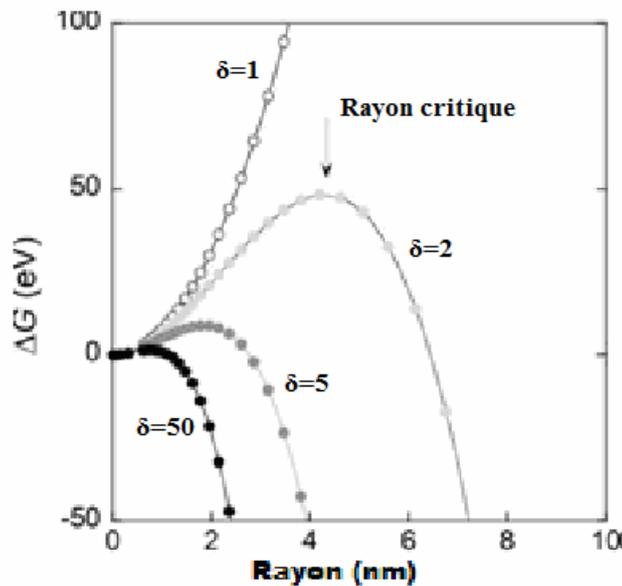


Figure II-4. Variation de l'énergie libre (ΔG) en fonction du rayon, r , des particules de carbonate de calcium formées, pour des solutions de différents niveaux de sursaturation, δ (Morse 2007).

Un rayon critique peut être calculé à partir de la valeur qui annule la dérivée de ΔG_V par rapport au rayon :

$$\frac{d\Delta G}{dr} = -4\pi r^2 * \frac{R_g T}{2} \ln \delta + 8\pi r \varpi = 0 \quad (\text{II-15})$$

$$\Rightarrow r_{\text{critique}} = \frac{4\varpi}{R_g T \ln \delta}$$

Ce rayon critique correspond à la valeur minimale de la taille de la particule de carbonate de calcium pour qu'elle puisse se stabiliser. Si le rayon est inférieur à r_{critique} , $d(\Delta G)/dr$ est positive, ainsi, la particule tend à disparaître. Si le rayon est supérieur à r_{critique} , $d(\Delta G)/dr$ est négative, ainsi, la particule tend à grossir. La figure II-4 aussi montre que plus le niveau de sursaturation, δ , est élevé,

plus le rayon critique est petit. L'énergie nécessaire pour la formation d'une particule de rayon critique r_{critique} a pour expression :

$$\Delta G_{\text{critique}} = \frac{64\pi\sigma^3}{3R_g^2 T^2 \ln^2 \delta} \quad (\text{II-16})$$

A partir de l'équation II-16, il a été montré que l'énergie libre de formation d'une particule de rayon r_{critique} diminue lorsque le niveau de sursaturation augmente.

Au sujet de la précipitation homogène du carbonate de calcium, il a été montré que la formation des particules de carbonate de calcium subit une étape, au cours de laquelle les nanoparticules présentent des comportements différents des particules de plus grande taille en phase solide (par exemple, cristalline du carbonate de calcium) (Morse 2007). Par exemple, la solubilité, la tension superficielle ou la densité massique de ces nanoparticules obtenues en phase homogène peuvent être différentes des particules de carbonate de calcium obtenue en phase solide. Ces différences sont *a priori* liées au fait que la plupart des molécules d'une nanoparticule sont positionnées à l'interface liquide-solide, elles sont donc très hydratées. Ainsi, les valeurs de r_{critique} et $\Delta G_{\text{critique}}$ calculées selon les équations II-15 et 16 pour ces nanoparticules peuvent être différentes (plus faible) des valeurs calculées pour des particules de carbonate de calcium en phase solide. Donc, les niveaux de sursaturation et d'énergie pour que ces nanoparticules puissent se former et se stabiliser sont plus faibles que ceux calculés pour le carbonate de calcium en phase solide. Cela peut expliquer la présence des nanoparticules (clusters) de carbonate de calcium dans l'eau même à un faible niveau de saturation. La comparaison entre l'évolution thermodynamique de la précipitation homogène, en tenant compte des clusters et celle sans leur présence, est présentée figure II-5.

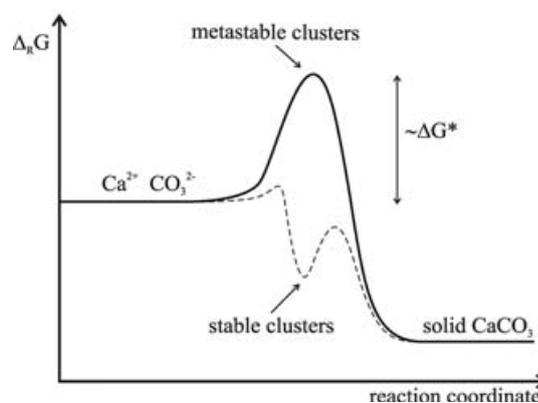


Figure II-5. Energie libre au cours de la précipitation du carbonate de calcium en présence ou en

absence de clusters.

Dans la vision classique (ligne continue), les clusters (nanoparticules) métastables se forment dans l'eau et la précipitation se produit lorsque le seuil d'énergie libre critique, $\Delta G_{\text{critique}}$, est franchi. Selon Gebauer *et al.* (Gebauer 2008), les clusters (nanoparticules) stables (ligne pointillée) sont formés avec une barrière d'énergie négligeable par rapport à l'énergie nécessaire lors de la formation du carbonate de calcium en phase solide (Gebauer 2008).

II.1.2.2 Précipitation hétérogène/entartrage sur une surface quelconque

Les modèles de germination hétérogène sont en fait une adaptation des modèles homogènes moyennant certaines modifications. En effet, les germes formés sur des surfaces n'ont plus la forme de sphères complètes mais de calottes sphériques avec un angle de raccordement θ comme le montre la figure II-6.

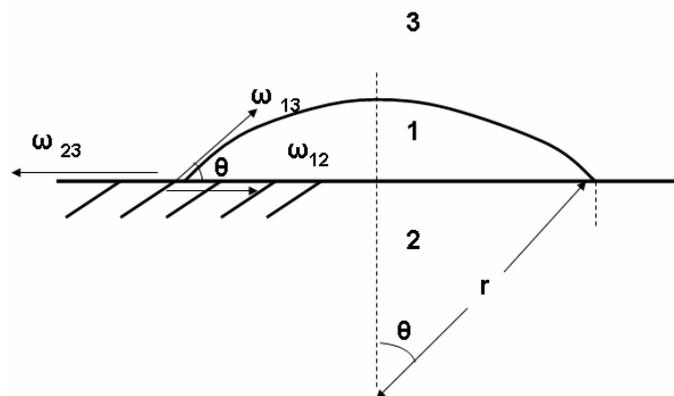


Figure II-6. Germe formé sur une surface et sous forme de cône de rayon r et d'angle de raccordement θ .

Le calcul de l'énergie libre pour la précipitation hétérogène a ainsi été adapté pour cette forme particulière de dépôt.

Ainsi, il faut tenir compte de la contribution des différentes interfaces, présentant chacune une tension superficielle, ω . Si nous définissons le carbonate de calcium formé comme la phase '1', le corps étranger comme la phase '2', le volume de l'eau comme la phase '3', les tensions superficielles de chaque interface peuvent être définies comme ω_{12} , ω_{23} , ω_{13} . Pour un germe de carbonate de calcium ayant la forme d'une calotte sphérique en contact avec l'eau, formé à la surface du corps étranger, (figure II-6), la condition d'équilibre des tensions superficielles peut être écrite selon l'équation II-17 :

$$\varpi_{23} = \varpi_{12} + \varpi_{13} \cos \theta \quad (\text{II-17})$$

Pour une calotte sphérique ainsi décrite, nous pouvons calculer son rayon de base par $r \sin \theta$, son aire par $2\pi r^2 f_1(\theta)$, et son volume par $4/3\pi r^3 f_2(\theta)$, où $f_1(\theta)$ et $f_2(\theta)$ sont définis par :

$$f_1(\theta) = \frac{1}{2}(1 - \cos \theta), f_2(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos \theta + 4\cos^3 \theta) \quad (\text{II-18})$$

Nous pouvons aussi calculer l'énergie libre de surface ΔG_S sous la forme suivante :

$$\Delta G_S = \pi \sin^2 \theta r^2 (\varpi_{12} - \varpi_{23}) + 4\pi r^2 \frac{1}{2}(1 - \cos \theta) \varpi_{13} \quad (\text{II-19})$$

En regardant l'équation II-17, l'équation II-19 peut être écrite :

$$\Delta G_S = \pi r^2 \varpi_{13} (2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (\text{II-20})$$

L'énergie libre de volume, ΔG_V , peut être calculée selon :

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \pi r^3 f_2(\theta) G_V^0, \quad \Delta G_V^0 = -\frac{R_g T}{2} \ln \delta \quad (\text{II-21})$$

L'énergie libre de formation d'un germe de carbonate de calcium en forme de calotte sphérique est la somme des contributions de ΔG_V et de ΔG_S . Il vient alors:

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = \pi r^2 \varpi_{13} (2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta) - \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta) \frac{R_g T}{2} \ln \delta \quad (\text{II-22})$$

En comparant l'équation II-14 avec l'équation II-22, il a été montré que l'expression de l'énergie libre correspondant à la germination hétérogène sur une surface ne diffère de celle pour l'énergie libre correspondant à la germination homogène que par le facteur angulaire $f_2(\theta) = 1/4(2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta)$. Si la valeur de θ est constante, l'équation II-22 peut être analysée de la même manière que l'équation II-14 pour le calcul du rayon critique, r_{critique} et de l'énergie nécessaire pour la formation d'un germe de r_{critique} . Le rayon critique, r_{critique} , peut être obtenu selon l'équation II-23 :

$$\frac{d\Delta G}{dr} = \pi r(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)(2\varpi_{13} - r \frac{R_g T}{2} \ln \delta) = 0 \quad (\text{II-23})$$

$$\Rightarrow r_{\text{critique}} = \frac{4\varpi_{13}}{R_g T \ln \delta}$$

L'énergie nécessaire pour la formation d'un germe en forme de calotte sphérique a pour expression :

$$\Delta G_{\text{critique}} = \frac{64\pi\varpi_{13}^3}{3R_g^2 T^2 \ln^2 \delta} * f_2(\theta) \quad (\text{II-24})$$

Les équations II-23 et II-24 montrent que, pour la germination hétérogène, plus le niveau de sursaturation, δ est élevé, plus le rayon critique, r_{critique} , est petit. L'énergie libre liée à la germination hétérogène d'un germe de carbonate de calcium est plus faible lorsque le niveau de sursaturation augmente. De plus, il a été montré que la $\Delta G_{\text{critique}}$ est aussi dépendante de θ . Elle diminue si θ diminue, ainsi, la formation des germes plus 'plats' est plus favorable que la formation des germes plus 'pointus'. Une comparaison entre l'équation II-24 et l'équation II-16 montre que, l'énergie nécessaire pour la formation d'un germe d'un rayon critique donné par germination hétérogène est plus faible que celle obtenue par germination homogène, car le facteur angulaire $f_2(\theta)$ est inférieur à 1.

II.1.2.3 Précipitation hétérogène/entartrage sur une surface entartrée

Après avoir vu la formation du tartre sur des surfaces quelconques, nous allons aborder le processus de précipitation hétérogène (entartrage) sur une surface déjà entartrée. Celui-ci peut être divisé en plusieurs étapes: (1) le transport des matières vers la surface entartrée ; (2) l'adsorption des solutés réactifs (par exemple, ions Ca^{2+} , CO_3^{2-}) sur la surface; (3) la diffusion en surface jusqu'aux sites réactifs, essentiellement due à un gradient de concentration; (4) la réaction de formation selon une succession d'étapes entraînant la formation de liaisons ou de clivages, d'échanges ioniques, d'acquisition ou de perte d'eau, etc. Dans le cas d'une dissolution du tartre préexistant, celui-ci devient la source d'espèces qui vont passer en solution, selon l'ordre inverse des étapes vues précédemment (de l'étape 4 à l'étape 1). Cela va entraîner leur départ final de la surface vers le volume de solution (Morse 2007).

Cet équilibre entre précipitation et dissolution peut être décrit par :



Le R représente les ions réactifs, comme Ca^{2+} et CO_3^{2-} et le P correspond au produit de réaction c'est-à-dire le carbonate de calcium en phase solide. k_+ et k_- sont les constantes de vitesse des réactions vers la précipitation ou vers la dissolution. A l'équilibre, les vitesses qui correspondent à la précipitation et à la dissolution sont égales, ce qui donne :

$$k_+[R]_{eq} = k_-[P]_{eq} \quad (\text{II-26})$$

Ainsi, le rapport entre les constantes de vitesse permet de calculer la constante d'équilibre :

$$\frac{k_+}{k_-} = \frac{[P]_{eq}}{[R]_{eq}} \approx K_{eq} \quad (\text{II-27})$$

où K_{eq} est la constante d'équilibre qui correspond à la formation du carbonate de calcium. L'équation II-27 fournit un lien entre la cinétique thermodynamique de la réaction. De plus, selon Blum (Blum 1990), la relation entre la vitesse de réaction et l'énergie libre peut être décrite selon l'équation II-28 :

$$V_R = \frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = -\frac{S}{V} k [1 - \exp(\frac{\Delta G_{pré} + \Delta G_{dis}}{R_g T})]^n = -\frac{S}{V} k [1 - \exp(\frac{\Delta G}{R_g T})]^n \quad (\text{II-28})$$

où V_R est la vitesse de réaction, S est la surface de réaction, V est le volume de solution, $\Delta G_{pré}$ et ΔG_{dis} correspondent respectivement à l'énergie libre libérée lors de la précipitation du carbonate de calcium et l'énergie libre dépensée lors de la dissolution, ΔG est l'énergie libre de réaction, k est la constante de réaction en tenant en compte de la précipitation et la dissolution. Puisque l'énergie libre de la réaction dépend du coefficient de sursaturation, δ , selon l'équation II-29 :

$$\Delta G = \frac{R_g T}{2} \ln \delta \quad (\text{II-29})$$

L'équation II-28 peut alors être écrite comme :

$$V_R = \begin{cases} k' [\delta^{\frac{1}{2}} - 1]^n & \delta > 1 \\ k' [1 - \delta^{\frac{1}{2}}]^n & \delta < 1 \end{cases} \quad (\text{II-30})$$

où k' est la constante de vitesse et n est l'ordre de la réaction. Lorsque $\delta > 1$, V_R correspond à la vitesse d'entartrage et lorsque $\delta < 1$, V_R correspond à la vitesse de dissolution. Pour ces deux types de réaction, les valeurs de k' et n peuvent être différentes.

Cette relation entre la vitesse d'entartrage/ dissolution d'une surface entartrée et le niveau de sursaturation de l'eau, peut servir à l'interprétation des résultats expérimentaux des tests sur la microbalance à quartz pré-entartrée, présentés dans le chapitre IV.4.

II.2 Méthodes pour la formation accélérée du carbonate de calcium

Afin de réaliser des études sur les processus de germination, de croissance et de précipitation du carbonate de calcium, de façon homogène, ou hétérogène, différentes méthodes de laboratoire ont été développées et appliquées pour former le carbonate de calcium. En général, ces méthodes peuvent être classées en deux catégories :

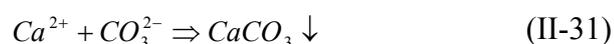
- Formation du carbonate de calcium en volume. Celles-ci concernent plutôt des processus de germination/précipitation de carbonate de calcium dans un volume de solution aqueuse.
- Formation du carbonate de calcium sur des surfaces.

II.2.1 Formation du carbonate de calcium en volume

II.2.1.1 Méthodes basées sur un mélange d'ions calcium et de carbonate

(i) Mélange rapide de solutions de calcium et de carbonate de même concentration

Cette méthode de laboratoire a été largement appliquée (Kralj 1990, Bolze & Pontoni 2002-2004, Rieger 2000, Liu 2010, Wang 2012) pour la formation du carbonate de calcium. Elle est basée sur un mélange rapide de deux solutions, qui contiennent respectivement une même concentration d'un sel de calcium et d'un sel de carbonate. Le carbonate de calcium est alors formé selon la réaction :



La valeur du pH de la solution est ajustée par l'ajout d'acide ou de base, et les concentrations des

composés et la température sont contrôlés pour atteindre les niveaux de sursaturation visés. Cependant, cette méthode de mélange direct entraîne des inconvénients. D'une part, la réaction commence à l'interface de deux liquides, où il est difficile d'atteindre une valeur de sursaturation homogène. D'autre part, l'échelle de temps pour la réaction est du même ordre de grandeur que celle pour le mélange des solutions (Faatz 2004, Liu 2008, Wolf 2008). Cela conduit à des inhomogénéités en terme de coefficient de sursaturation. Enfin, dans cette méthode, la formation du carbonate de calcium se produit lorsque la solution d'essai atteint rapidement un niveau de sursaturation très élevé. Cela n'est pas le cas dans des conditions naturelles ou industrielles, pour lesquelles les phénomènes d'entartrage/de précipitation ont lieu pour des niveaux de sursaturation modérés.

Cette méthode de mélange direct est également utilisée pour former du carbonate de calcium tout en contrôlant sa morphologie grâce à l'ajout d'un composé chimique (par exemple, molécule organique). Il s'agit d'un point important pour le développement de nouveaux matériaux dans des domaines très variés : la médecine, la microélectronique, et l'énergie. Par exemple, Marentette et al. (Marentette 1997) ont réalisé des expériences par mélange direct, en utilisant des copolymères à double blocs hydrophiles (DHBCs) comme agents de contrôle de la morphologie. La méthode de mélange direct peut aussi être appliquée, en présence d'alcools (par exemple, éthanol) à différentes proportions volumiques, pour jouer sur les formes et la structure du carbonate de calcium formé (Chen 2006, Yan 2009, Sand 2012).

(ii) Addition progressive d'une solution contenant l'un des ions de la réaction (calcium ou carbonate) dans une solution contenant l'autre ion complémentaire de réaction

La formation du carbonate de calcium est atteinte par l'addition progressive d'une solution contenant soit des ions carbonate, soit des ions calcium, dans une solution contenant l'autre ion de réaction. Cette méthode permet d'atteindre progressivement le point de précipitation. Ainsi, le niveau de sursaturation est modéré ($\delta = 4-17$ selon le pH de l'expérience) lorsque la précipitation commence. Gebauer et al. (Gebauer 2008) ont étudié la germination et la précipitation du carbonate de calcium par l'addition lente d'une solution diluée de chlorure de calcium dans un tampon de carbonate (mélange des solutions de carbonate de sodium et de bicarbonate de sodium), comme présenté figure II-7.

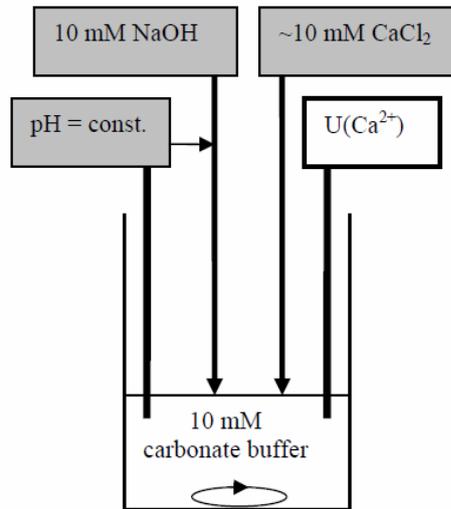


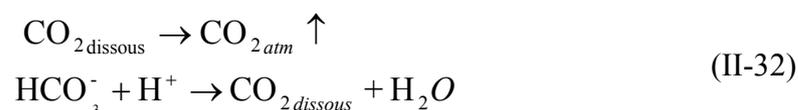
Figure II-7. Expérience avec addition progressive d'une solution d'ions calcium dans une solution d'ions carbonate tamponnée (pH = 9-10) (Gebauer 2008).

Lors de cette expérience (Figure 1), le coefficient de sursaturation augmente progressivement pour provoquer la germination et la précipitation du carbonate de calcium.

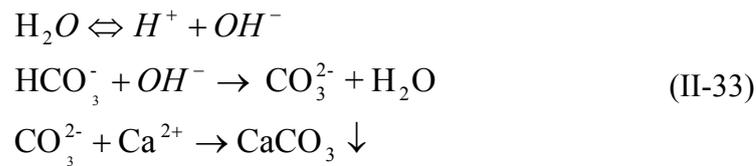
A partir de cette approche dite d'addition progressive, Faatz et al. (Faatz 2004) ont développé une procédure originale pour initier/provoquer la précipitation de carbonate de calcium. L'idée essentielle est de générer progressivement du dioxyde de carbone *in situ* par l'hydrolyse d'un ester de dialkylcarbonate. Dans ce cas, le coefficient de sursaturation de la solution augmente progressivement jusqu'au point de précipitation du carbonate de calcium en solution.

II.2.1.2 Méthodes par dégazage du CO₂

Ces approches de laboratoire s'appuient sur le dégazage du CO₂ dissous dans un volume d'eau donné. Cela a pour effet de faire évoluer l'équilibre calco-carbonique dans le sens de la formation du carbonate de calcium. Le déplacement de l'équilibre acido-basique est présenté par l'équation II-32 :



La consommation des ions H⁺ entraîne l'augmentation du pH de la solution, ce qui favorise la formation des ions CO₃²⁻. Ces ions se combinent avec les ions Ca²⁺ pour former le carbonate de calcium selon les équations suivantes :



(i) Méthode de la gouttelette en lévitation

La méthode des gouttelettes en lévitation a été développée par Wolf *et al.* (Wolf 2008). Elle consiste à injecter une goutte de 4 μ L de solution aqueuse de bicarbonate de calcium dans un dispositif à ultrasons qui permet de faire léviter la gouttelette. La germination et la précipitation du carbonate de calcium sont provoquées par la libération du CO₂ dissous dans l'eau, ce qui entraîne l'augmentation du coefficient de sursaturation au sein de la goutte. La figure II-8 illustre le dispositif et le fonctionnement de cette méthode de lévitation acoustique.

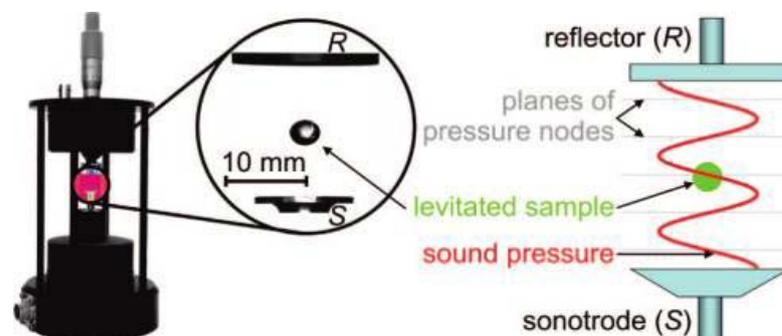


Figure II-8. Une goutte d'eau est mise en lévitation dans le nœud central de l'onde acoustique entre la sonotrode S et un réflecteur R. Image (à gauche) et fonctionnement (à droite) de la lévitation acoustique. (Wolf 2008).

Cette technique permet d'éviter tout contact entre l'échantillon et des parois, ce qui évite l'impact de contaminants sur le processus de précipitation. Néanmoins, cette méthode ne peut être appliquée qu'aux gouttes de très petit volume (5 nL-5 μ L, cela correspond à un diamètre de 0,2-2 mm), dont le rapport entre la surface et le volume est très élevé. Cela entraîne des impacts importants sur l'interface air / solution, et donc, une évaporation importante.

(ii) Méthode LCGE (Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement)

La méthode LCGE a été développée par Roques *et al.* (Hort 1994, Elfil & Roques, 2001). Le montage associé à la méthode LCGE est représenté sur la figure II-9.

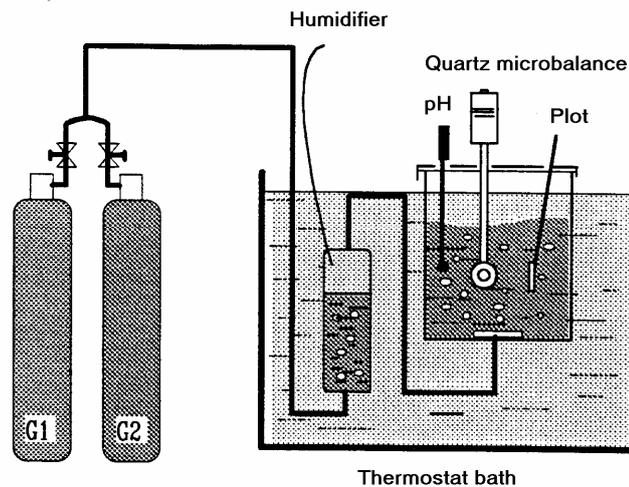


Figure II-9. Montage expérimental de la méthode LCGE (Hort 1994).

Tout d'abord, une solution carboniquement pure est préparée par barbotage de dioxyde de carbone dans une suspension aqueuse de carbonate de calcium. Après la dissolution totale de carbonate de calcium, le gaz CO_2 est remplacé par un mélange de gaz CO_2 -air, pour lequel la pression partielle de CO_2 est inférieure à la pression (p_{CO_2}) de la solution à l'équilibre calco-carbonique. Ainsi, le niveau de sursaturation de la solution augmente, ce qui conduit finalement à la germination puis, à la précipitation du carbonate de calcium. Cependant, ce processus de barbotage, qui forme de nombreuses bulles dans l'eau, peut entraîner certaines hétérogénéités au cours de la germination/précipitation du carbonate de calcium. En effet, la paroi des bulles correspond à l'interface air/eau, où la sursaturation est plus élevée par rapport au sein de la solution. Cette interface peut constituer un site de germination privilégié du carbonate de calcium. De plus, cette approche a pour inconvénient de mettre en jeu un dégazage trop rapide de la solution, ce qui n'est pas vraiment représentatif du phénomène naturel d'entartrage/ précipitation.

(iii) Méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR)

La méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (dite méthode PCR) (Lédion 1997) consiste à agiter mécaniquement un certain volume d'eau, ce qui permet d'élever progressivement le niveau de sursaturation de cet échantillon. De cette manière, la germination et la précipitation du carbonate de calcium apparaissent dans des conditions proches de celles rencontrées dans la nature et dans des circuits de refroidissement. En effet, cela met en jeu des valeurs modérées de sursaturation au cours de l'expérience. De plus, l'agitation rapide permet

d'homogénéiser la solution, ce qui évite les zones locales de sursaturation élevée. Ces particularités distinguent la méthode PCR des autres méthodes. C'est pour toutes ces raisons que la méthode PCR a été retenue comme une des méthodes de choix pour cette étude.

Lors d'une expérience PCR, le pH et la résistivité des échantillons d'eaux sont mesurés au cours du temps. Ces deux paramètres sont révélateurs du mécanisme de précipitation du carbonate de calcium : ils permettent de déterminer le temps de germination et de précipitation, la vitesse de précipitation et le pH de précipitation des eaux. Grâce aussi à ces paramètres, la méthode PCR permet également d'évaluer le pouvoir entartrant/de précipitation d'une eau donnée (discussion détaillée dans le chapitre IV.2.1).

Initialement, lors d'une expérience PCR, les mesures de pH et de résistivité s'effectuaient manuellement (Lédion 1997, Hui 2005, Gauthier 2012). Le montage associé est présenté figure II-10.

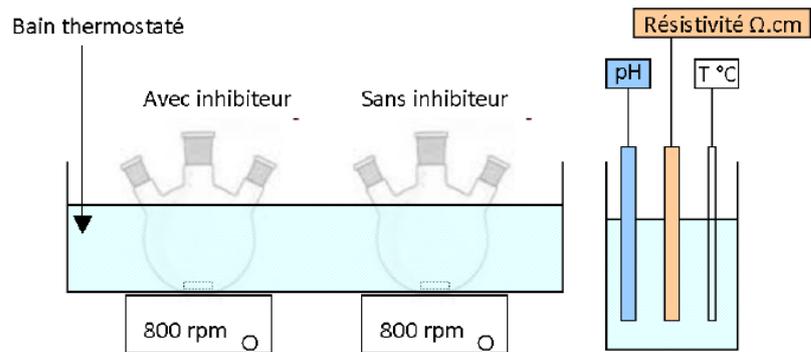


Figure II-10. Montage initial du test PCR (Gauthier 2012)

Dans ce montage expérimental, deux ballons sont utilisés (un ballon pour l'eau à tester, et un ballon de référence avec la même eau en présence d'un inhibiteur comme les ions Cu^{2+}). La vitesse d'agitation a été réglée à 800 tours min^{-1} à l'aide d'un stroboscope. Les ballons sont placés dans un bain thermostaté. Les mesures de pH et de résistivité sont effectuées manuellement, point par point, en stoppant l'agitation et en plongeant les électrodes de pH et de résistivité dans l'eau à tester. Dans l'objectif de simplifier l'expérience, d'obtenir un meilleur vortex et de ne pas avoir à arrêter l'agitation pour chaque mesure, le dispositif a été automatisé. Le nouveau montage du test PCR, utilisé lors cette étude, est présenté dans le chapitre III.2.1.

D'autre part, nous avons aussi réalisé des mesures de Diffusion des Rayons X aux Petits Angles (SAXS) en couplage avec la méthode PCR, ce qui permet une observation *in situ* et à nano-échelle, pour la compréhension du processus de germination et de croissance du carbonate de calcium dans

l'eau. Ce couplage PCR-SAXS sera présenté dans le chapitre III.2.2. L'analyse et la discussion des résultats sont présentées dans le chapitre IV.1

II.2.2 Formation du carbonate de calcium sur des surfaces

II.2.2.1 Formation contrôlée du carbonate de calcium sur les supports de membrane biologique

La biominéralisation est un processus naturel qui conduit à la formation de matériaux complexes nano-structurés à l'interface organique/inorganique. Des recherches approfondies dans le domaine de la biominéralisation ont été menées pour mieux comprendre ces processus naturels et pour s'en inspirer pour développer des techniques de synthèse de nouveaux matériaux aux architectures originales. Ainsi, les chercheurs en chimie des matériaux tentent de reproduire ces processus naturels de biominéralisation en utilisant des molécules organiques pour contrôler la formation des différents matériaux cristaux (Xiao 2010). La formation du carbonate de calcium est l'un des modèles les plus étudiés en raison de son abondance dans la nature et de ses applications importantes dans l'industrie (*par exemple*, matériaux pour la fabrication des pigments, matériaux de construction) (Chen 2009).

Les membranes biologiques, essentiellement des complexes lipide-protéine, jouent un rôle crucial lors de la germination et de la croissance de ces structures biominérales. Une approche simplifiée pour étudier les mécanismes de germination et de croissance du carbonate de calcium sur des membranes biologiques a été d'utiliser des monocouches de Langmuir. Elles constituent en effet des modèles utiles en raison de leur simplicité de mise en œuvre et de leur représentativité. Elles sont constituées de molécules amphiphiles qui possèdent une tête hydrophile et une queue hydrophobe (Xiao 2010).

Le processus de formation du carbonate de calcium a été largement étudié en utilisant ces films de Langmuir obtenus avec différents lipides (Mann 1991, Walker 1991, Heywood 1994, Volkmer 2002, Fricke 2006), en particulier avec l'acide stéarique (Duffy 2002, Loste 2003). Pour ceux-ci, la tête hydrophile est un groupement carboxyle -COOH et la queue hydrophobe est une chaîne aliphatique saturée $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}$. Les acides stéariques sont insolubles dans l'eau à température ambiante à partir de $n=14$ ou 15 (Ter Minassian-Saraga 1994).

Les cuves de Langmuir sont des dispositifs expérimentaux qui permettent de former ces monocouches de molécules à la surface d'une sous-phase donnée (généralement de l'eau). Cette approche a été utilisée pour les expériences de formation du carbonate de calcium sous la monocouche de Langmuir. La formation du

carbonate de calcium est générée sur la surface de cette monocouche par le dégazage du CO_2 dissous dans la solution. Le montage est présenté figure II-11.

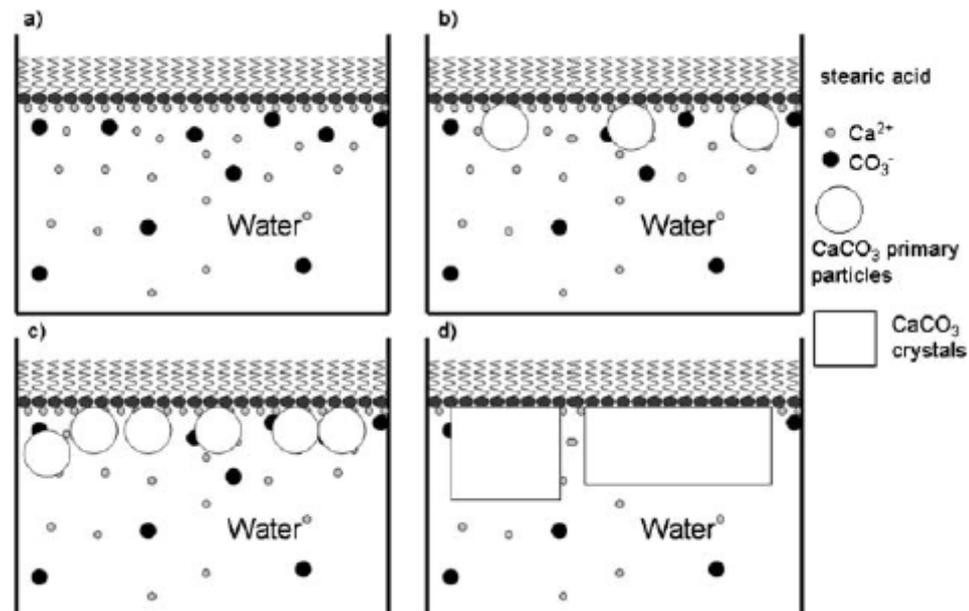


Figure II-11. Schéma expliquant la formation carbonate de calcium sous une monocouche de type Langmuir d'acide stéarique (Maas 2008)

Ce montage expérimental peut être utilisé pour élucider les mécanismes fondamentaux de la germination du carbonate de calcium sur les membranes. Toutefois, il faut rappeler que la formation du carbonate de calcium à l'interface eau/film organique est représentative des phénomènes de biominéralisation, mais *a priori* pas des phénomènes d'entartrage sur les parois de tuyauterie en milieu industriel.

II.2.2.2 Méthode thermique

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

Hui *et al.* (Hui et al. 2003) ont développé un système d'essai appelé « évaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins », qui est représenté figure II-12.

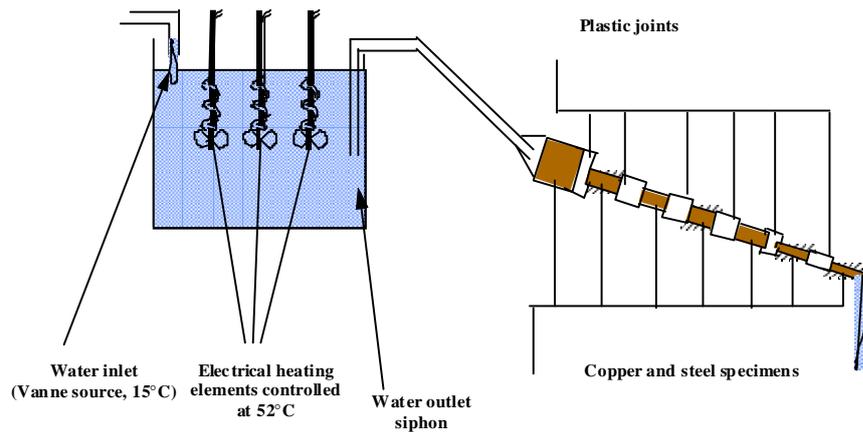


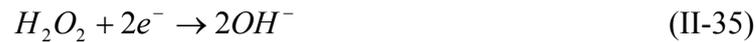
Figure II-12. Montage du test « Evaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins » (Hui & Lédion 2002)

Les tubes usinés dans les matériaux étudiés sont montés en série avec des joints en matière plastique. La température de l'eau est contrôlée par un bain thermostaté, et le débit d'entrée et de sortie sont maintenus constants. L'entartrage se produit sur les parois des tuyaux par effet thermique (chauffage de l'eau). Cette expérience permet de simuler le processus réel d'entartrage dans les circuits d'eau chaude. Elle peut être appliquée à l'étude du pouvoir entartrant de l'eau, mais également pour l'étude des matériaux vis-à-vis de leurs propriétés entartrantes. Les désavantages de ce test sont liés à la durée longue de l'expérience (8h/jour, pendant plusieurs semaines) et le grand volume de l'eau utilisé (35L/h).

II.2.2.3 Méthode d'électrodéposition

La méthode électrochimique pour étudier l'entartrage, a été mise au point initialement par Lédion et al. (Lédion *et al.* 1985), pour accélérer le phénomène d'entartrage, qui est, dans les conditions naturelles ou pour beaucoup d'autres méthodes d'étude, un processus long. Elle consiste à réaliser la précipitation du carbonate de calcium à la surface d'une électrode métallique, grâce à un potentiel réducteur conduisant à la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau. Pour un pH entre 5 et 12, la réduction d'oxygène dissous sous la polarisation cathodique se produit en deux étapes selon les équations II-34,35 (Newman 1991) :

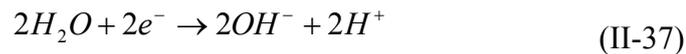




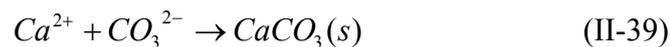
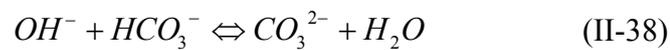
ce qui donne la réaction globale :



La réduction des molécules d'eau se produit au potentiel encore plus négatif selon l'équation II-37 :



La production des ions hydroxyles entraîne une élévation locale du pH, qui permet d'accélérer la précipitation du carbonate de calcium sur la surface de l'électrode selon les équations II-38 et 39 :



Cette méthode électrochimique pour accélérer la formation du carbonate de calcium peut être combinée avec les mesures de type chronoampérométrie (Lédion 1985, 1994, Leroy 1993, Bornhauser 2000), les mesures de type chronoélectrogravimétrie via une microbalance à quartz (Gabrielli 1998, 1999) et des mesures d'impédances électrochimiques, dans le but d'étudier les phénomènes d'entartrage et d'évaluer le pouvoir entartrant des eaux. Des détails sur ces méthodes de mesure seront présentés dans le chapitre II.3.4.

II.3 Méthodes de suivi des phénomènes de germination-croissance du carbonate de calcium et de l'entartrage

II.3.1 Image en microscopie

II.3.1.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le fonctionnement de la microscopie est basé sur l'émission d'électrons primaires produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons secondaires avec l'échantillon. Des lentilles de balayage contrôlent le déplacement du très fin pinceau d'électrons qui balaye la surface de l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère les électrons secondaires qui permettent d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Le MEB est une des techniques d'observation et d'analyse les plus usitées pour l'étude du carbonate de calcium (Gabrielli 1998, 1999, Cölfen 2001, Chen 2009, Sand 2012, Wang 2012). Elle permet de donner des résultats visuels, et en détail, sur la forme, la taille et la structure de surface de tartres. La mesure MEB possède des avantages - facilité de préparation d'échantillon et haute résolution de la détection. Néanmoins, cette technique présente aussi des limites. Par exemple, le séchage des échantillons lors sa préparation peut provoquer des transformations de la morphologie des cristaux. Pour cette raison il est difficile d'observer par MEB du carbonate de calcium amorphe, qui est une phase peu stable. De plus, une telle observation ne peut réaliser que des mesures *ex situ*. Par ailleurs, pour obtenir une meilleure qualité d'image, il est nécessaire de métalliser la surface de l'échantillon pour la rendre conductrice. Cela ne permet pas une observation en continu de l'évolution d'un même échantillon. Dans notre étude sur l'entartrage par QCM par exemple, cette opération de métallisation empêche la réutilisation de l'électrode d'or déposé sur la QCM après chaque mesure MEB.

II.3.1.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

De nombreuses similitudes existent entre le MET et le MEB, mais le principe de fonctionnement est fondamentalement différent. Le canon à électrons, le vide, les hautes tensions, le refroidissement sont quasiment identiques dans les deux cas (mais avec des exigences moins sévères dans le cas du MEB). Lors de la mesure MET, le faisceau d'électrons balaye l'échantillon en traversant les atomes qui le constituent. Cependant, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en une image contrastée. Ainsi, les échantillons pour la mesure MET doivent être

préparés de manière spécifique pour qu'ils soient très minces et transparents aux électrons.

L'avantage le plus important du MET, comparé au MEB, est que sa résolution horizontale/latérale est nettement meilleure. La mesure MET permet d'observer des objets à une échelle nanométrique. Par ailleurs, dans le cas du MEB, seule la surface des échantillons est observée, alors que dans le cas du MET, on observe le plus souvent des coupes. Ainsi, il permet d'étudier les propriétés structurales au sein des matériaux. La mesure MET a été appliquée pour de nombreuses études portant sur l'entartrage (Gabrielli 1999, Chen 2009, Donnet 2010, Xiao 2010), comme une technique complémentaire des images MEB, afin d'obtenir une meilleure analyse des échantillons du carbonate de calcium en termes de taille, de morphologie et de structures.

Comme indiqué précédemment, avant la mesure MET, les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, qui doit à la fois permettre de conserver leur structure interne et aussi laisser passer le faisceau d'électrons. Les particules de carbonate de calcium à étudier se trouvent souvent au sein d'un volume d'eau ou sur une surface en contact avec l'eau. Pour collecter ces particules, l'échantillon est mis en contact une grille, sur laquelle les particules sont déposées puis, séchées avant la mesure MET.

Pour observer les particules dans leurs milieux originels (par exemple, les particules de carbonate de calcium dans un milieu aqueux), la technique de Cryo-MET a été utilisée. Pour celle-ci, l'échantillon est préparé sous une température cryogénique (température de l'azote liquide). En effet, le refroidissement rapide de l'échantillon permet de figer les particules de carbonate de calcium dans leur milieu originel. Cette méthode de mesure a été appliquée pour l'étude de la germination et de la croissance du carbonate de calcium (Pouget 2009, Donnet 2010). Elle a permis d'observer, avant le phénomène d'agglomération qui provoque la formation des macro particules et la précipitation massive, des nano particules de carbonate de calcium dans leurs milieux de réaction originel (eau). Néanmoins, la technique de MET ne permet pas une mesure quantitative du nombre des particules. Il s'agit aussi d'une technique de mesure *ex situ*, qui ne peut pas réaliser des mesures *in situ* en temps réel.

II.3.1.3 Microscopie à l'Angle de Brewster (MAB)

La Microscopie à l'Angle de Brewster (MAB) permet d'étudier les couches minces sur des surfaces liquides. Dans un appareil de MAB, une source de lumière polarisée, dans la pratique un laser à Argon ionisé, avec une longueur d'onde de 514,5 nm, est envoyé sur une surface de liquide à l'incidence de Brewster (53°). Le microscope prend des images de la lumière réfléchiée par l'interface

air/liquide. Dans ces conditions, le coefficient de réflexion d'une interface parfaitement plane et mince entre deux milieux transparents s'annule. Pour une interface réelle, la valeur du coefficient de réflexion à l'incidence de Brewster n'est due qu'à la contribution des écarts à l'idéalité de cette interface (épaisseur, rugosité). Ainsi, cet appareil permet de visualiser les inhomogénéités d'un film d'épaisseur moléculaire à la surface de l'eau.

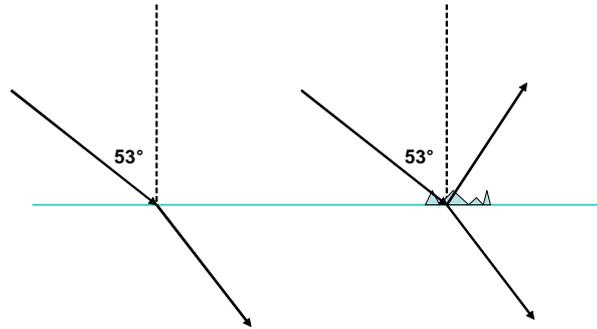


Figure II-13. Principe de la microscopie à l'angle de Brewster : la surface de l'eau est éclairée par un faisceau intense, à l'incidence de Brewster, 53° . La lumière réfléchiée et diffusée par la surface permet de former une image.

La technique MAB a été utilisée pour étudier la formation de carbonate de calcium sur des membranes biologiques (Chen 2009, Xiao 2010). Il a été mis en évidence l'inhomogénéité de la surface de la membrane, liée à la cristallisation du carbonate de calcium sur l'interface membrane/eau. Cela a permis une observation *in situ* de l'évolution des particules de carbonate de calcium en fonction du temps. Cependant, la résolution de l'image obtenue par la technique MAB est insuffisante (gamme du μm) pour observer les particules de carbonate de calcium de taille nanométrique formées avant le phénomène de cristallisation massif. Ainsi, il est difficile de caractériser la morphologie des cristaux de carbonate de calcium seulement avec des images de MAB. Cette technique est donc souvent appliquée en parallèle avec d'autres méthodes de mesure pour effectuer des études plus précises et complémentaires sur la formation du carbonate de calcium.

II.3.1.4 Microscopie optique *in situ* pour du tartre

Le système d'analyse optique *in situ* a été développé par Cachet et al. (Cachet 2001) pour observer de manière *in situ*, des cristaux de carbonate de calcium formés sur la surface de ces électrodes. Il combine un système de microscopie optique avec une microbalance à quartz qui possède des électrodes transparentes. Le schéma du montage expérimental est présenté figure II-14.

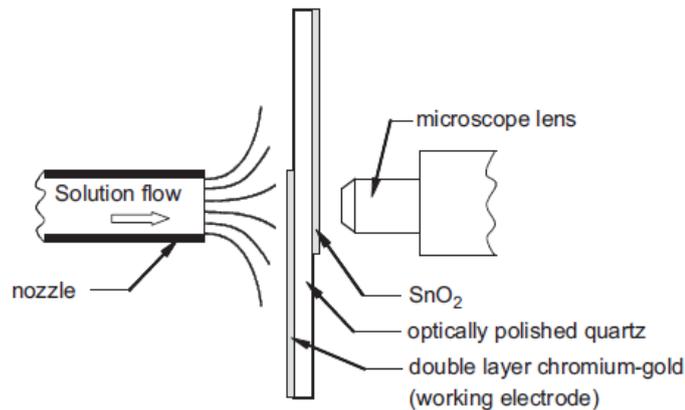


Figure II-14. Microscopie optique pour l'observation *in situ* de la surface de la QCM avec des électrodes transparentes. L'objectif du microscope est mis à l'arrière du cristal de quartz; le côté gauche de la QCM est en contact avec la solution d'étude (Devos 2009).

Au cours des premiers travaux utilisant cette technique (Cachet 2001), l'électrode de travail sur la microbalance à quartz était constituée de la lame du résonateur à quartz, recouverte d'une fine couche d'oxyde d'étain SnO_2 , électrode semi-conductrice et transparente. Les premiers résultats obtenus à l'aide de cette électrode, sur la formation du tartre sur la surface de QCM, sont différents de ceux obtenus à l'aide d'une microbalance à quartz commerciale, dont l'électrode de travail est constituée d'une couche d'or. Afin de se rapprocher des conditions de ces QCM commerciales, une microbalance à quartz avec une électrode de travail à double couche hyper fines en chrome (50\AA) et en or (200\AA) (en contact avec la solution) a été mise en place (Tlili 2002, Devos 2003, 2009). Le microscope optique a été placé directement derrière la surface de l'électrode transparente. L'acquisition et l'analyse d'images enregistrées de manière *in situ* ont été effectuées via un logiciel d'analyse d'image (Visilog).

A l'aide de cette technique, et à la différence de l'analyse d'image *ex situ*, différents aspects peuvent être étudiés pour un même dépôt de tartre sur la surface d'électrode : la cinétique de germination par le comptage des germes en fonction du temps, la vitesse de croissance d'un germe individualisé, le taux de recouvrement de l'électrode en fonction du temps et l'épaisseur de la couche de tartre déposée (Tlili 2002).

Néanmoins, cette technique d'observation nécessite la préparation d'une microbalance à quartz avec une électrode de travail transparente, ce qui est difficilement réalisable en grande série. De plus, comme cela a été discuté précédemment, la cinétique d'entartrage sur cette électrode transparente peut ne pas être complètement identique comparativement à celle mesurée sur des microbalances à quartz commerciales. La technique est aussi

limitée en termes de résolution : elle ne peut détecter que des cristaux de carbonate de calcium ayant une taille supérieure à 3-5 μm . Par ailleurs, le logiciel d'analyse d'image utilisé ne peut assurer que la fiabilité des résultats lors de l'étape initiale d'entartrage sur l'électrode, où les cristaux de tartre sont encore isolés entre eux. En effet, les cristaux peuvent ensuite croître et fusionner entre eux, et cela peut fausser le résultat du comptage informatique du nombre, de la taille et de la forme des cristaux. Il est aussi impossible d'utiliser cette technique pour l'étude sur une surface d'électrode pré-entartrée, puisqu'elle n'est plus transparente.

II.3.2 Techniques de caractérisation *ex situ* du carbonate de calcium

II.3.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La DRX est une méthode d'analyse physico-chimique fondée sur la diffraction des rayons X par la matière. Pour un certain rayonnement, une poudre formée d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, suivant un certain angle incident. Le principe de la diffraction des rayons X par un cristal est montré figure II-15.

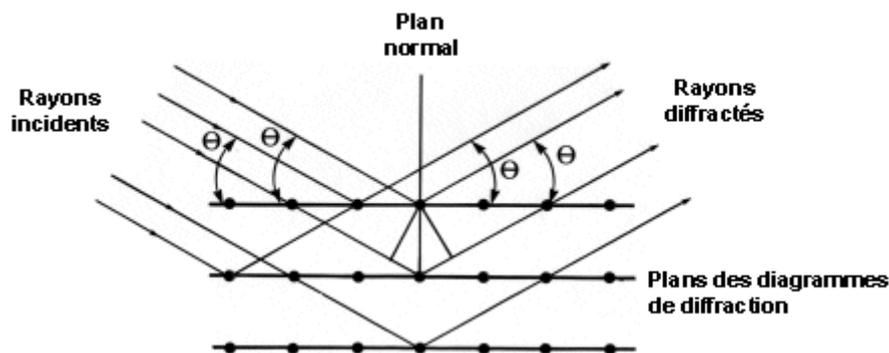


Figure II-15. Schéma de diffraction des rayons X par un cristal. Un cristal est un empilement périodique d'atomes. Lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X, chaque atome du cristal diffuse une onde, qui se propage dans toutes les directions. Les ondes issues des différents atomes interfèrent, faisant apparaître, sur un film photographique ou une image numérique, des taches caractéristiques de la structure du cristal. (Source de figure :<http://www.cci-icc.gc.ca/caringfor-prendresoindes/articles/101-fra.aspx>)

Le diagramme de diffraction donne ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Si les signatures des phases à étudier sont tabulées, il est possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange de différents échantillons.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais des formes cristallines différentes. Ainsi, la DRX est largement utilisée pour

identifier les différentes formes cristallines du carbonate de calcium (Kralj 1990, Cölfen 2001, Xiao 2010). De plus, avec la mesure DRX, l'analyse quantitative peut être effectuée sur les proportions des différentes formes cristallines du carbonate de calcium, en comparant avec des étalons de composition déterminée.

Cependant, la mesure DRX n'est applicable que pour la matière cristallisée, mais pas pour la matière amorphe. Pour les matériaux non-cristallins, on parle alors de diffusion. Ainsi, elle n'est pas adaptée à l'étude des échantillons dans les milieux liquides. La mesure DRX est donc adaptée à la caractérisation *ex situ* du carbonate de calcium en phase cristalline, mais pas sur le carbonate de calcium obtenu avant l'étape de cristallisation, qui est souvent amorphe.

II.3.2.2 Spectroscopie des rayons X dispersive en énergie (SXDE)

Cette technique utilise le même faisceau incident d'électrons que le MEB. Le détecteur analyse les rayons X émis par l'échantillon, dont l'énergie des photons est caractéristique pour chaque élément détecté. Elle permet d'obtenir la composition élémentaire qualitative de très petites zones de manière extrêmement facile et rapide.

La SXDE permet d'étudier des tartres, formés de carbonate de calcium, en présence d'impuretés, par exemple, des argiles (Rousseau 2009). La mesure SXDE permet d'identifier et de quantifier ces d'impuretés. Toutefois, elle ne peut pas distinguer les différentes formes du carbonate de calcium. De plus, si les impuretés possèdent les mêmes éléments que le carbonate de calcium (par exemple certaines matières organiques contiennent du carbone et de l'oxygène), il est impossible de distinguer ces impuretés du carbonate de calcium.

II.3.2.3 Spectroscopie Infrarouge

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge (longueur d'onde comprise entre 0,8 μm et 1 000 μm) au travers de cet échantillon. La spectroscopie IR est basée sur le fait que dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée dépendant des atomes de la liaison et de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, certaines liaisons entrent en résonance, l'énergie apportée est alors consommée par les molécules absorbantes et la transmission diminue.

L'évolution de la transmission/l'absorbance en fonction de la fréquence/du nombre d'onde représente le spectre IR. Chaque pic d'absorption est donc caractéristique d'un certain type de liaison, qui peut être lié à des groupes chimiques. La spectroscopie IR peut donc être employée pour l'identification

de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

Dans le cas du carbonate de calcium, la mesure en spectroscopie IR est utilisée pour la caractérisation de différentes phases de carbonate de calcium (Brečević & Nielsen 1989, Cölfen 2001, Liu 2012). Néanmoins, pour l'analyse quantitative des différentes formes de carbonate de calcium dans un mélange, cela nécessite une calibration (rajouter la référence à l'article Bédiang dans ANALUSIS), qui est souvent délicate et longue. De plus, elle ne donne aucune information quant à la taille ou à la distribution des différents cristaux de carbonate de calcium. Il est impératif que l'échantillon étudié soit bien sec car l'eau absorbe beaucoup. Donc l'observation *in situ* du carbonate de calcium dans un milieu aqueux est infaisable avec des mesures de spectroscopie IR.

II.3.2.4 Spectroscopie Raman

Le principe de la diffusion Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon dont les photons incidents sont détruits, leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou détruire (processus anti-Stokes) des vibrations dans l'échantillon étudié. S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon incident, alors la diffusion est dite élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée. On parle alors de diffusion Rayleigh. La lumière diffusée est recueillie et son intensité est mesurée. Cela constitue la spectroscopie Raman.

Les diffusions Raman (Stokes ou anti-Stokes) sont caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés électroniques. La technique conduit à une information moléculaire spécifique tout en gardant une grande versatilité. Elle est en effet non destructive, ne nécessite pas ou peu de préparation des échantillons et peut s'appliquer à des solides, des liquides ou même des gaz (Lepot 2011).

Grâce à tous ces avantages, la spectroscopie Raman a été appliquée à l'étude du carbonate de calcium (Tlili 2002, 2006, Devos 2009, Wang 2012). Cela a permis de caractériser les différentes formes de carbonate de calcium, y compris le carbonate de calcium amorphe. Elle permet de réaliser des mesures *in situ* pour suivre l'évolution du carbonate de calcium dans un milieu aqueux (Tlili 2002). Ses inconvénients sont liés à l'échauffement de l'échantillon provoqué par le rayonnement laser, qui peut entraîner la transformation des formes cristallines du carbonate de calcium, et son incapacité à réaliser des analyses quantitatives.

II.3.3 Techniques de caractérisation *in situ* du carbonate de calcium

II.3.3.1 Diffusion des rayons-X aux petits angles / grands angles (SAXS/WAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angle X-rays Scattering, SAXS) est une technique de diffusion aux petits angles, où la diffusion élastique des rayons X (longueur d'onde comprise entre 0,1 nm et 0,2 nm) par un échantillon, qui présente des inhomogénéités à l'échelle nanométriques, est enregistrée pour des angles très faibles (généralement de $0,1^\circ$ à 10°). Ce domaine angulaire contient des informations sur la forme, la taille, la structure interne et l'interaction entre ces nanoparticules (Glatter & Kratky 1982). Les principes fondamentaux de la théorie ont été développés par Debye, Fourniet et Guinier dans les années 1930. Grâce à la disponibilité de rayons X de haute intensité dans les installations de rayonnement synchrotron, des mesures de SAXS en temps réel sont faisables avec une résolution temporelle à l'échelle de la milliseconde (Bolze 2002). Le dispositif du SAXS et l'illustration du trajet du faisceau de Rayon-X sont présentés figure II-16.

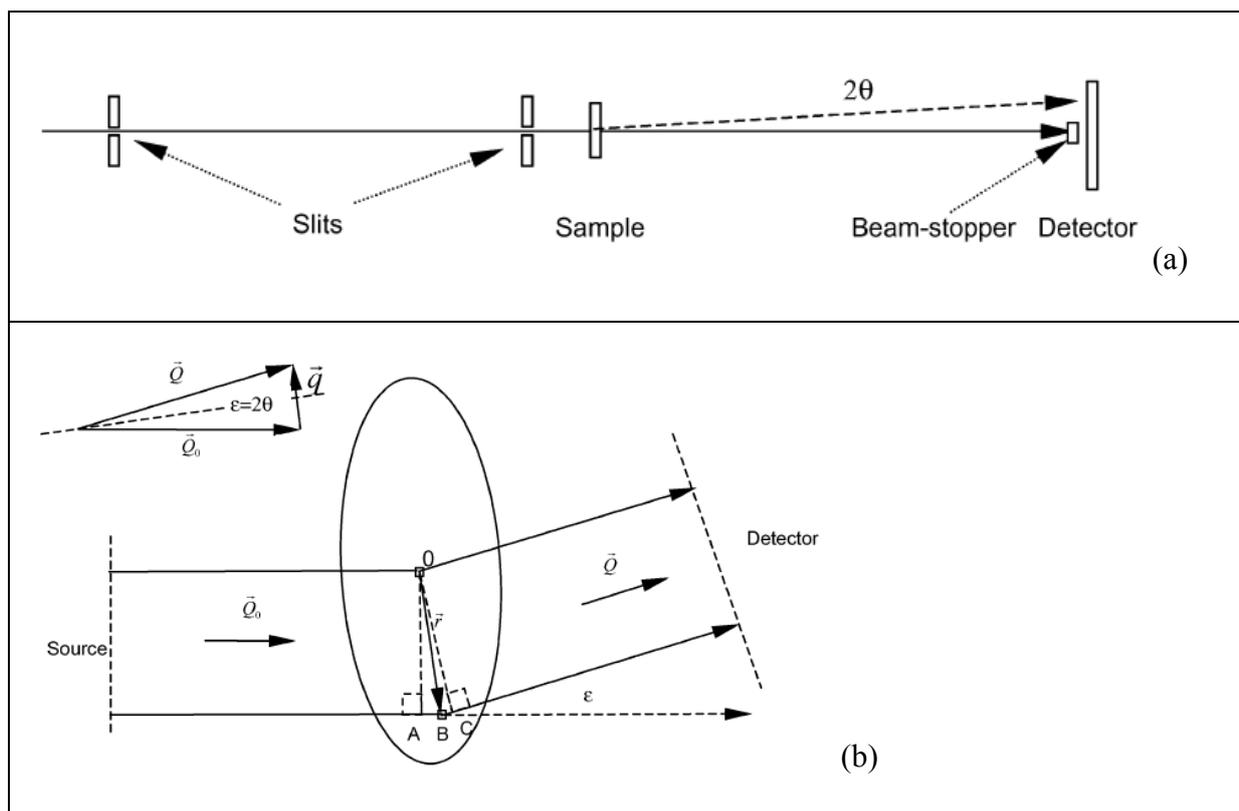


Figure II-16. (a) Dispositif expérimental SAXS. (b) Trajets du faisceau de rayons X de la source au détecteur. Le segment $AB + BC$ est la différence de chemin optique à partir duquel le changement du rayon de source et diffusé est déterminé (Aldo Craievich 2004).

Cette technique de mesure a été largement utilisée pour étudier la formation et la croissance de particules de silice (Vollet 2001, Watson 1997,

Pontoni 2002), de nanoparticules d'or (Benjamin 2007) ou de protéines (Seaton 1985).

La mesure SAXS a été utilisée par Bolze et al. (Bolze et al. 2002) et représente un outil remarquable pour l'étude *in situ* de la germination et de la croissance du carbonate de calcium dans les phases initiales. Contrairement à la microscopie électronique ou à la diffraction de Rayon-X, les résultats obtenus avec les mesures SAXS correspondent à un grand nombre de particules, car toutes les particules situées dans le volume examiné, contribuent à la diffusion. Cela permet une analyse quantitative des particules dans l'échantillon. La mesure SAXS permet aussi une mesure *in situ*, ce qui évite les conséquences apportées par le séchage de l'échantillon relatives à certaines méthodes de mesures *ex situ* (par exemple, MEB, DRX, spectroscopie IR). De plus, des mesures à l'échelle nanométrique peuvent être réalisées avec les mesures SAXS. Cette méthode semble donc idéale pour étudier la formation et la croissance des particules du carbonate de calcium dans un milieu aqueux.

Bolze *et al.* ont réalisé des expériences en utilisant la mesure SAXS pour l'étude de la formation du carbonate de calcium (Bolze 2002, 2004, Pontoni 2003). Ils ont obtenu des courbes de mesure SAXS qui illustraient la formation de particules de forme sphérique au point de précipitation en présence ou en absence d'additifs. La taille, la densité en nombre et la masse volumique des particules ont été estimées à partir de ces courbes SAXS. Ensuite, Liu et al. (Liu 2010) ont réalisé des mesures SAXS pour étudier la formation du carbonate de calcium et analysé les courbes expérimentales selon la méthode de Porod Invariant. Néanmoins, comme cela a déjà été souligné dans le chapitre II.2.1.1, dans ces études, la formation du carbonate de calcium a été obtenue par un mélange rapide de solutions d'un sel de calcium et d'un sel de carbonate. Cette méthode de mélange rapide entraîne des désavantages en termes d'inhomogénéité pour la réaction et d'une sursaturation très élevée au point de précipitation. Ces conditions ne sont pas du tout similaires à celles qui correspondent à la formation du carbonate de calcium en milieu naturel ou industriel.

Vus les avantages associés aux mesures SAXS lors de l'étude du processus de formation du carbonate de calcium et les besoins d'améliorer et de compléter des études déjà mises au point, des expériences basées sur un couplage de la mesure SAXS et de la méthode PCR ont été mises en œuvre lors de cette Thèse. Les dispositifs expérimentaux et les résultats associés seront présentés respectivement dans le chapitre III et le chapitre IV.1.

La technique de SAXS est destinée à étudier les propriétés structurales des matériaux à une échelle allant de 1 à 100 nm, elle est incapable de réaliser des études sur les cristaux de carbonate de calcium, qui ont souvent des tailles micrométriques. Ainsi, la mesure de Diffusion des rayons-X aux grands

angles (Wide Angle X-rays Scattering, WAXS) est souvent utilisée en complément des mesures SAXS pour étudier l'évolution des phases cristallines lors d'un processus de formation du carbonate de calcium (Bolze 2004, Wolf 2008). Avec cette technique, il est possible d'observer la cristallinité de celui-ci jusqu'à une taille allant l'échelle de quelques milliers d'Angström. Le dispositif expérimental de la mesure couplée SAXS/WAXS est présenté figure II-17. A cause des contraintes de disponibilité des dispositifs expérimentaux, il n'a pas été possible, lors de cette thèse, de réaliser ces mesures.

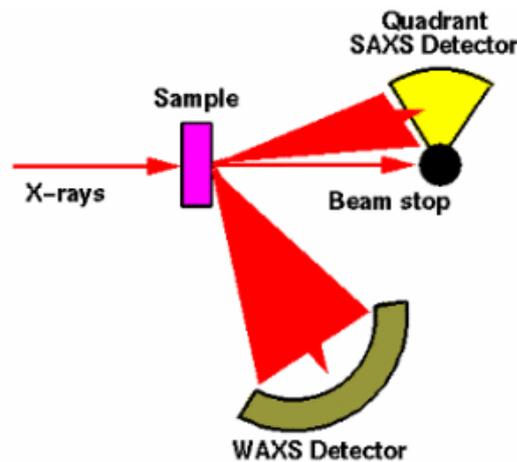


Figure II-17. Dispositif expérimental des mesures couplées SAXS / WAXS.
(<http://srs.dl.ac.uk/arch/DALAI/SAXS.html>)

II.3.3.2 Diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS) résolue en temps

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique utilisée pour analyser des tailles de particules à une échelle sub-micrométrique. Elle fournit une estimation de la taille moyenne des particules et de leur distribution avec un temps de mesure de quelques minutes.

Pour la technique DLS, les particules en suspension dans l'échantillon de liquide sont éclairées par une source de lumière cohérente, typiquement un laser (longueur d'onde à 633 nm). Lorsque la lumière d'un laser atteint ces particules, selon la diffusion de Rayleigh, la lumière diffuse dans toutes les directions. La technique DLS mesure l'intensité de la lumière diffusée à un angle donné (90° typiquement). Comme les particules dans l'échantillon sont soumises aux mouvements Brownien, par mesure des variations aléatoires d'intensité de la lumière diffusée, des informations sur la vitesse de mouvement et la taille des particules peuvent être obtenues. Il est montré par la figure II-18 que l'intensité diffusée par des grosses particules (moins mobiles) varie moins vite au cours du temps que

pour des petites particules.

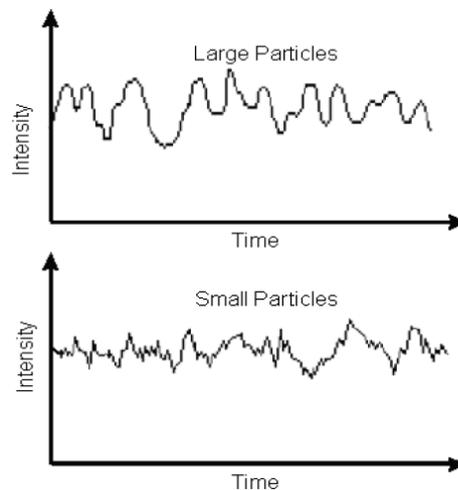


Figure II-18. Fluctuations d'intensité mesurées par la DLS pour des grandes et des petites particules (<http://www.malvern.com/common/downloads/campaign/MRK656-01.pdf>).

Les exemples d'applications incluent la mesure de la taille de nanoparticules d'or (Jans 2009), de protéines (Proteau 2010), de particules de latex et de colloïdes (Norisuye 2000, Vega 2003), etc. Le développement de la méthode de DLS en temps résolu (Time resolved DLS ou Fast DLS method, FDLS) permet de réaliser des mesures à des intervalles de temps successifs de quelques secondes (Zimnyakov 2001). Ainsi, cette méthode est 10 fois plus rapide que la DLS conventionnelle. Cela permet d'effectuer des mesures *in situ* sur l'évolution de la taille et de la distribution des particules. Des études *in situ* en utilisant la méthode DLS sur la germination et la croissance du carbonate de calcium ont été réalisées (Liu 2000, Cölfen 2001).

Néanmoins, la mesure DLS ne peut pas fournir beaucoup d'informations en temps réel sur la forme, la morphologie et la quantité des particules. De plus, les échantillons doivent présenter un bon niveau d'homogénéité et une concentration suffisamment élevée pour assurer une mesure DLS fiable. Par ailleurs, le rayon des particules obtenues par DLS correspond à un rayon hydrodynamique qui peut grandement varier par rapport à la taille réelle (Bolze 2002).

II.3.3.3 Turbidité

La turbidité désigne le « trouble » d'une eau dû aux particules en suspension. La mesure de turbidité indique la quantité de particules présentées dans une solution étudiée. La turbidité est mesurée selon différentes méthodes de photométrie des milieux troubles comme la néphélométrie, l'opacimétrie, l'IR et la turbidimétrie. Elle est exprimée en UTN (Unité de Turbidité Néphélométrique).

L'étalonnage se fait à l'aide de solutions témoins. Elle est souvent utilisée pour détecter le seuil de précipitation massive du carbonate de calcium (Söhnel 1982), où une augmentation brusque de la turbidité correspond au début de la précipitation. Il est prouvé que la mesure de turbidité peut servir comme mesure complémentaire par rapport aux autres techniques d'observation pour l'étude de la précipitation du carbonate de calcium. Cölfen et al. (Cölfen 2001) ont effectué des mesures de turbidité couplées avec des mesures DLS, MEB et DRX afin d'étudier la morphogénèse du carbonate de calcium suite à un mélange rapide de solutions d'ions calcium et de carbonate en présence d'un copolymère. Dans cette étude, l'évolution de la turbidité de la solution a permis de distinguer trois étapes lors du processus de précipitation : l'étape 1 correspond à une croissance rapide de la turbidité liée à l'augmentation des tailles et du nombre de particules ; dans l'étape 2, la turbidité est constante, cela indique que l'augmentation de la taille des particules est compensée par une diminution du nombre de particules ; ensuite, lors de l'étape 3, une diminution de la turbidité a été observée, ce qui indique la formation de particules macroscopiques, qui se forment et quittent alors le volume de diffusion, la solution étant épuisée en carbonate de calcium. Toutefois, il faut noter que la turbidité ne représente qu'une mesure globale de la quantité totale de particules formées, les informations concernant la taille, la distribution, la forme ou la morphologie des particules ne pouvant pas être atteintes par cette mesure.

II.3.4 Méthodes électrochimiques

Le principe de l'électrodéposition du tartre sur une surface polarisée est présenté dans le chapitre II.2.3. L'évolution du tartre formé par électrodéposition peut être suivie avec des méthodes électrochimiques : chronoampérométrie, chronoélectrogravimétrie et mesure d'impédance électrochimique.

II.3.4.1 Mesure de chronoampérométrie

L'avancement de la précipitation de carbonate de calcium sur une surface polarisée peut être suivi par chronoampérométrie. Comme le dépôt de carbonate de calcium recouvre la surface active disponible pour la réduction du dioxygène, le courant décroît. La courbe de chronoampérométrie représente la variation du courant en fonction du temps au cours de l'expérience. La figure II-19 (a) représente le montage expérimental initialement développé et ensuite amélioré par Lédion et al. (Lédion et al. 1985, 1994) pour la mesure de chronoampérométrie. La figure II-19 (b) illustre un exemple de la courbe chronoampérométrique.

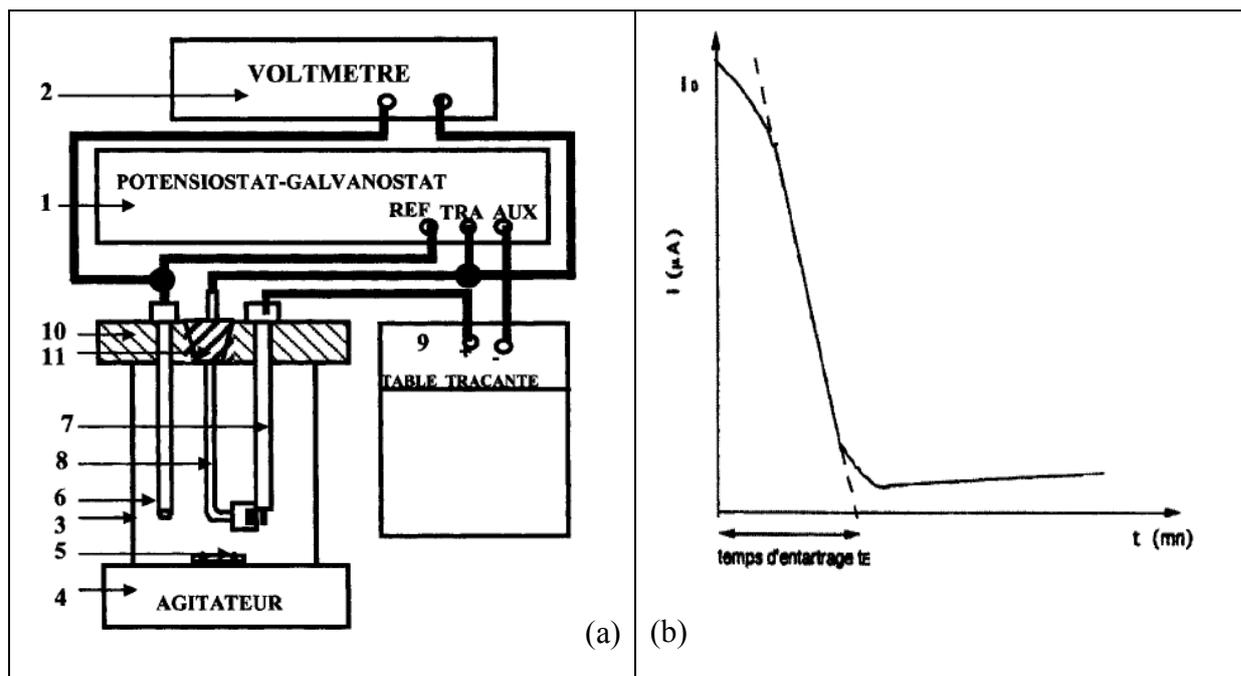


Figure II-19. (a) Dispositif expérimental de la mesure de chronoampérométrie : 1. Potentiostatgalvanostat; 2. Voltmètre pour contrôler le potentiel; 3. Bêcher en verre de 600 ml; 4. Agitateur magnétique; 5. Barreau aimanté ; 6. Électrode de référence au calomel; 7. Contre électrode (électrode de platine); 8. Electrode de travail (pastille en acier XC10 (diamètre 11,3 mm) noyée dans une résine inerte; 9. Table traçante; 10. Couvercle porte-électrode; 11. Bouchon porte échantillon. (Lédion et al. 1985, 1994) (b) Courbe de chronoampérométrie type pour un entartrage accéléré. (Ghizellaoui 2004).

Néanmoins, la technique chronoampérométrique présente certaines contraintes. Premièrement, la réduction du dioxygène est une réaction électrochimique contrôlée par la diffusion. Lorsque la surface de l'électrode est partiellement bloquée par le tartre, le courant n'est pas proportionnel à la surface libre. En effet, il sous-estime largement la couverture de la surface par le dépôt. Deuxièmement, aucune information n'est obtenue quant à l'épaisseur et la porosité de la couche de tartre. Il est possible d'obtenir deux courbes chronoampérométriques similaires pour une couche fine et compacte ou pour une couche épaisse et poreuse (Gabrielli 1998). C'est pourquoi la chronoélectrogravimétrie a été développée pour évaluer la variation de la masse du tartre sur une surface polarisée.

II.3.4.2 Gravimétrie *in situ* : mesure de chronoélectrogravimétrie par microbalance à quartz électrochimique (QCM électrochimique)

Le principe de la microbalance à quartz (QCM) pour les mesures électrogravimétriques est basé sur l'effet piézo-électrique. Voigt (Voigt 1928) a présenté, pour la première fois, une étude théorique de l'effet piézo-électrique. Cette technique a été développée en milieu électrolytique au Japon (Nomura

1989) pour l'analyse puis, aux Etats Unis (Kanazawa 1985, Bruckenstein & Shay 1985) pour l'électrochimie. Elle permet d'atteindre une sensibilité de 10^{-9} gramme lors de l'adsorption ou du dépôt d'espèces réactives sur une surface en contact avec un électrolyte. Le cristal, muni de deux électrodes d'excitation, est inséré dans un oscillateur électronique dont la fréquence va se caler au voisinage de la fréquence de résonance de cristal de quartz. La fréquence de résonance f dépend de la masse ajoutée sur une des électrodes déposée sur le quartz, selon l'équation de Sauerbrey (Sauerbrey 1959). Le changement de fréquence, Δf , est proportionnel à la masse déposée, Δm , selon l'équation de Sauerbrey :

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{S\sqrt{\rho_q\mu_q}} \Delta m \quad (\text{II-40})$$

où S est la surface active du quartz, f_0 est la fréquence de résonance initiale du quartz immergé dans l'électrolyte, ρ_q est la densité du quartz, μ_q est la vitesse de l'onde ultrasonore traversant perpendiculairement la lame de quartz. Un coefficient de sensibilité théorique, k_{th} , peut être défini par la relation Sauerbrey (équation II-41):

$$k_{th} = \frac{2f_0^2}{S\sqrt{\rho_q\mu_q}} \quad (\text{II-41})$$

L'équation II-40 peut donc être écrite comme suit :

$$\Delta f = -k_{th} * \Delta m \quad (\text{II-42})$$

La valeur expérimentale du coefficient de sensibilité peut être estimée par calibration.

Lors de ce travail, le quartz pour la microbalance est un disque de quartz, dont les deux faces sont recouvertes partiellement d'électrodes d'or selon un procédé d'évaporation sous vide. Elles permettent, d'une part, de faire osciller le quartz et d'autre part, de servir d'électrode de travail, où l'électrodéposition se produit. La figure II-20 représente l'image d'un quartz pour la microbalance.

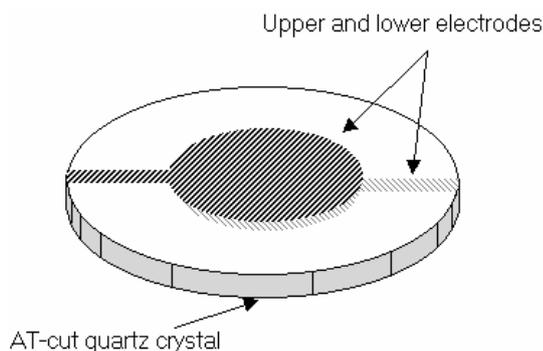


Figure II-20. Vue en perspective d'un quartz pour la microbalance

II.3.4.3 Spectroscopie impédances électrochimiques (SIE)

Les mesures d'impédances électrochimiques sont basées sur la mesure d'une fonction de transfert caractéristique d'un système électrochimique sous polarisation. Celui-ci est soumis à une perturbation sinusoïdale en potentiel de faible niveau, à une fréquence donnée, et une réponse en courant est alors obtenue. En déterminant la fonction de transfert potentiel/courant à différentes fréquences de perturbation, il est possible de discriminer les différents processus qui interviennent sur l'électrode de travail comme les phénomènes de charge de la double couche électrique, de transport des espèces en solution ou au sein de films, de transfert aux différentes interfaces, d'adsorption des espèces sur l'électrode de travail, etc.

La figure II-21 présente un montage pour la mesure de spectroscopie impédance électrochimique. Le dépôt de tartre, accéléré de manière électrochimique sur une électrode de travail, peut être caractérisé par une mesure d'impédance électrochimique.

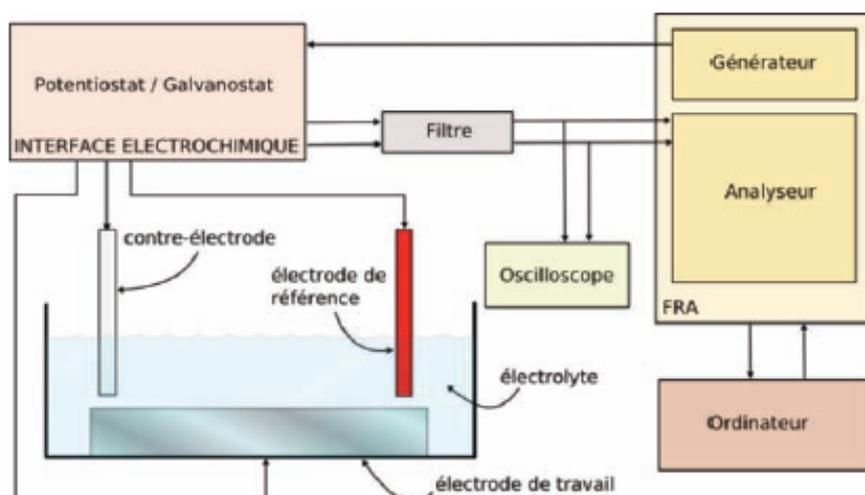


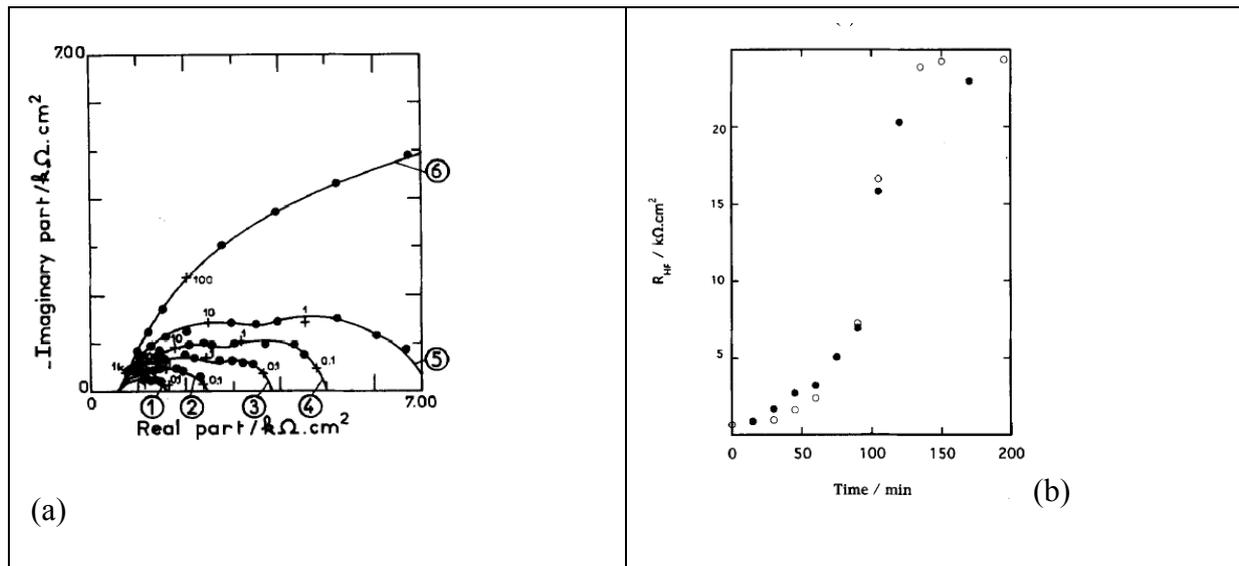
Figure II-21. Schéma du montage pour les mesures de spectroscopie impédance électrochimique

(Jorcin 2007)

Pour la mesure de l'impédance électrochimique lors d'un phénomène d'entartrage accéléré, un modèle proposé par Gabrielli *et al.* (Gabrielli 1996, Deslouis 1997) montre que la résistance à haute fréquence, R_{HF} et la capacité à haute fréquence C_{HF} sont liées respectivement à la morphologie du tartre et au pourcentage de la surface d'électrode bloqué par le dépôt de tartre. La valeur numérique de la capacité haute fréquence, C_{HF} , peut être obtenue à partir de la valeur de R_{HF} et de la fréquence caractéristique, f_{HF} , en utilisant la relation suivante (équation II-43) :

$$2\pi f_{HF} R_{HF} C_{HF} = 1 \quad (\text{II-43})$$

Une procédure d'ajustement a été utilisée pour estimer R_{HF} et f_{HF} à partir des mesures d'impédances électrochimiques (Gabrielli 1996, Deslouis 1997). Un exemple de mesure et des valeurs de R_{HF} , C_{HF} obtenues au cours du temps lors d'une expérience d'entartrage sont présentées figure II-22.



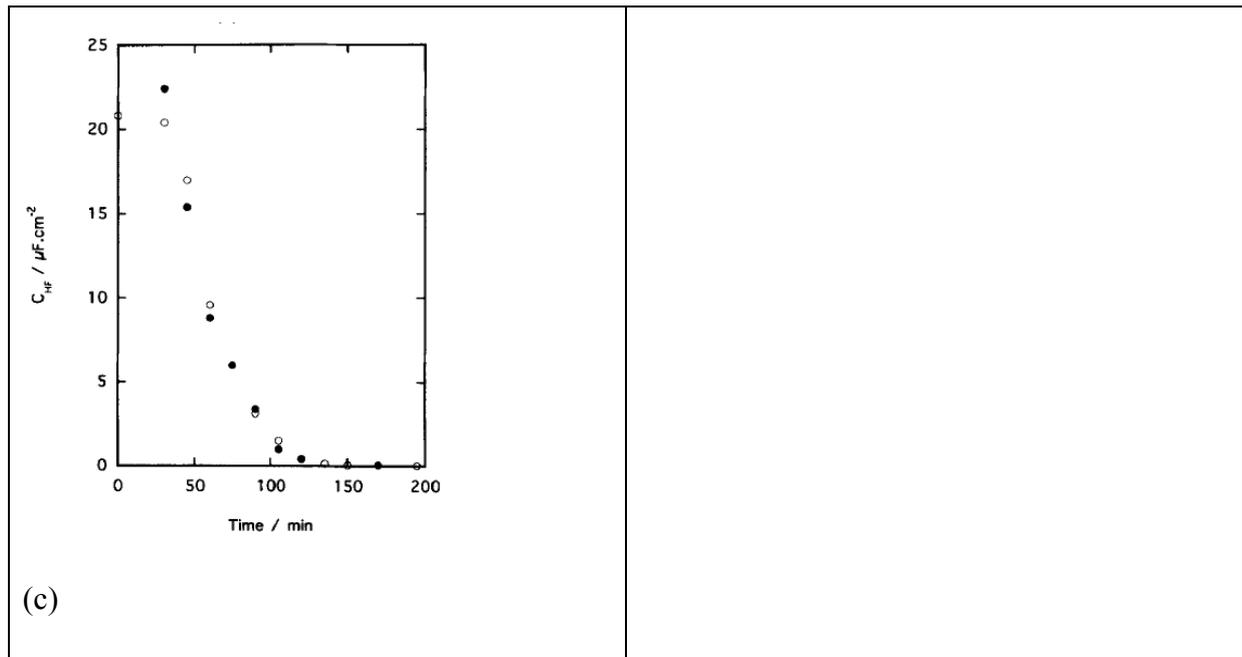


Figure II-22. Impédance électrochimique mesurée lors de l'entartrage électrochimique sur une électrode de platine en rotation. Sous un potentiel imposé de $-1\text{V} / \text{ECS}$, dans une solution de bicarbonate de calcium avec une concentration en calcium de $[\text{Ca}^{2+}] = 120 \text{ mg L}^{-1}$; vitesses de rotation sont 50 tmin^{-1} (○) et 1000 tmin^{-1} (●). (a) Impédances électrochimiques mesurées après (1) 15 min; (2) 30 min, (3) 45 min, (4) 60 min; (5) 75 min et (6) 105 min d'entartrage électrochimique;

(b) R_{HF} en fonction de la durée d'entartrage;

(c) C_{HF} en fonction de la durée d'entartrage (Deslouis 1997).

II.3.5 Autres méthodes

II.3.5.1 Mesure de pH, de conductivité et de la concentration en calcium libre

Pour un processus de germination-croissance-précipitation du carbonate de calcium dans un volume d'eau, les valeurs du pH, de la conductivité ou de la concentration en calcium peuvent être mesurées en temps réel. L'analyse des évolutions de ces valeurs sert à identifier les différentes étapes de réaction et aide à la compréhension du mécanisme de réaction. Par exemple, la méthode PCR (Lédion 1997, Hui 2005, Gauthier 2012) est basée sur la mesure du pH et de la résistivité (conductivité) pour suivre l'évolution des solutions testées, pour caractériser les étapes de germination et le point de précipitation. Ces grandeurs mesurées permettent aussi d'estimer les concentrations des différents ions dans la solution (Kralj 1990) en prenant en compte les constantes d'équilibre du système calcocarbonique. La concentration en calcium libre représente de manière quantitative le carbonate de calcium formé. La mesure de la concentration d'ion calcium libre peut

être réalisée par des électrodes sélectives aux ions calcium (Ogino 1987, Gebauer 2008), par spectrométrie d'absorption atomique ou par titrage (Kazmlerczak 1982).

II.3.5.2 Mesure thermique

Dans cette approche, l'analyse de l'entartrage est basée sur un principe thermique, qui consiste en une mesure de la diffusion de chaleur pour évaluer les effets de résistance thermique liés à la présence d'un dépôt formé sur une sonde. A partir de ce principe de mesure, des capteurs ont été développés, comme par exemple, le capteur SCALMATIC (Duffau 1995) et le capteur NEOSENS (Auret 2011). L'inconvénient majeur de ces dispositifs réside dans leur manque de sensibilité et dans certains cas, leur faible réactivité.

II.3.5.3 Mesure Tomographie de la Capacité Electrique (ECT ou Electrical Capacitance Tomography)

L'ECT est une technique tomographique qui autorise une mesure *in situ* et qui permet d'obtenir des images en 3D de matériaux non conducteur. La mesure est basée sur la répartition de la permittivité du milieu. Une tension est imposée entre les électrodes de la sonde tomographique, installées sur la paroi considérée. Les valeurs de la capacité mesurées permettent de calculer et d'obtenir une image en 3D du dépôt formé sur la paroi entre ces électrodes. Des capteurs commerciaux, qui utilisent cette technique, ont été développés par ROCSOLE. Cette technique ECT est particulièrement adaptée pour des milieux non-conducteurs, telles que les solutions à base d'huile ou d'air. Elle n'est donc à priori pas adaptée à la mesure de l'entartrage dans un CRF avec un circuit d'eau.

II.3.5.4 Mesure à ultrasons

Les mesures d'épaisseur de parois, ainsi que l'épaisseur du dépôt formé sur cette paroi, peuvent être réalisées en utilisant la propagation d'ondes ultrasonores. Lorsque les ultrasons sont envoyés au travers du matériau, le signal est réfléchi par celui-ci et est ensuite détecté par un capteur. Le temps écoulé entre l'envoi et la réception du signal permet de calculer l'épaisseur du matériau. Des capteurs commerciaux basés sur cette technique ont été commercialisés, par exemple, ASHLAND (Seida 2009), OLYMPUS (Endo Tomio 1992), L'inconvénient principal de cette technique est lié à sa faible sensibilité. En effet, l'épaisseur minimale mesurée par ces capteurs commerciaux est généralement limitée à 1'échelle de micromètre.

II.3.5.5 Evaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins

Comme déjà indiqué précédemment dans le chapitre II.2.2.2, cette méthode (Hui et al. 2003) permet d'évaluer la vitesse d'entartrage sur les tubes témoins, qui sont montés en série avec des joints en matière plastique.

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

Cette méthode permet de simuler un processus réel d'entartrage dans les circuits d'eau chaude. Elle ne demande aucun appareil compliqué. Donc, elle peut facilement être réadaptée aux autres conditions d'expérience, par exemple, sur des pilotes industriels. De plus, les paramètres de manipulation tels que la température, le débit de circulation de l'eau, la taille et le matériau des tubes témoins peuvent être facilement modifiés selon les besoins. Cette méthode entraîne des inconvénients tels que la durée de manipulation assez longue, qui est nécessaire pour observer le phénomène d'entartrage naturel.

Références

1. Abécassis, B.; Testard, F.; Spalla, O.; Barboux, P., *Nano Lett.*, **2007**, 7(6), 1723-1727.
2. Addadi, L.; Raz, S.; Weiner, S. *Adv. Mater.* **2003**, 15(1), 959-970.
3. Auret, L.; Debreyne, P.; Fillaudeau, L.; Gispert, C. *Brevet NEOSENS*, EP2382453 (A1) **2011**.
4. Becker, A.; Schmidt, M. *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, **1991**, 50(1), 249-260.
5. Bolze, J.; Peng, B.; Dingenouts, N.; Panine, P.; Narayanan, T.; Ballauff, M. *Langmuir*, **2002**, 18(1), 8364-8369.
6. Bolze, J.; Pontoni, D.; Ballauff, M.; Narayanan, T.; Cölfen, H. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 277(1), 84-94.
7. Bornhauser, F.; Revault, E.; Baron, J.; Lédion, J. *Journal Européen d'Hydrologie*, **2000**, 31(2), 145-165.
8. Brečević, L.; Nielsen, A. E. *J. Cryst. Growth*, **1989**, 98(1), 504.
9. Bruckenstein, S.; Shay, M. *Electrochimica Acta*, **1985**, 30(10), 1295.
10. Cachet, H.; Devos, O.; Folcher, G.; Gabrielli, C.; Perrot, H.; Tribollet, B. *Electrochemical and Solid-state Letters*, **2004**, 4(1), 23-25.
11. Chen, S.; Yu, S.; Jiang, J.; Li, F.; Liu, Y. *Chem. Mater.* **2006**, 18(1), 115-122.
12. Chen, Y.; Xiao, J.; Wang, Z.; Yang, S. *Langmuir*, **2009**, 25(1), 1054-1059.
13. Clarkson, J.R.; Price, T.J.; Adams, C.J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, 88(1), 243.
14. Cölfen, H.; Qi, L. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7(1), 106-116.
15. Craievich, A. *Handbook of sol-gel science and technology Processing Characterization and Application, Volume II: characterization of sol-gel materials and products*, Chapitre 8, **2004**, 162.
16. Deslouis, C.; Gabrielli, C.; Keddami, M.; Khalil, A.; Rosset, R.; Tribollet, B.; Zidoune, M. Impedance techniques at partially blocked electrodes by scale deposition. *Electrochim. Acta* **1997**, 42(8), 1219-1233.
17. Devos, O.; Gabrielli, C.; Tlili, M.; Tribollet, B. *Journal of the Electrochemical Society*, **2003**, 150(7), 494-501.
18. Devos, O.; Jakab, S.; Gabrielli, C.; Joiret, S.; Tribollet, B.; Picart, S. *Journal of Crystal Growth*, **2009**, 311(1), 4334-4342.
19. Duffau, C.; Turchet, J.P.; Sandra, A. Etude thermochimique de l'entartrage à l'aide du Scalmatic-batch. *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, **1995**, 186(1), 50-55.
20. Elfil, H.; Roques, H. *Desalination*, **2001**, 137(1), 177-186.
21. Endo Tomio. *Brevet OLYMPUS*, DE4138328 (A1), **1992**.
22. Faatz, M.; Gröhn, F.; Wegner, G. *Adv. Mater.* **2004**, 16(1), 996-1000.
23. Gabrielli, C.; Maurin, G.; Perrot, H.; Poindessous, G.; Rosset, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 133-143, 538-539.
24. Gabrielli, C.; Keddami, M.; Maurin, G.; Perrot, H.; Rosset, R.; Zidoune, M. *J. Electroanal. Chem.*

- 1996**, 189-193.
25. Gabrielli, C.; Keddou, M.; Khalil, A.; Rosset, R.; Zidoune, M. *Electrochim. Acta.* **1997**, 42(8), 1207-1218.
 26. Gabrielli, C.; Keddou, M.; PERROT, H. *Journal of Applied Electrochemistry* **1996**, 26(1), 1125-1132.
 27. Gabrielli, C.; Keddou, M.; Khalil, A.; Maurin, G.; Perrot, H. Rosset, R.; Zidoune, M. J. *Electrochem. Soc.* **1998**, 145 (7), 2386-2395.
 28. Gabrielli, C.; Maurin, G.; Poindessous, G. ; Rosset, R. *Journal of Crystal Growth*, **1999**, 200(1), 236-250.
 29. Gauthier, G.; Chao, Y.; Horner, O.; Alos-Ramos, O.; Hui, F.; Lédion, J.; Perrot, H. *Desalination*, **2012**, 299(1), 98-95.
 30. Gebauer, D.; Völkel, A. Cölfen, H. *Science*, **2008**, 322(1), 1819-1822.
 31. Ghizellaoui, S.; Lédion, J. ; Ghizellaoui, S. ; Chibani, A. *Desalination*, **2004**, 166(1), 315-327.
 32. Glatter, O.; Kratky, O.; Small-Angle X-ray Scattering **1982**, Academic Press: London.
 33. Heywood, B. R.; Mann, S.; *Chem. Mater.*, **1994**, 6(1),311-318.
 34. Hort, C. *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage: Influence des solides en contact avec le liquide sur la cinétique de précipitation*, Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, France, **1994**.
 35. Hui, F.; Lédion, J. *Journal européen d'hydrologie*, **2002**, 33(1), 55-74.
 36. Hui, F.; Yang, J.; Lédion, J. *Journal européen d'hydrologie*, **2003**, 34(2), 221-233.
 37. Hui, F.; Yang, J. Palmier C.; Lédion, J. *Eur. j. water qual.*, **2005**, 36(1), 39-50.
 38. Jans, H.; Liu, X.; Austin, L.; Maes, G.; Huo, Q. *Anal. Chem.*; **2009**, 81(22), 9425–9432.
 39. Jorcin, J.B. *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, **2007**.
 40. Kanazawa, K.K. *Analytica Chimica Acta*, **1985**, 175(1), 99.
 41. Kazmlerczak, T.F.; Tomson, M.B.; Nancollas, G.H. *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86(1), 103-107.
 42. Khalil, A.; Rosset, R.; Gabrielli, C.; Keddou, M.; Perrot, H. *Journal of Applied Electrochemistry*, **1999**, 29(1), 339-346.
 43. Kralj, D.; Brečević, L. *J. Cryst. Growth*, **1990**, 104(1), 793-800.
 44. Lédion, J.; Leroy, P.; Labbé, J.P. Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. *TSM – L'eau*, **1985**, 80(7-8), 323-328.
 45. Lédion, J. Utilisation optimale des tests d'électrodéposition, application à la détermination de l'efficacité des traitements antitartre physiques. *Tribune de l'Eau*, **1994**, 567(7), 22-26.
 46. Lédion, J. *J. Europ. Hydrologie*, **1995**, 26(1), 135-147.
 47. Lédion, J.; François, B.; Vienne, J. *Journal Européen d'Hydrologie*, **1997**, 28(1), 15-35.
 48. Lepot, L. *Application de la spectroscopie Raman à l'analyse de colorants sur fibres de coton dans le contexte de la criminalistique*. Thèse de doctorat. Université de Liège, **2011**.

49. Leroy, P.; Lin, W.; Lédion, J.; Khalil, A. *Aqua*, **1993**, 42(1), 23-29.
50. Liu, J.; Pancera, S.; Boyko, V.; Shukla, A.; Narayanan, T.; Huber, K. *Langmuir*, **2010**, 26,(1) 17405–17412.
51. Liu, J.; Rieger, J.; Huber, K. *Langmuir*, **2008**, 24(1), 8262-8271.
52. Liu, X.Y.; Tsukamoto, K.; Sorai, M. *Langmuir*, **2000**, 16(1), 5499-5502.
53. Liu, Y.; Cui, Y.; Guo, R. *Langmuir*, **2012**, 28(1), 6097-6105.
54. Maas, M.; Rehage, H.; Nebel, H.; Epple, M. *Progr Colloid Polym Sci*, **2008**, 134(1), 11–18.
55. Malvern, Dynamic light scattering: An introduction in 30 minutes. Technical note (MRK656-01), <http://http://www.malvern.com>, **2010**.
56. Marentette, J.M.; Norwig, J.; Stöckelmann, E.; Meyer, W.H. *Advanced Materials*, **1997**, 8(9), 647–651.
57. Meldrum, F.C.; Colfen, H. *Chem. Rev.* **2008**, 108 (11), 4332-4432.
58. Morse, J.W.; Arvidson, R. S.; Lüttge, A. *Chem. Rev.* **2007**, 107(1), 342-381.
59. Newman, J.; *Electrochemical Systems, 2nd ed.* Prentice- Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1991**.
60. Nomura, T.; Nagamurne, T. *Analitica Chimica Acta*, **1989**,155(1), 231-223.
61. Norisuye, T.; Inoue, M.; Shibayama, M. *Macromolecules*. **2000**, 33(3), 900–905.
62. Ogino, T.; Suzuki, T. ; Sawada, K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1987**, 51(1), 2757-2767.
63. Poindessous, G. *Etude de la germination-croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique-Influence de la teneur en oxygène et du transport de matière*. Thèse de Doctorat, université Paris VI, **1998**.
64. Poindessous, G.; Maurin, G.; Rosset, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002**, 538-539.
65. Politi, Y.; Arad, T.; Klein, E.; Weiner, S.; Addadi, L. *Science*, **2004**, 306(1), 1161-1164.
66. Pontoni, D.; Narayanan, T.; Rennie, A.R. *Langmuir*, **2002**, 18(1), 56.
67. Pontoni, D.; Bolze, J.; Dingenouts, N.; Narayanan, T.; Ballauff, M. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107(1), 5123–5125.
68. Pouget, E.M.; Bomans, P.H.H.; Goos, J.A.C.M.; Frederik, P.M.; Sommerdijk, G. N. A. J. M. *Science*, **2009**, 323(1), 1455-1458.
69. Proteau, A.; Shi, R.; Cygler, M. *Curr Protoc Protein Sci.*, Chapter 17 Unit 17.10. doi: 10.1002/0471140864.ps1710s61, **2010**.
70. Rieger, J.; Thieme, J.; Schmidt, C. *Langmuir*, **2000**, 16(1), 8300-8305.
71. Rosset, R.; Zidoune, M.; C. Gabrielli, M. Keddam, G. Maurin, H. Perrot. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1996**, 322(2b): 335-341.
72. Rosset, R.; Mercier, D.; S. Douville. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **1997**, 938(1), 41-56.
73. Rousseau, C.; Baraud, F.; Leleyter, L.; Jeannin, M.; Gil, O. *Electrochimica Acta*, **2009**, 55(1), 196–203.
74. Sand, K.K.; Rodriguez-Blanco, J.D.; Makovicky, E.; Benning, L.G.; Stipp, S.L.S. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12(1), 842-853.
75. Sauerbrey, G. *Zeitschrift für Physik*, **1959**, 155(2), 206–222.

76. Seaton, B.A.; Head, J.F.; Engelman, D.M.; Richards, F.M. *Biochemistry*, **1985**, 24(1), 6740-6743.
77. Seida, F. ; Flocken, C. ; Poeschmann, R.; Schultz, M. ; Klaua, R. ; Dietrich, G. *Brevet ASHLAND*, WO2009/141135, **2009**.
78. Söhnel, O.; Mullin, J. W. *J. Cryst. Growth*, **1982**, 60(1), 239.
79. Ter Minassian-Saraga, L. *Pure & App/ Chern.*, **1994**, 66(8), 1667-1738.
80. Tlili, M. M.; Ben Amor, M.; Gabrielli, C.; Joiret, S.; Maurin, G. *European Journal of water quality*, **2006**, 37.
81. Tlili, M. *Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium, application à l'entartrage*. Thèse de Doctorat, université Paris VI, **2002**.
82. Vega, J.R.; Gugliotta, L.M.; Gonzalez, V.D.; Meira, G.R.; *J. Colloid. Interface. Sci.*, **2003**, 261(1), 74-81.
83. Voigt, W. *Lehrbuch der Kcrystalphysick*, Stuttgart, **1928**.
84. Vollet, D.R.; Donatti, D.A.; Ibanes Ruiz, A. J. *Non-Cryst. Solids*, **2001**, 288(1), 81.
85. Wang, Y.W.; Kim, Y.Y.; Stephens, C. J.; Meldrum, F.C.; Christenson. H.K. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12(1), 1212-1217.
86. Watson, J.N.; Iton, L.E.; Keir, R.I.; Thomas, J.C.; Dowling, T.L.; White, J.W. *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101(1), 10094-10104.
87. Wikimedia, Raman energy levels.jpg.
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Raman_energy_levels.jpg
88. Wolf, E.S.; Leiterer, J.; Kappl, M.; Emmerling, F.; Tremel, W. J. *Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(1), 12342-12347.
89. Xiao, J.; Wang, Z.; Tang, Y.; Yang, S. *Langmuir*, **2010**, 26(7), 4977-4983.
90. Yan, G.; Wang, L.; Huang, J. *Powder Technology*, **2009**, 192(1), 58-64.
91. Zimnyakov, D.A.; Zakharov, P.V.; Trifonov, V.A.; Chanilov, O.I. *JETP Letters*, **2001**, 74(4), 216-221.

III. Matériels et méthodes

III.1 Solutions d'étude

III.1.1 Solutions synthétiques de base

Les solutions étudiées dans ce travail sont basées sur des électrolytes de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, dont les valeurs de concentration et de pH ont été contrôlées lors de la préparation au laboratoire. Ces solutions ont été préparées par dissolution de poudres de carbonate de calcium (VWR AnalaR NORMAPUR, pureté de 99,7%) dans de l'eau dé-ionisée et bi-distillée ou de l'eau Milli. Q (résistivité = 18,2 M Ω cm et COT < 5 $\mu\text{g L}^{-1}$). Le processus est achevé par le barbotage de dioxyde de carbone (AirLiquide 99,9%) accompagné par une agitation mécanique modérée (200-300 min^{-1}) pendant 8h-12h. Après cette phase de dissolution du carbonate de calcium, le pH des solutions obtenues est situé dans la gamme 5,2-5,5. A priori, la précipitation spontanée de carbonate de calcium n'a pas lieu dans ces conditions, en raison d'un niveau de sursaturation très faible. Les solutions sont ensuite filtrées en utilisant des filtres de porosité 0,45 μm (Whatman 514-8073) pour éliminer les impuretés. La concentration des solutions a été déterminée en contrôlant la masse des poudres de carbonate de calcium introduite dans l'eau. Par exemple, une eau ayant une dureté de 25°F correspond à une solution de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ de $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{mgL}^{-1}$, soit 250 mg de carbonate de calcium par litre d'eau.

III.1.2. Eaux synthétiques complexes

Pour simuler l'eau de rivière, des eaux « synthétiques » plus complexes ont été élaborées, d'une part, en présence de substances humiques et d'autre part, de kaolinite.

III.1.2.1 Eau synthétique avec acide humique

L'acide humique sous forme de sel de sodium (qualité technique, Aldrich) a été pesé et dissous dans une solution de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ($[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{mgL}^{-1}$), préparée selon la méthode décrite précédemment (chapitre III.1.1), à une concentration de 5,0 mgL^{-1} . Cette solution, relativement concentrée en substances humiques, sert de solution mère et peut être diluée pour obtenir des solutions ayant des concentrations plus faibles en substances humiques (0,2-0,5-1,0-2,0-5,0 mg L^{-1}).

III.1.2.2 Eau synthétique avec kaolinite

Des poudres de kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, naturel, Fluka) ont été pesées et ajoutées dans une solution de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ($[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{mgL}^{-1}$) pour obtenir différentes concentrations (60-120-200 mg L^{-1}). Puis, ces solutions en présence de kaolinites ont été agitées pendant 48h, avec un barbotage de dioxyde de carbone pour maintenir des faibles

valeurs de pH. Il s'agit d'éviter la précipitation du carbonate de calcium. Ces mêmes solutions sont ensuite introduites dans une éprouvette de 1 L et décantées pendant 1 heure de manière à éliminer les particules de plus grosses tailles qui restent plus difficilement en suspension. Un volume de 800 mL a ensuite été prélevé dans le surnageant comme solution finale pour les différents essais.

III.1.3. Caractérisation des eaux synthétiques complexes

Les concentrations en substances humiques ont été sélectionnées par rapport aux valeurs classiques de COT (Carbone Organique Total) de l'eau des milieux naturels. En effet, la concentration en substances humiques ne représente qu'une part de la valeur COT. Pour cette raison, il est assez difficile d'évaluer seulement la concentration de substances humiques. Les valeurs de COT dans les eaux naturelles varient largement selon les sources et les saisons. Selon Klimenko *et al.* (Klimenko 2012), des valeurs de COT entre 0,7 et 17 mg L⁻¹ ont été obtenues pour des eaux issues de différents milieux naturels de part le monde. C'est cette gamme de concentration en acide humique que nous retiendrons, qui correspond aux concentrations de 0,2-0,5-1,0-2,0-5,0 mg L⁻¹ utilisées dans la suite de cette étude.

Les valeurs des concentrations en MES (Matières En Suspension) d'eaux brutes de rivière (Seine et Moselle en 2009-2010, Gauthier 2012) ont été retenues comme valeurs de références pour choisir les valeurs des concentrations en kaolinite utilisées dans ce travail. Dans ce cas, selon les sources et les saisons de prélèvements, ces valeurs de MES oscillent entre 0,4 et 65 mg L⁻¹. Dans la suite de notre étude, des concentrations de 60-120-200 mg L⁻¹ de kaolinite ont été retenues. Des mesures de COT/COD (Carbone Organique Dissous) et de turbidité ont été effectuées pour les solutions préparées en présence de substances humiques et de kaolinite. Des dosages de COT/COD ont été réalisés par IANESCO (Laboratoire d'analyses, et d'essai en chimie de l'ouest) selon la norme NF EN 1484. La turbidité a été mesurée par un turbidimètre TURB 430IR. La valeur moyenne de turbidité déterminée à partir d'un ensemble de 5 mesures a été retenue. Ces mesures ont été effectuées juste après homogénéisation de l'eau à analyser par une agitation manuelle de l'échantillon. Pour évaluer la concentration en MES, 250mL de solution ont été filtrées sur un filtre en fibre verre de porosité 0,7µm. Ce filtre a ensuite été séché dans un four à 105°C pendant 1h et puis pesé avec une balance de précision. La valeur de la concentration en MES peut être calculée en divisant cette masse obtenue par le volume initial de l'échantillon (250mL). Les valeurs de COT/COD, turbidité et MES des solutions préparées sont rapportées dans le tableau III-1 :

[Ca ²⁺] (mgL ⁻¹)	Substances humiques (mgL ⁻¹)	Kaolinite (mgL ⁻¹)	COT/COD (mgL ⁻¹)	Turbidité (NTU)	MES (mgL ⁻¹)
100	0	0	-	0	-
100	0,2	0	0,7 /0,5	0,11	-
100	0,5	0	0,8/0,6	0,32	-
100	1	0	0,9/0,7	0,54	-
100	2	0	1,2/1,0	0,93	-
100	5	0	2,6/2,0	-	-
100	0	60	-	30,1	43
100	0	120	-	69,3	94
100	0	200	-	116,4	156

Tableau III-1. Valeurs de COT/COD, de turbidité et de la concentration en MES dans des eaux synthétiques complexes en présence de différentes concentrations de substances humiques ou de kaolinite.

Comme montré dans le tableau 1, les valeurs de COT/COD mesurées ne sont pas cohérentes avec les concentrations de substances humiques mises lors la préparation des solutions. Par exemple, lorsque la concentration en acide humique (qui participe à la concentration en COT/COD) est multipliée par un facteur 5, la concentration en COT/COD n'est multipliée que par un facteur 2 ou 3. Il est possible que la mesure de COT/COD soit sujette à caution ; les valeurs associées doivent être considérées avec toutes les précautions d'usage. Ce point mériterait d'être vérifié lors d'une nouvelle campagne de mesures.

III.2 Dispositifs expérimentaux

III.2.1 Montage expérimental de la méthode Précipitation Contrôlée Rapide (PCR)

Le montage expérimental du test PCR a été développé au laboratoire LIM (UMR 8006 CNRS) ; il mettait initialement en œuvre des ballons tricolis en verre borosilicate (montage présenté dans chapitre II.2.1.2 (iii)). Au cours de ce travail, le montage de PCR a été adapté aux besoins de l'étude. Ici, un bécher en téflon a été utilisé comme récipient, plutôt qu'un ballon en verre, de manière à limiter fortement l'adhésion de germes de carbonate de calcium sur les parois. Un couvercle troué a été usiné, qui permet de fixer les positions des électrodes de mesure (électrodes de pH, de conductivité et de température) immergées dans la solution à étudier. Cela permet d'effectuer les mesures de pH/résistivité/température sans besoin d'avoir à arrêter l'agitation pour effectuer des mesures manuelles, et ainsi que d'automatiser les mesures. Une ouverture ronde usinée au centre du

couvercle (diamètre=5,5 cm) permet le contact de l'eau avec l'atmosphère et au dioxyde de carbone de s'échapper lors du dégazage de la solution. Un système d'agitation mécanique par le dessus est installé en remplacement d'une agitation au fond du bécher. En effet, cela évite tout contact entre le fond/les parois du bécher et le barreau magnétique, ce qui pourrait éventuellement former des impuretés de téflon par érosion du fond du bécher. Ces impuretés seraient susceptibles de perturber le processus de précipitation, et pourraient servir de sites de germination ou de croissance pour le carbonate de calcium. Le montage expérimental adapté du test PCR est présenté figure III-1.

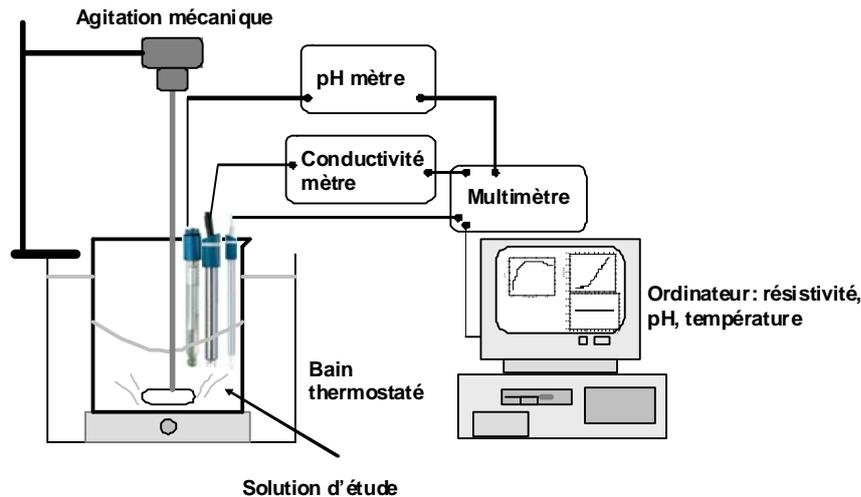


Figure III-1. Montage expérimental amélioré utilisé pour les essais PCR.

Pour un essai de PCR, 400mL d'eau à étudier est préchauffée à 35°C (température représentative des conditions dans les CRF, l'eau en sortie du condenseur des CRF étant en moyenne à 35 °C) dans un bécher inox et ensuite versée dans le bécher en téflon. Le bécher est placé dans un bain thermostaté à 35°C. La vitesse d'agitation est réglée à 1050 min⁻¹ ce qui permet une vitesse optimale de dégazage. Un pH mètre (PHM250 Radiometer Analytical), une électrode de pH (pHG311 Radiometer Analytical) avec son électrode de référence au calomel (XR110 Radiometer Analytical), un conductimètre (CDM230 Radiometer Analytical), une électrode de conductivité (CDC641T Radiometer Analytical) et une sonde de température fabriquée au laboratoire, sont respectivement utilisées pour la mesure du pH, de la résistivité et de la température de la solution. Une allonge en verre est utilisée afin d'empêcher la contamination de la solution étudiée par les ions K⁺ et Cl⁻ issus de l'électrode de référence.

L'enregistrement des valeurs de mesure est réalisé via un multimètre associé à un scanner (Keithley 2000) et un logiciel FRQM développé au laboratoire LISE. Les mesures ont été effectuées chaque 5

secondes dès que l'agitation commence. Les valeurs de pH et de résistivité sont calculées automatiquement à partir des valeurs de tension mesurées par le pHmètre et le conductimètre.

Pour le calcul du pH, trois solutions de tampon de pH 4, 7 et 10 ont été mesurées à la température d'essai (35°C) pour noter les tensions associées mesurées par le pHmètre. Une régression linéaire de ces trois points (pH en fonction de la tension) permet d'obtenir une relation entre le pH et la tension mesurée. Cette relation est enregistrée dans le logiciel de mesure pour le calcul de pH à partir des tensions mesurées lors d'un essai. De la même manière, la conductivité d'une solution tampon dont la valeur est tabulée pour différentes températures est mesurée à 35 °C par un conductimètre pour obtenir la tension associée. Une relation peut donc être estimée entre la tension et la résistivité. Cette relation est alors enregistrée dans le logiciel de mesure.

III.2.2 Montage expérimental de la mesure SAXS couplée avec la méthode PCR

Les mesures SAXS ont été réalisées sur la ligne SWING au Synchrotron Soleil (Saint-Aubin, France), avec l'aide de Dr Florian Meneau (Beamline Scientist) et Javier Perez (Responsable de la ligne). Le dispositif PCR décrit précédemment a été adapté au banc de mesure disponible sur la ligne SWING (figure III-2).

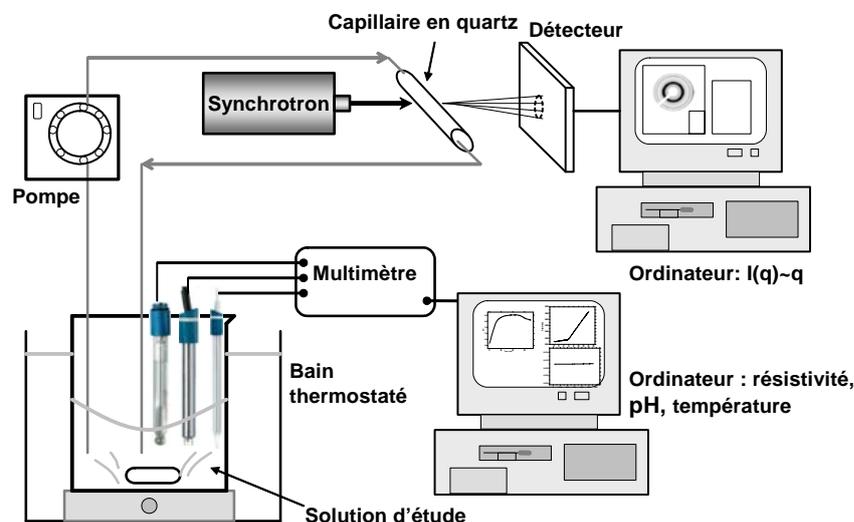


Figure III-2. Montage expérimental de la mesure SAXS couplée avec un dispositif PCR.

Comme présenté figure III-2, lors de l'essai PCR, la solution dans le bécher circule dans un capillaire en quartz très fin (diamètre=1,5mm, épaisseur de la paroi=0,1mm, GLAS, Technik&Konstruktion), grâce à une pompe péristaltique (Pump P1, GE Healthcare) avec un débit de circulation=2,14 mL

min^{-1} . Les tubes sont en PTFE, totalement inertes et limitent l'adhésion aux parois des particules de carbonate de calcium. Le faisceau passe au travers de ce capillaire et est diffusé par l'échantillon. L'intensité diffusée est ensuite collectée par un détecteur. La longueur d'onde du rayonnement, λ , a été fixée à $1,033\text{\AA}^{-1}$ et la distance échantillon-détecteur a été réglée à 1,4m et 4m. Le temps d'acquisition pour une mesure est compris entre 0,8s et 3s. Après chaque essai PCR, le système de circulation et le bécher ont été rincés avec de l'acide chlorhydrique (0,1M) pour dissoudre les éventuels dépôts de carbonate de calcium, puis par de l'eau ultra-pure (milli Q). Un nouveau capillaire a été utilisé pour chaque essai.

Pour chaque mesure, des réglages préliminaires du faisceau sont nécessaires pour qu'il soit bien focalisé sur le capillaire. Afin de faciliter le changement des capillaires, un support des capillaires a été fabriqué, qui permet de fixer plusieurs capillaires (figure III-3). Il suffit de changer la hauteur de ce support par rapport au rayon pour changer de capillaire de mesure, sans avoir à refaire tous les réglages préliminaires relatifs au faisceau.

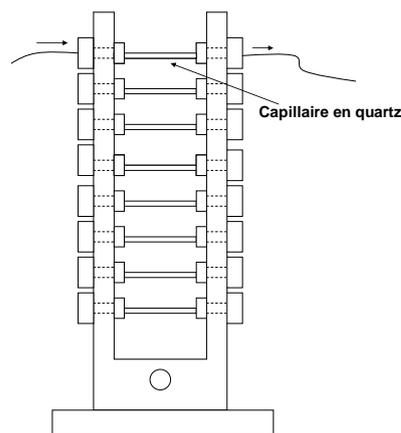


Figure III-3. Support des capillaires

III.2.3 Montage expérimental de la méthode QCM électrochimique

Une cellule à jet immergé (figure III-4) a été développée au LISE afin d'utiliser une microbalance à quartz dans des conditions telles que l'électrode de travail (or déposé sur le résonateur à quartz) soit uniformément accessible aux ions et espèces en solution. Le contrôle rigoureux des conditions hydrodynamiques est réalisé par un système composé d'une électrode fixe de travail et d'un écoulement du liquide vers la surface d'électrode. Dans l'axe de l'électrode, le jet est délivré par un tube en verre à bord plat, dont le diamètre intérieur est de 7 mm. Ce point est essentiel car le dépôt de tartre est obtenu par réduction de l'oxygène dissous et cette réaction électrochimique est contrôlée

par le transport de l'oxygène en solution.

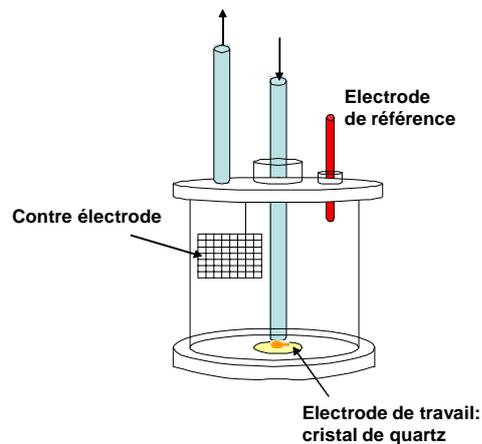


Figure III-4. Cellule à jet immergé

Pour les expériences de QCM électrochimique, les solutions d'étude ont été préparées selon le protocole présenté précédemment dans le chapitre III.1. Celles-ci ont été saturées par barbotage de dioxyde de carbone afin d'obtenir une valeur de pH relativement faible comprise entre 5,2 et 5,5. Ainsi, avant de commencer les essais de QCM électrochimique, ces solutions ont été agitées et préchauffées afin d'atteindre les valeurs de pH et de température voulues. Pendant les essais de QCM électrochimique, 1000 mL de la solution ainsi préparée sont introduits dans un bécher thermostaté. En même temps, cette solution est pompée et injectée dans la cellule à jet immergé pour former la couche de tartre électrochimique et ensuite, renvoyée vers le bécher. Le montage d'essai est présenté figure III-5. Pour former le tartre, un potentiel de $-1,0$ V par rapport à l'ECS est imposé à l'aide d'un potentiostat fabriqué au laboratoire LISE.

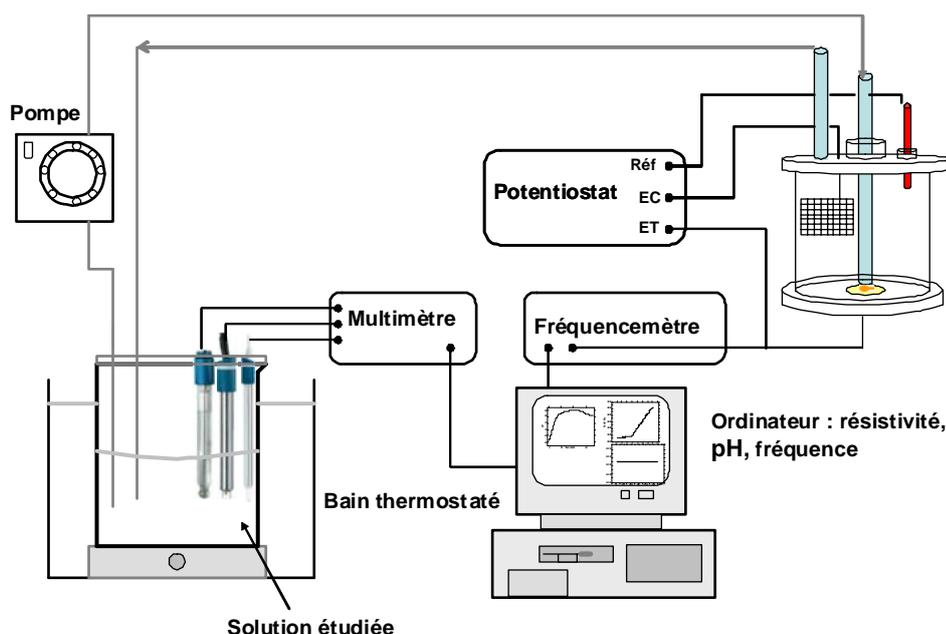


Figure III-5. Montage expérimental de l'essai QCM électrochimique.

Au cours de l'essai, la solution dans le bécher n'est pas agitée afin de bloquer son niveau de sursaturation à une valeur connue. Comme la durée des essais de QCM électrochimique est relativement courte (30min-90min), le dégazage naturel a été considéré comme relativement faible. De plus, la réaction électrochimique qui permet le dépôt induit par un pH local à la surface de l'électrode qui est peu dépendant du pH dans le volume de la solution testée. Les augmentations du pH, ainsi que du coefficient de sursaturation des solutions, dues au dégazage peuvent donc être considérées comme étant négligeables pendant la durée d'un essai de QCM électrochimique.

La circulation de l'eau est assurée par une pompe à engrenages mise en rotation par un moteur électrique (Gec Alsthom TBN103) asservi à une alimentation stabilisée. Le système de pompage et de raccordement assure un débit particulièrement régulier et stable. Afin de réaliser la mesure de chronoélectrogravimétrie, *via* la microbalance à quartz électrochimique, les appareils suivants ont été utilisés pour mesurer et enregistrer les signaux décrivant les variations du courant et de la fréquence microbalance permettant d'estimer les variations de masse : un fréquencesmètre (Fluke, compteur universel PM6685), un multimètre (Keithley 2000), un potentiostat fabriqué au laboratoire et un ordinateur équipé du logiciel développé au laboratoire, FRQM. Celui-ci permet de piloter les différents appareils et d'enregistrer les courbes expérimentales.

III.2.4 Montage expérimental de la méthode d'E-QCM-E

III.2.4.1 Pré-entartrage de l'électrode d'un QCM par voie électrochimique

Pour la méthode d'E-QCM-E, l'électrode d'or d'une microbalance à quartz a été pré-entartrée par voie électrochimique, en utilisant le montage expérimental de la QCM électrochimique (figure III-5). Les conditions de dépôt sont les suivantes : solution de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ avec $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, une température de 35°C , un débit de circulation de 300 mL min^{-1} et un potentiel imposé de $-1,0 \text{ V/ECS}$. Lorsque la surface de l'électrode est couverte par une couche de tartre électrochimique suffisante (la courbe chronoélectrogravimétrie commence à se stabiliser), la polarisation et la circulation de la solution sont arrêtées.

III.2.4.2 Montage de la QCM entartrée par voie électrochimique dans une veine de fluide (eau étudiée)

La QCM pré-entartrée est ensuite retirée de la cellule à jet immergé et installée dans une autre cellule (figure III-6) représentative d'une veine de fluide (eau étudiée) avec un écoulement laminaire. Ce montage simule les tuyauteries d'un circuit de refroidissement dans lesquelles les fluides s'écoulent parallèlement à la surface des parois.

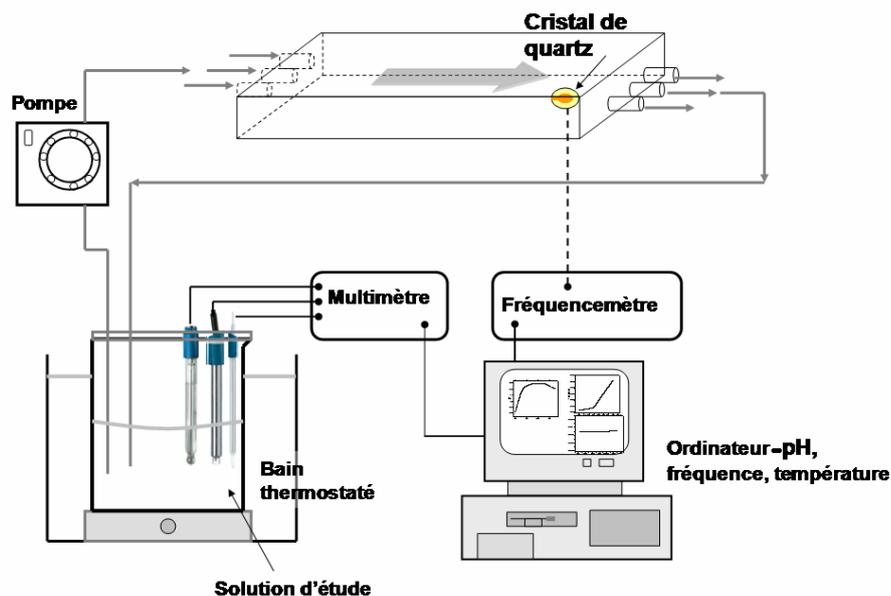


Figure III-6. Montage expérimental de l'essai E-QCM-E.

III.2.4.3 Mesures E-QCM-E

Afin de préparer les solutions pour l'étude avec l'E-QCM-E, une méthode de préparation similaire à celle utilisée pour la QCM électrochimique a été utilisée. Les solutions de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ saturées de dioxyde de carbone ont été agitées et préchauffées pour atteindre les valeurs de pH et de température voulues. Le même béccher en téflon utilisé pour

l'essai PCR a été employé ici, ce qui permet de fixer les électrodes de pH, de température. Ces sondes sont connectées, via un pHmètre et un conductimètre, à un multimètre, lui-même piloté par un ordinateur qui enregistre ces paramètres au cours du temps.

Pendant l'essai d'E-QCM-E, le bécher a été placé dans un bain thermostaté. Le dégazage de la solution a été bloqué en obturant l'ouverture du couvercle du bécher. Un système de pompage analogue à celui mis en œuvre pour le dispositif électrochimique a été utilisé. L'ensemble est piloté *via* un logiciel de suivi et de traitement des données.

III.3 Caractérisations par Diffraction de Rayons X (DRX)

III.3.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sous forme de poudres (par exemple, poudres de substances humiques ou de kaolinite), ont été déposés sur un support en inox pour la mesure de DRX. Les couches fines de carbonate de calcium déposées sur la QCM, soit par voie électrochimique (méthode de QCM électrochimique Chapitre IV.3), soit par entartrage naturel (méthode d'E-QCM-E Chapitre IV.4) peuvent être analysées directement par DRX, sans préparation spéciale.

III.3.2 Réglage de la mesure DRX

Les mesures de DRX sur les échantillons de cette étude ont été effectuées sur un appareil Panalytical (Empyrean Diffractometer Panalytical), équipé d'un détecteur Pixcel 1D, d'une anode de cuivre comme source de rayons ($1,54\text{\AA}/K\alpha$), avec une tension de 45 kV et avec une température de fonctionnement de 20°C. Pour les échantillons sous forme de poudres, la durée totale d'acquisition par échantillon était de 31 min, l'angle de diffraction 2θ étant compris entre 15° et 90°, avec une résolution de 0,0131°. Les paramètres de mesure étaient les mêmes pour les échantillons de carbonate de calcium déposé sur la QCM, mis à part le fait qu'une durée d'acquisition beaucoup plus longue de 19 heures 30 min par échantillon était nécessaire, en raison de la faible quantité de matière disponible (dans l'ordre de mg).

III.3.3 Méthode d'analyse

La mesure DRX permet de qualifier et de quantifier les différentes formes cristallines du carbonate

de calcium. Les pics de diffraction sont associés aux plans atomiques de l'échantillon et les indices de Miller estimés sont utilisés pour identifier les différentes formes cristallines présentes dans l'échantillon de carbonate de calcium. Trois formes cristallines, calcite, vaterite et aragonite, ont été identifiées (Kralj 1990, Kontoyannis & Vagenas 2000, Tlili 2002). Les intensités des pics de diffraction à 104 ($2\theta=29,5^\circ$), 221($2\theta=46^\circ$) et 110 ($2\theta=25^\circ$) ont été prises pour quantifier respectivement la calcite, l'aragonite et la vaterite. La quantification pour un échantillon donné peut être réalisée par comparaison avec des échantillons étalon de compositions déterminées. Les diagrammes DRX étalon ont été obtenus (Kontoyannis & Vagenas 2000) par des mesures sur des mélanges calcite-vaterite et calcite-aragonite avec différentes fractions molaires (de 0 à 100 %). Elles sont notées X_C , X_A et X_V respectivement pour la calcite, l'aragonite et la vaterite. Pour le mélange calcite-aragonite, l'équation d'étalonnage a été obtenue par la régression linéaire par rapport aux données expérimentales :

$$\frac{I_C^{104}}{I_A^{221}} = \frac{3,157 \times X_C}{X_A} \quad (\text{III-1})$$

où I est l'intensité des pics. Une équation similaire peut être obtenue pour le mélange calcite-vaterite:

$$\frac{I_C^{104}}{I_V^{110}} = \frac{7,691 \times X_C}{X_V} \quad (\text{III-2})$$

En supposant que $X_C+X_A+X_V=1$, les fractions molaires dans un échantillon peuvent être déterminées à partir des relations suivantes :

$$\begin{aligned} X_A &= \frac{3,157 \times I_A^{221}}{I_C^{104} + 3,157 \times I_A^{221} + 7,691 \times I_V^{110}} \\ X_C &= \frac{I_C^{104} \times X_A}{3,157 \times I_A^{221}} \\ X_V &= 1 - X_A - X_C \end{aligned} \quad (\text{III-3})$$

La présence d'impuretés n'affecte pas la validité de ces équations, à condition qu'il n'y ait pas de réaction chimique entre l'impureté et le carbonate de calcium ou de chevauchement entre les pics de diffraction utilisés dans les équations III-3 et ceux de cette même impureté. Ces équations peuvent donc être utilisées pour analyser des échantillons obtenus avec les solutions en présence de substances humiques ou de kaolinite.

III.4 Mesure de spectroscopie Infrarouge

III.4.1 Préparation d'échantillon pour la spectroscopie IR

Une faible quantité d'échantillon (de l'ordre de microgramme) est demandée pour la mesure de spectroscopie IR. La spectroscopie IR s'avère être donc une bonne méthode pour l'analyse des fines couches de tartre formées sur la QCM, car elles ne représentent que des faibles valeurs en masse (de l'ordre du microgramme). La préparation d'échantillon a été réalisée en frottant doucement du bromure de césium KBr (10mg) sur la surface du QCM, à l'endroit du prélèvement du dépôt. Ensuite, ce mélange de carbonate de calcium et de bromure de césium a été comprimé par une presse hydraulique pour fabriquer un échantillon de micropastillage (diamètre de 3mm). Cette pastille peut être alors posée dans le porte échantillon afin d'effectuer la mesure par spectroscopie IR.

III.4.2 Réglage de mesure IR

Les mesures de spectroscopie IR ont été réalisées à l'ENSAM, Paris, sur un appareil FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum BX FT-IR system). Le domaine de mesure est de $4000-200\text{ cm}^{-1}$.

III.5 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

III.5.1 Préparation de l'échantillon pour le Microscope Electronique à Balayage

Afin d'obtenir une meilleure qualité d'image avec le MEB, il est nécessaire de métalliser la surface de l'échantillon par une fine couche d'or pour la rendre conductrice. La métallisation des échantillons a été réalisée avec un évaporateur d'or à plasma sous pulvérisation cathodique. Une couche conductrice d'or de 8 nm a été déposée sur les échantillons.

III.5.2 Réglage du MEB

Le MEB (Ultra55-SEM-Feg, Zeiss), utilisé lors de ce travail, est équipé d'un canon à émission de champ à cathode chaude générant un faisceau fin (1 nm). Les mesures ont été réalisées avec une tension de 2,5-5,0 kV et avec un grandissement compris entre 500 et 2000.

Références

1. Kontoyannis, C, G.; Vagenas, N, V. *Analyst*, **2000**, 125, 251–255.
2. Gauthier, G.; Chao, Y.; Horner, O.; Alos-Ramos, O.; Hui, F.; Lédion, J.; Perrot, H. *Desalination*, **2012**, 299, 98-95.
3. Klimenko, E, A.; Samsoni-Todorova, E, A.; Savchina, L, A.; Lavrenchuk, I, N.; Zasyadko, T, N. *Journal of Water Chemistry and Technology*, **2012**, 34(3), 154-161.
4. Kralj. D.; Brečević, L. *J. Cryst. Growth* **1990**, 104, 793-800.
5. Tlili, M. *Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium, application à l'entartrage*. Thèse de Doctorat, université de Paris VI, **2002**.

IV. Résultats et discussions

IV.1 Couplage PCR-SAXS

IV.1.1 Analyse des données SAXS

La formation de carbonate de calcium, pour des sursaturations modérées, peut être étudiée par la méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR), grâce à un dégazage progressif du CO₂ dissous en solution. Cette méthode a été couplée avec des mesures de Diffusion des rayons X aux Petits Angles (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) afin d'étudier l'évolution de solutions aqueuses de Ca(HCO₃)₂ lors des étapes dites de « pré-précipitation » et de « post-précipitation ».

IV.1.1.1 Traitement des données

(i) Calibration pour l'intensité de diffusion absolue

Les figures SAXS à deux dimensions ont été égalisées 'azimutalement' pour donner un profil à une dimension de l'intensité de diffusion $I(q)$ en fonction du vecteur q . Celui-ci est défini par la relation suivante:

$$q = 4\pi \sin(\theta / 2) / \chi \quad (\text{IV-1})$$

où θ est l'angle de diffusion et χ la longueur d'onde du rayons X incident. Une valeur de 1.033\AA^{-1} a été retenue ici. Avant d'interpréter les courbes en fonction du temps, il est nécessaire de réaliser un étalonnage de l'intensité expérimentale, donnée en unité arbitraires, pour obtenir une intensité absolue associée aux échantillons. Celle-ci est obtenue par la mise à l'échelle des valeurs expérimentales, grâce à la connaissance de la valeur absolue de la diffusion dans l'eau pure. Dans ce cas, elle dernière peut être estimée à partir des propriétés fondamentales de l'eau ultra pure, une intensité absolue $I_{\text{Absolue}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,0162 \text{ cm}^{-1}$ a été retenue. Par conséquent, avant chacun de nos tests, il est nécessaire de réaliser une mesure SAXS avec un capillaire vide pour déterminer $I(q)_{\text{Exp}}^{\text{cap}}$ et, ensuite, une autre mesure avec de l'eau Milli.Q dans le même capillaire pour estimer $I(q)_{\text{Exp}}^{\text{H}_2\text{O}+\text{cap}}$. L'intensité expérimentale correspond à l'eau Milli.Q, $I_{\text{Exp}}^{\text{H}_2\text{O}}$ peut alors être calculée en soustrayant l'intensité associée au capillaire vide $I_{\text{Exp}}^{\text{cap}}$ de l'intensité de l'eau Milli.Q avec le capillaire $I_{\text{Exp}}^{\text{H}_2\text{O}+\text{cap}}$ selon:

$$I(q)_{\text{Exp}}^{\text{H}_2\text{O}} = I(q)_{\text{Exp}}^{\text{H}_2\text{O}+\text{cap}} - I(q)_{\text{Exp}}^{\text{cap}} \quad (\text{IV-2})$$

Ainsi un facteur correctif entre l'intensité absolue de l'eau, $I(q)_{\text{Absolue}}^{\text{H}_2\text{O}}$, et l'intensité expérimentale

de l'eau $I_{Exp}^{H_2O}$, se calcule selon l'équation suivante :

$$Facteur = \frac{I(q)_{Absolue}^{H_2O}}{I(q)_{Exp}^{H_2O}} \quad (IV-3)$$

Pour la suite de notre étude, toutes les valeurs expérimentales d'intensité de diffusion mesurées ont été corrigées grâce à ce facteur pour obtenir des valeurs absolues.

(ii) Soustraction de l'intensité d'eau

Afin d'obtenir l'intensité de diffusion des particules de $CaCO_3$ qui se trouvent dans la solution, la valeur $I_{Exp}^{H_2O+cap}$ doit être soustraite à l'intensité mesurée qui correspond à la somme des intensités de diffusion des particules, de l'eau et du capillaire.

IV.1.1.2 Ajustement des courbes $I(q)$ en fonction de q

(i) Modèle

Dans la suite de l'analyse des données, les particules de $CaCO_3$ sont supposées avoir une forme sphérique. L'amplitude de l'intensité de diffusion $A(q)$ est proportionnelle à la différence entre la densité de diffusion du solvant et du soluté $\Delta\rho$. L'intensité de diffusion $I(q)$ est proportionnelle à $\Delta\rho^2$ (équations IV-4 et 5). (Bolze 2002)

$$A(q) = 4\pi \int_0^r \Delta\rho \frac{\sin(qr_i)}{qr_i} r_i^2 dr_i \quad (IV-4)$$

$$I(q) = \sum \frac{N_i}{V} A_i^2(q) \quad (IV-5)$$

où r_i désigne le rayon de particules, i est l'indice qui désigne la fraction de particules de rayon r_i , avec une densité en nombre de particules de N_i/V . Si $\Delta\rho=0$, le faisceau de rayon X ne peut détecter aucune particule.

En combinant les équations IV- 4 et 5, $I(q)$ peut être calculé selon l'équation IV-6 :

$$I(q) = \sum \frac{N_i}{V} \Delta\rho^2 V_i^2 * [3 * \frac{\sin(qr_i) - qr_i \cos(qr_i)}{(qr_i)^3}]^2 \quad (IV-6)$$

où V_i représente le volume d'une particule.

Une distribution Log-normale des tailles de particules a été utilisée. Elle correspond à une distribution continue, dans laquelle le logarithme de la variable a une distribution normale. La densité de probabilité de log-normale est donnée par l'équation IV-7

$$f_R(r_i, \mu, \sigma) = \frac{1}{r\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln r_i - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{IV-7})$$

où f_R est la densité de probabilité du logarithme du rayon médian des particules r , μ et σ sont la moyenne et l'écart type du logarithme du variable r . L'équation IV-6 est combinée avec l'équation IV-7 pour obtenir les courbes $I(q)$ en fonction de q dans le processus de modélisation.

(ii) Paramètres initiaux pour le processus d'ajustement

L'ajustement a été réalisée grâce au logiciel SANS_Analysis fourni par l'Institut National des Normes et de Technologie. (Kline, 2006). Cinq paramètres sont concernés pour l'ajustement avec le logiciel SANS_Analysis: la fraction volumique Φ qui représente le rapport entre le volume des particules de CaCO_3 et le volume total de solution, la densité de diffusion de l'eau et du CaCO_3 , ρ_{eau} et ρ_{CaCO_3} , le rayon médiane r , l'écart type σ de $\text{Ln}(r)$, et le fond de diffusion b . Pour lancer le processus d'ajustement, les valeurs initiales de ces paramètres cités doivent être préalablement déterminées.

Rayon médian

Une première indication sur la distribution granulométrique des particules dans les solutions testées est donnée par un examen des courbes $I(q) \sim q$ de mesure SAXS. Pour illustrer ce point, des exemples de courbes $I(q) \sim q$ sont présentés dans la figure IV-1 :

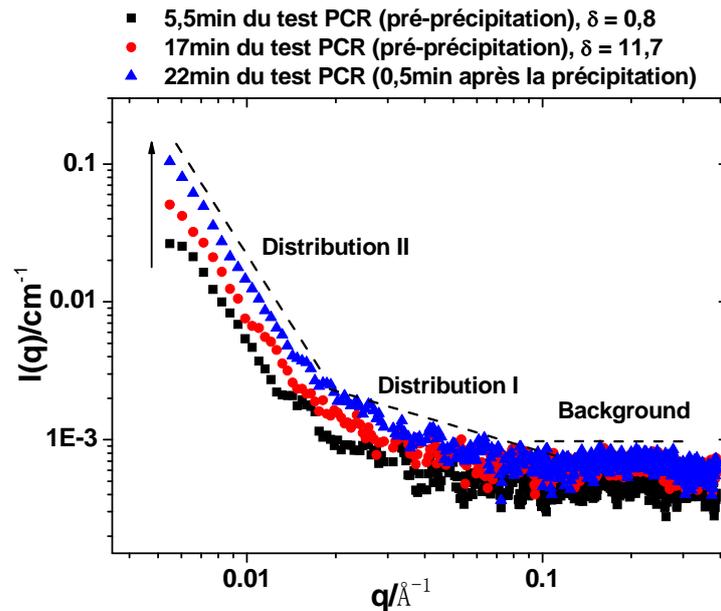


Figure IV-1. SAXS dispersion des courbes à 5,5 min, 17 min (avant la précipitation) et 22 min (0,5 min après la précipitation) lié à un essai PCR avec $[Ca^{2+}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$. Les lignes en pointillés indiquent les deux distributions de tailles.

La figure IV-1, indique clairement la présence de deux distributions de particules dans les solutions avant et après la précipitation car il y a deux pentes clairement définies pour chaque courbe $I(q) \sim q$. Plusieurs hypothèses concernant la nature de ces deux distributions peuvent être données. Nous allons d'abord analyser des données SAXS en supposant que ces deux distributions correspondent à des particules de $CaCO_3$:

La première distribution (Distribution I) est liée à des nanoparticules de petites tailles, qui correspondent très probablement à des clusters de carbonate de calcium de l'ordre de quelques nanomètres (rayon = 0,35 nm - 2 nm) selon les dernières études (Gebauer 2008, Pouget 2009, Raiteri & Gale 2010). Ces valeurs ont été fixées comme valeur initiale pour le rayon médian des particules lors de l'ajustement.

La seconde distribution (Distribution II) correspond à des nanoparticules plus grandes. Lors de la procédure d'ajustement des données expérimentales, le rayon de ces particules a été initialement fixé dans la gamme 4 nm - 10 nm. En effet, Donnet et al (Donnet 2005) ont observé des grains de $CaCO_3$ de cette taille dans des solutions filtrées de $Ca(HCO_3)_2$.

Les points initiaux pour les valeurs de rayon médian r et la fraction volumique Φ après la précipitation ont été déterminés par la méthode de l'Invariant de Porod (Bolze 2004, Liu 2010).

Grâce à cette méthode, les courbes de diffusion peuvent être analysées sans faire des hypothèses sur la forme des particules ni sur le modèle de distribution. L'invariant de Porod Q , correspond à l'intégrale de l'intensité de diffusion pour un ensemble de particules dans l'échantillon mesuré, et est donnée par l'équation suivante:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq = \frac{N}{V} 2\pi^2 \Delta\rho^2 V_i. \quad (\text{IV-8})$$

où N/V est la densité du nombre de particules. La fraction volumique Φ est lié à Q par:

$$Q = 2\pi^2 \Delta\rho^2 \Phi(1 - \Phi) \approx 2\pi^2 \Delta\rho^2 \Phi \quad (\Phi \ll 1) \quad (\text{IV-9})$$

Étant donné que la contribution de la diffusion des clusters de CaCO_3 (Distribution I) à Q est très faible comparée aux nanoparticules de CaCO_3 plus grandes (distribution II), elle peut être négligée (Liu 2010). Ainsi, l'invariant Q a été considéré comme étant uniquement proportionnel à la fraction volumique des particules de la distribution II. Ainsi, la valeur initial de Φ_2 peut être estimée pour la procédure de modélisation.

Pour l'estimation de r après la précipitation massive, Porod a montré que, pour un système idéal de deux phases avec des interfaces nettes entre les deux phases de diffusion, l'intensité relative aux particules en trois dimensions diminue selon une vitesse proportionnelle à q^{-4} . La constante de Porod P est alors définie avec les équations suivantes (Glatter & Kratky 1982).

$$P = \lim_{q \rightarrow \infty} [I(q) - b]q^4 \quad (\text{IV-10})$$

$$P = \frac{N}{V} 2\pi\Delta\rho^2 S \quad (\text{IV-11})$$

où b est le fond de diffusion. Avec les équations IV-8 et 11, la surface spécifique des particules S/V_i peut être déterminée en calculant le rapport entre la constante de Porod et l'invariant Q . Si l'on suppose que toutes les particules sont sphériques, nous pouvons facilement déduire le rayon moyen des particules selon l'équation suivante:

$$r = 3Q / \pi P \quad (\text{IV-12})$$

Densité de diffusion

La densité de diffusion ρ est définie comme le rapport entre la somme de longueurs de diffusion cohérente b_i des atomes, divisée par le volume occupé par les atomes du composé (Glatter & Kratky, 1982).

$$\rho = \frac{\sum b_i}{V} = \frac{[cm]}{[cm^3]} = [cm^{-2}] \quad (IV-13)$$

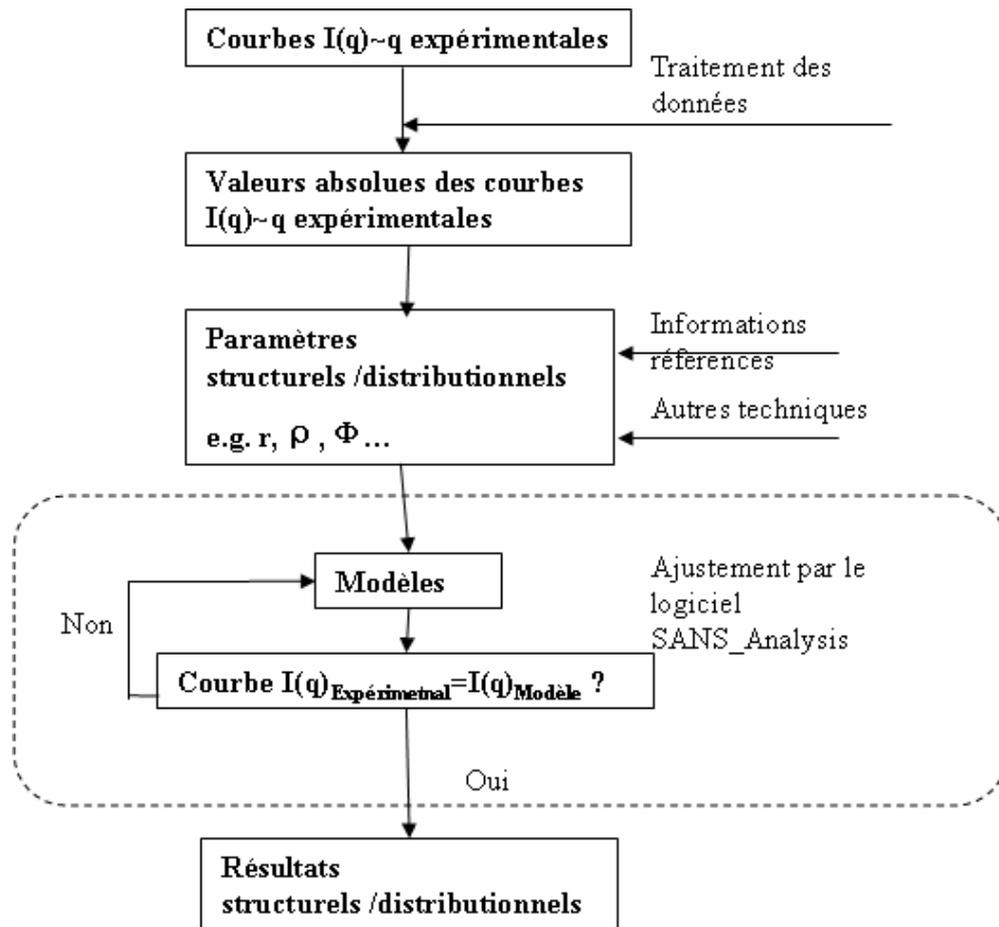
$$V = \frac{M}{D} \quad (IV-14)$$

où M est la masse molaire de la molécule et D la masse volumique du composé. La valeur de la longueur de diffusion des électrons pour une diffusion de rayon X est de $0,28 \times 10^{-12}$ cm et les longueurs de diffusion des atomes sont des multiples de cette valeur. La densité de diffusion de l'eau peut être obtenue selon l'équation VI-15 :

$$\rho_{eau} = \frac{6 \cdot 10^{23}}{\left(\frac{18}{1}\right)} (2 + 8) 0.28 \times 10^{-12} = 9.33 \times 10^{10} cm^{-2} \quad (IV-15)$$

Pour le calcul de la densité de diffusion des particules de $CaCO_3$, ρ_{CaCO_3} , la masse volumique des particules de carbonate de calcium doit être déterminée. Aux tous premiers instants de la précipitation, les particules de carbonate de calcium sont souvent sous forme de carbonate de calcium amorphe (Donnet 2005 et 2010, Pontoni, Bolze 2003, Wolf 2008). Comme proposé par Raiteri et Gale (Raiteri & Gale, 2010), les clusters observées par Gebauer et Pouget ((Gebauer 2008, Pouget 2009) à l'étape de pré-précipitation peuvent aussi être considérées comme étant sous une forme amorphe. Par conséquent, dans notre expérience, les deux distributions de particules avant et après la précipitation sont considérées comme étant du carbonate de calcium amorphe. La masse volumique du carbonate de calcium amorphe est déterminée comme étant égale à $1,48 \text{ g cm}^{-3}$, (Pouget 2009) et sa densité de diffusion vaut alors $\rho_{CaCO_3} = 12,685 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Avec ces valeurs initiales pour les paramètres de modélisation, une simulation des courbes $I(q)$ - q peut être effectuée par rapport aux courbes expérimentales. Une illustration générale sur le processus d'ajustement par le logiciel SANS_Analysis est présentée par la figure IV-2.

Figure IV-2. Processus de l'ajustement des courbes $I(q) \sim q$ mesurées par la méthode SAXS

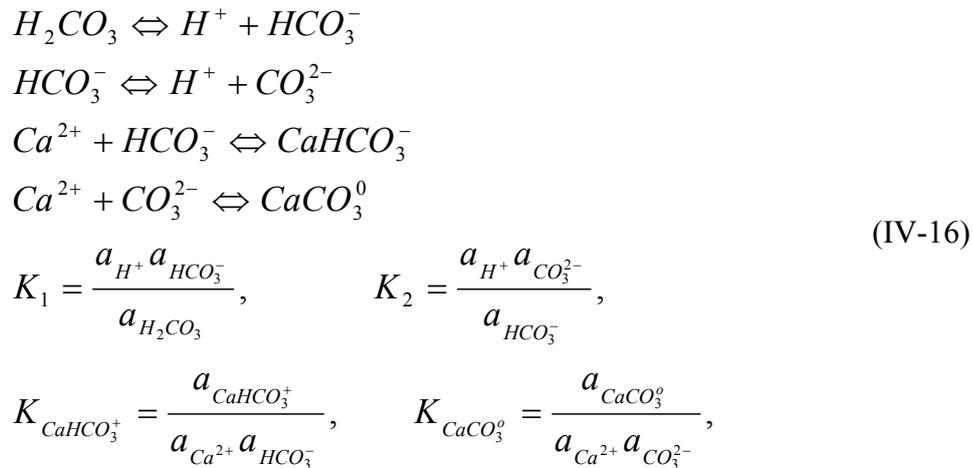
IV.1.2 Modélisation des courbes pH-Résistivité (méthode PCR)

IV.1.2.1 Calcul de la concentration des différents ions avant précipitation

(i) Approche basique avec un électrolyte 1 : 1 et sans tenir compte de la force ionique

L'objectif de cette modélisation des courbes pH-Résistivité est de comprendre l'évolution des concentrations des ions dans la solution pendant l'essai PCR et de comparer avec les mesures SAXS qui permettent d'estimer la fraction volumique de particules. En particulier, la concentration des ions Ca^{2+} libres peut donner une information indirecte de la quantité d'ions calcium liés, qui est représentative de la quantité de nanoparticules dans la solution. La modélisation a été effectuée en supposant que la solution d'essai était à l'équilibre thermodynamique avant la précipitation. En effet, lors d'un essai PCR, la solution de test évolue très lentement avant la précipitation, donc elle est supposée correspondre à une succession d'états d'équilibre. Les constantes d'équilibre sont cohérentes avec un modèle d'équilibre qui comprend les paires d'ions de CaHCO_3^- et CaCO_3^0 . Les

constantes d'équilibres en solution sont données par les équations suivantes :



L'évolution de ces constantes en fonction de la température est donnée par les relations suivantes (Plummer & Busenberg 1982, Brečević & Nielsen 1989) :

$$\begin{aligned}
 \log K_1 &= -356,3094 - 0,06091964T + 21834,37/T + 126,8339 \log T - 1684915/T^2 \\
 \log K_2 &= -107,8871 - 0,03252849T + 5151,79/T + 38,92561 \log T - 563713,9/T^2 \\
 \log K_{CaHCO_3^-} &= 1209,120 + 0,31294T - 34765,05/T - 478,782 \log T \\
 \log K_{CaCO_3^0} &= -1228,732 - 0,299444T + 35512,75/T + 485,818 \log T
 \end{aligned}
 \tag{IV-17}$$

Les valeurs de ces constantes à la température de 30°C pour les tests sont rassemblées dans le tableau 1:

$pK_{eau} = 13,83$ (Harned & Robison 1940)	$K_{eau} = 1,48 * 10^{-14}$
$pK_1 = 6,33$	$K_1 = 4,68 * 10^{-7}$
$pK_2 = 10,29$	$K_2 = 5,13 * 10^{-11}$
$pK_{CaHCO_3^-} = -1,14$	$K_{CaHCO_3^-} = 13,66$
$pK_{CaCO_3^0} = -3,27$	$K_{CaCO_3^0} = 1862,09$

Tableau IV-1. Constantes d'équilibre calculées pour une température = 30°C

Avec les valeurs de pH mesurées, le calcul des concentrations des différents ions a été effectué à partir de l'équilibre calco-carbonique, de l'équation d'électroneutralité et la conservation de l'élément calcium en solution.

$$[Ca^{2+}]_{Total} = [Ca^{2+}]_{free} (1 + K_{CaCO_3} [CO_3^{2-}] + K_{CaHCO_3^+} [CO_3^{2-}] [H^+] / K_2) \quad (IV-18)$$

$$2[Ca^{2+}]_{free} + [H^+] + [CaHCO_3^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (IV-19)$$

$$\Rightarrow 2[Ca^{2+}]_{free} + [H^+] + K_{CaHCO_3^+} [Ca^{2+}]_{free} [CO_3^{2-}] [H^+] / K_2 = [CO_3^{2-}] (2 + \frac{[H^+]}{K_2}) + [OH^-]$$

Selon les équations IV-18 et 19, la valeur de $[Ca^{2+}]_{libre}$ peut être calculée:

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} [Ca^{2+}]_{libre} = \frac{[CO_3^{2-}] (2 + [H^+] / K_2) + [OH^-] - [H^+] - [Ca^{2+}]_{Total}}{1 - K_{CaCO_3^0} [CO_3^{2-}]} \\ [CO_3^{2-}] = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \\ a = (2 + [H^+] / K_2) (K_{CaCO_3^0} + K_{CaHCO_3^+} [H^+] / K_2) \\ b = 2 + [H^+] / K_2 + [Ca^{2+}]_{Total} K_{CaCO_3^0} \\ + (K_{CaCO_3^0} + K_{CaHCO_3^+} [H^+] / K_2) ([OH^-] - [H^+] - [Ca^{2+}]_{Total}) \\ c = [OH^-] - [H^+] - 2[Ca^{2+}]_{Total} \end{array} \right. \quad (IV-20)$$

où $[H^+]$ peut être déterminé par la valeur du pH mesurée et $[Ca^{2+}]_{Total}$ est connue par la préparation des solutions. La conductivité/résistivité de solution peut être déduite, connaissant les concentrations de tous les ions en solution. La conductivité électrique d'une solution aqueuse peut être calculée à partir de l'équation IV-21:

$$conductivité = \sum \lambda_i C_i \quad (IV-21)$$

La résistivité peut être calculée par :

$$résistivité = 1 / conductivité \quad (IV-22)$$

où λ_i est la conductivité molaire ionique et C_i est la concentration molaire d'ions i . Nous supposons que la solution d'essai est suffisamment diluée pour que les valeurs de conductivité molaire ionique prennent leurs valeurs idéales λ_i^0 . Celles-ci sont rassemblées dans le tableau IV-2 (Lide 2008) :

ions	$1/2 \text{CO}_3^{2-}$	HCO_3^-	OH^-	H^+	$1/2 \text{Ca}^{2+}$
λ_i^0 ($\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	69,3	44,5	198	349,65	59,47

Tableau IV-2. Valeurs idéales des conductivités molaires d'ions en solution aqueuse à 25 ° C

La conductivité molaire de CaHCO_3^+ est considérée comme étant similaire à celle de HCO_3^- , en raison de leur similarité (Jacobson & Langmuir 1974).

$$\lambda_{\text{CaHCO}_3^+}^0 = \lambda_{\text{HCO}_3^-}^0 = 44,5 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \quad (\text{IV-23})$$

Étant donné que ces valeurs de conductivité molaires sont tabulées pour une température de 25°C, les valeurs expérimentales de conductivité/résistivité mesurées à 30°C doivent être ramenées à une température de 25°C. Pour effectuer cette modification, des mesures de résistivité /conductivité ont été réalisées à différentes températures pour des solutions tampons, dont on connaît les valeurs de conductivité/résistivité à ces mêmes températures. Un coefficient peut alors être estimé pour les valeurs de conductivité/résistivité et servira à corriger les valeurs expérimentales de 30°C à 25°C. La modélisation des courbes de Résistivité-pH peut alors être effectuée avec les équations IV-20, 21 et 22 et les valeurs de conductivité molaire données par le tableau 2, le résultat est montré dans la figure IV-3.

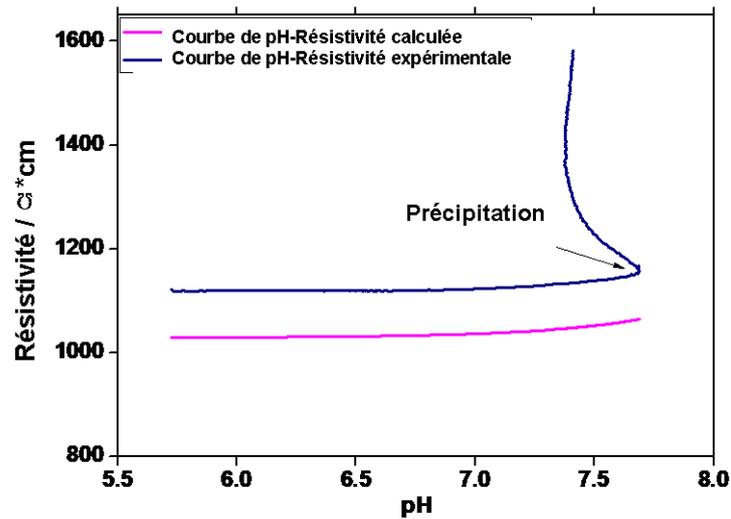


Figure IV-3. Courbes pH-Résistivité. En rouge : courbe théorique avant la précipitation, calculée avec les valeurs de conductivité molaire idéales ; en bleu : courbe expérimentale ramenées à 25°. $[Ca^{2+}] = 200 \text{ mgL}^{-1}$, température = 30°C, vitesse d'agitation = 850 min^{-1} .

Comme le montre la figure IV-3, bien que la résistivité calculée montre un écart de 9% avec la valeur expérimentale, les deux courbes de pH-Résistivité présentent des évolutions similaires. La différence en valeur absolue pourrait être due à l'effet de la non-idéalité de la solution, qui résulterait d'interactions ioniques, au sein d'une solution insuffisamment diluée. (Jacobson & Langmuir 1974, Wright 2007). Pour améliorer le calcul, un modèle plus perfectionné est discuté par la suite.

(ii) Calcul de la conductivité / résistivité en tenant compte de la force ionique et l'effet d'un électrolyte non-symétrique

L'équation Debye-Hückel-Onsager a été adaptée (Bockris & Reddy 1998) pour calculer la conductivité d'un électrolyte symétrique de 1:1 à une concentration définie, en tenant compte des interactions ioniques associées à la force de retard électrophorétique et la force de retard de relaxation.

$$\Lambda = \Lambda^0 - [a + b\Lambda^0]\sqrt{F} \quad (\text{IV-24})$$

$$a = \frac{ze_o F}{3\pi\eta} \left(\frac{8\pi z^2 e_o^2 N_A}{1000\epsilon kT} \right)^{1/2},$$

$$b = \frac{e_o^2 z^2}{6\epsilon kT} \left(\frac{8\pi z^2 e_o^2 N_A}{1000\epsilon kT} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{1 + 1/\sqrt{2}}$$
(IV-25)

où F est la force ionique de la solution, $\Lambda_o = \lambda_o^- + \lambda_o^+$ est la conductivité molaire de l'un de ses sels, η est la viscosité de l'eau et ϵ est la constant diélectrique de l'eau. Cependant, il faut noter que cette équation de Debye-Hückel-Onsager est appropriée pour un électrolyte symétrique. Notre solution de test de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ est une solution typique d'un électrolyte 1:2. Pour cela, une équation développée par Jacobson et Langmuir (Jacobson & Langmuir 1974) pour ce type de solution aqueuse comme $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a été utilisé ici pour notre calcul (équation IV-26).

$$\Lambda = \Lambda^o - \left[\frac{2.801 \times 10^6 |z_+ z_-| q \Lambda^o}{(\epsilon T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{41.25 (|z_+| + |z_-|)}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \right] \frac{\sqrt{F}}{(1 + Kd)}$$
(IV-26)

Avec d= Valeur moyenne de la distance minimale entre deux ions

$$K = 50.29 \times 10^8 (\epsilon T)^{-1/2} \sqrt{F}$$

$$q = |z_+ z_-| / ((|z_+| + |z_-|)(|z_+| t_+^o + |z_-| t_-^o))$$

$$t_+^o = \lambda_+^o / (\lambda_+^o + \lambda_-^o)$$

$$t_-^o = \lambda_-^o / (\lambda_+^o + \lambda_-^o)$$

$$T = \text{température} (^{\circ}\text{K})$$

$$z = \text{ch arg } e \quad \text{d'ion}$$

Pour une solution de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ totalement dissocié à la température de 25°C, l'équation IV-26 peut être réduite à:

$$\Lambda = 104.0 - (136.28\sqrt{F}) / (1.0 + 1.728\sqrt{F})$$
(IV-27)

Puis, comme précédemment la valeur de conductivité, k , peut être estimée en multipliant la concentration des ions calcium (obtenue par l'équation IV-20), et la conductivité molaire Λ des ions libre dans la solution de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

$$\text{conductivité} = \Lambda[\text{Ca}^{2+}]_{\text{free}} \quad (\text{IV-28})$$

La résistivité de solution peut alors être calculée comme l'inverse de la conductivité. Le résultat ainsi obtenu a donné un meilleur accord (écart <1%) entre les courbes pH-Résistivité simulées et les courbes expérimentales comme montré figure IV-4.

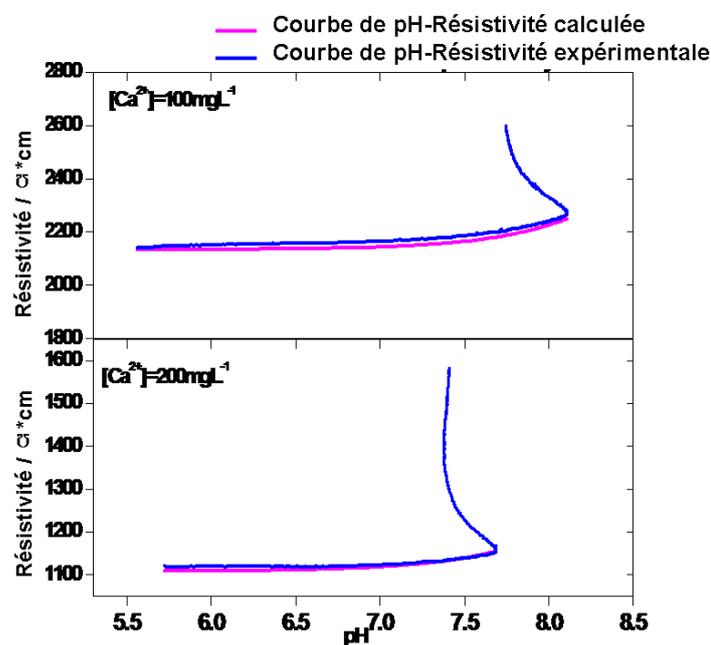


Figure IV-4. Courbes de pH-Résistivité, avant précipitation, estimées par l'équation de Debye-Hückel-Onsager modifiée par Jacobson et Langmuir (en bleu) et expérimentale, courbes ramenées à 25°C (en rouge). Essai PCR avec $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$ et $[\text{Ca}^{2+}] = 200 \text{ mgL}^{-1}$, température=30°C et vitesse d'agitation de 850 min^{-1}

Des calculs de résistivité des solutions de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, saturées en dioxyde de carbone, ont également été effectués à partir du logiciel PHREEQC (Parkhurst 2013). Ces résultats ont été comparés avec les valeurs de résistivité obtenues par notre méthode de calcul décrite ci-dessus pour les mêmes solutions : une différence de 5% pour la solution de $[\text{Ca}^{2+}] = 200 \text{ mgL}^{-1}$ et de 7% pour la solution de $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$ a été obtenue. Ces écarts restent raisonnables et confirment la justesse de notre approche.

IV.1.2.2 Estimation de la concentration des ions après précipitation

Après la précipitation, la simulation de la courbe pH-Résistivité est plus compliquée, parce que l'évolution de la solution étant très rapide, elle ne peut plus être considérée comme une succession d'états d'équilibre. Par conséquent, les concentrations des ions ne peuvent plus être estimées en utilisant les constantes d'équilibre en solution données par les équations IV-16. Il est donc difficile d'effectuer le calcul comme pour l'étape de pré-précipitation pour estimer les valeurs de résistivité à partir du pH.

Toutefois, il est possible de faire une estimation grossière, à partir des données expérimentales de pH et résistivité, de la quantité de $[Ca^{2+}]_{libre}$, et d'en déduire la quantité de $CaCO_3$ formé. Pour cette estimation, la solution d'essai a toujours été considérée comme une solution de $Ca(HCO_3)_2$ totalement dissociée après la précipitation, dans laquelle le $[Ca^{2+}]_{libre}$ diminue rapidement pour former du $CaCO_3$. Les équations IV-27 et 28 ont été utilisées pour obtenir la valeur de $[Ca^{2+}]_{libre}$ à partir des valeurs mesurées de résistivité / conductivité. La contribution de CO_3^{2-} à la valeur de force ionique n'a pas été pris en compte, vu que sa concentration est, aux valeurs de pH considérées, très faible vis-à-vis la concentration en ions Ca^{2+}_{libre} et HCO_3^- . La concentration de HCO_3^- a été estimée selon l'équation 29 :



Avec cette estimation de l'évolution de la concentration d'ions calcium libre, $[Ca^{2+}]_{libre}$, après précipitation, plus l'évolution de la concentration en ions calcium libre $[Ca^{2+}]_{libre}$ déterminée par la modélisation de courbe pH-Résistivité avant précipitation, une courbe complète de la fraction volumique de $CaCO_3$ peut être établie (figure IV-5). La fraction volumique est calculée comme le rapport du volume de $CaCO_3$ sur le volume total de solution (400mL). Ce sont ces courbes qui seront comparées au résultat SAXS qui permettent, eux aussi, d'estimer cette fraction volumique.

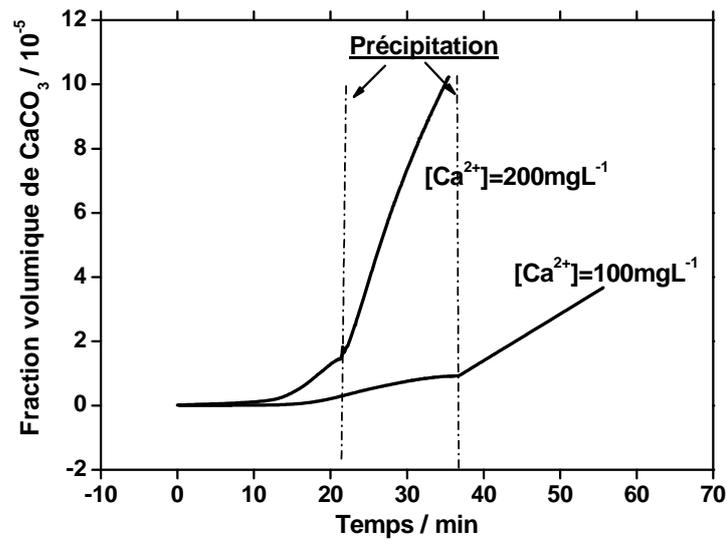


Figure IV-5. Evolution de la fraction volumique de CaCO₃ formé dans la solution déterminée à partir de la modélisation des courbes pH-Résistivité lors des tests PCR avec [Ca²⁺]=100mgL⁻¹ et [Ca²⁺]=200mgL⁻¹.

IV.1.3 Résultats et discussions

IV.1.3.1 Analyse des données SAXS et des données PCR

La figure IV-6(a) montre l'évolution du pH et de la résistivité au cours de deux essais PCR sur des solutions de Ca(HCO₃)₂ avec [Ca²⁺]=100mgL⁻¹ et [Ca²⁺]=200mg L⁻¹. Le maximum de la courbe de pH en fonction du temps correspond au seuil conventionnel de précipitation comme montré sur la figure IV-6 (a). Une courbe similaire a été obtenue par Pouget et al (Pouget 2009), pendant le dégazage de CO₂ d'une solution sursaturée de Ca(HCO₃)₂, une baisse significative du pH étant observée lorsque la précipitation a eu lieu. Ce point caractéristique de la précipitation est également indiqué par un changement brusque de la pente des courbes de résistivité en fonction du temps. Au cours de ces tests PCR, la solution a circulé en permanence, au moyen d'une pompe péristaltique, à travers un capillaire en quartz, où les mesures SAXS ont aussi été réalisées *in situ*. Un exemple de l'évolution de la courbe I(q)~q en fonction du temps liée à un test PCR avec [Ca²⁺]=100mg L⁻¹ est présenté figure IV-6(b). Il y a une légère augmentation de l'intensité de diffusion au début de l'expérience. Par la suite, la forte augmentation de l'intensité de diffusion correspond à la précipitation, comme indiqué par les courbes pH-Résistivité de PCR.

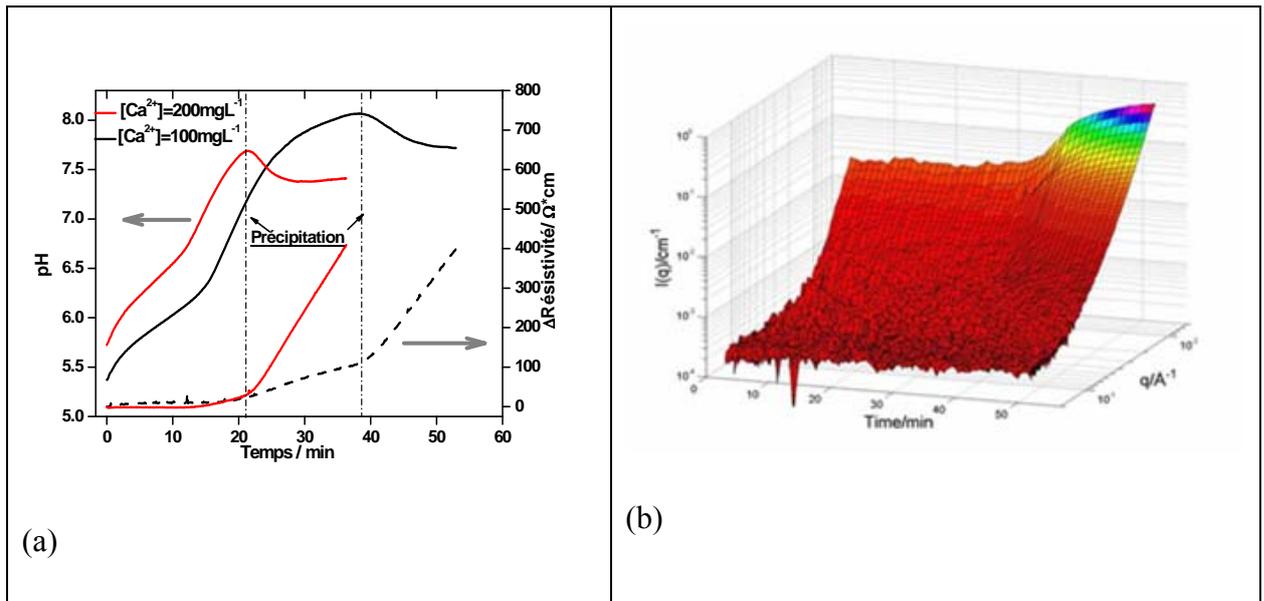


Figure IV-6. (a) le pH et la résistivité lors de tests PCR avec $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ et $[\text{Ca}^{2+}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ à 30°C . (b) Evolution de la courbe $I(q) \sim q$ en fonction du temps pour la mesure SAXS sur un test PCR avec $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$

La modélisation des courbes $I(q) \sim q$ a été réalisée selon la procédure définie dans le chapitre IV.1.1.2. Ainsi, l'évolution de la taille des deux distributions de particules (I et II), avant et après la précipitation, a pu être estimée. Ces résultats sont présentés figure IV-7 :

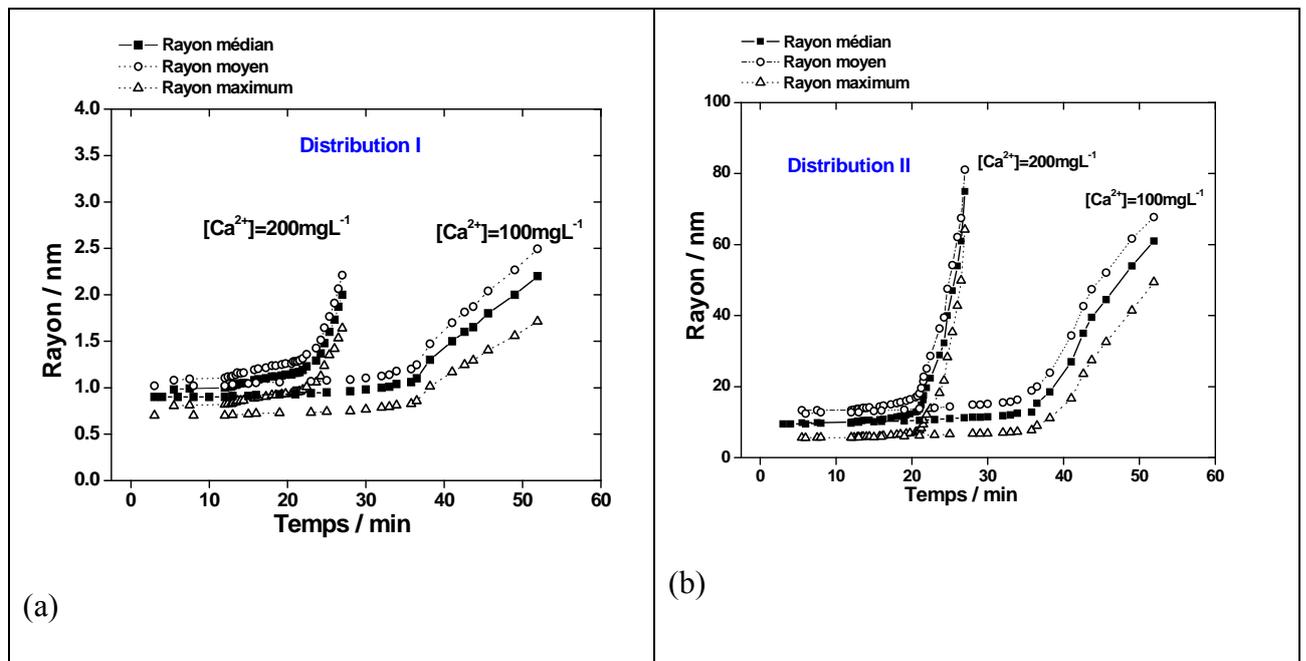


Figure IV-7. Evolution de la taille des particules de la distribution I (a) et de distribution II (b), obtenue par modélisation des données SAXS,

pour les essais PCR avec $[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ et $[Ca^{2+}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$. Valeurs calculées : rayon médianes (■), rayon moyennes (○) et rayon maximum de chaque distribution (+).

Avant la précipitation ($[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ou $[Ca^{2+}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$), la distribution I correspond aux particules ayant un rayon médian compris entre 0,8nm à 1nm ($\sigma = 0,45$ à 0,5) et la distribution II correspond à des particules ayant un rayon médian compris entre 9.5nm à 10 nm ($\sigma = 0,73$ à 0,76). Dans les deux cas, les tailles de ces particules augmentent légèrement jusqu'à la précipitation comme le montre la figure IV-7.

L'évolution de la densité correspondant au nombre de particules par unité de volume, est présentée figure 8. Au début du test, la densité de la distribution I est d'environ $0,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ($[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$) ou $2,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ($[Ca^{2+}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$). Pour la distribution II, la densité est d'environ $1,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ($[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$) ou $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ($[Ca^{2+}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$). La densité de la distribution I augmente progressivement à $3,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ($[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$) ou $4,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ($[Ca^{2+}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$) juste avant le point de précipitation. L'augmentation du nombre des nanoparticules de la distribution I est la principale contribution à l'augmentation de la fraction volumique totale des particules comme il est indiqué figure IV-8.

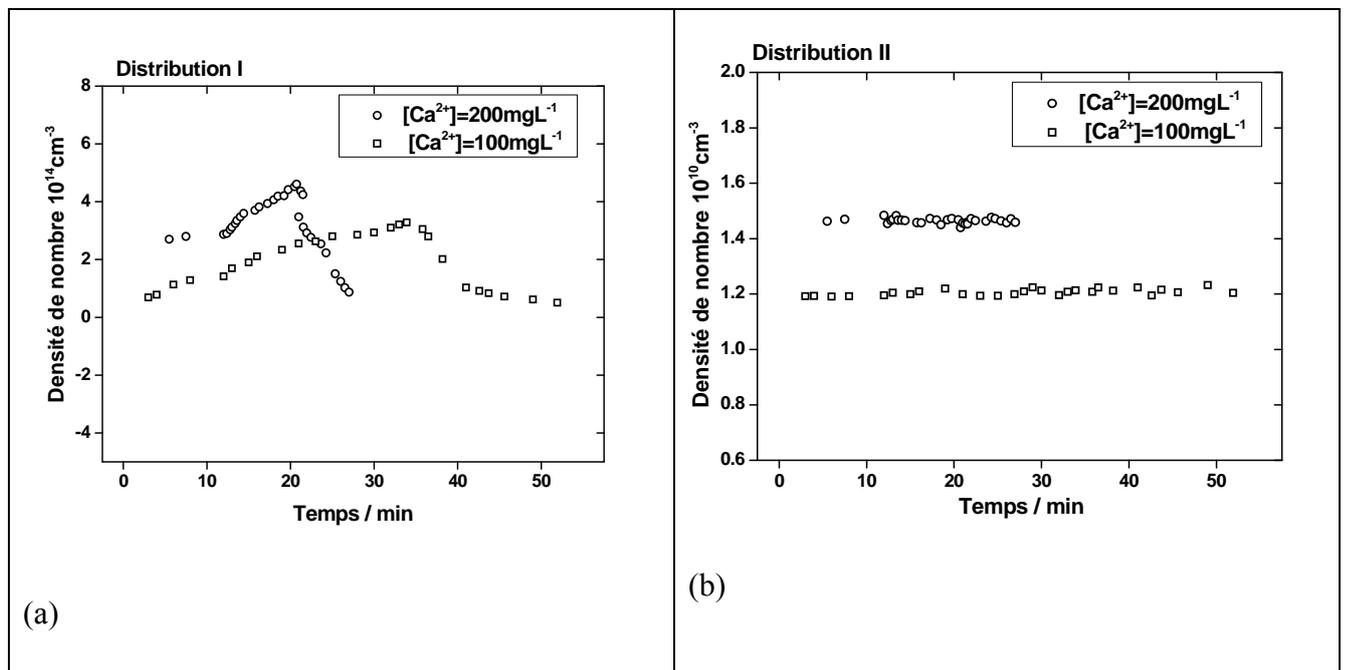
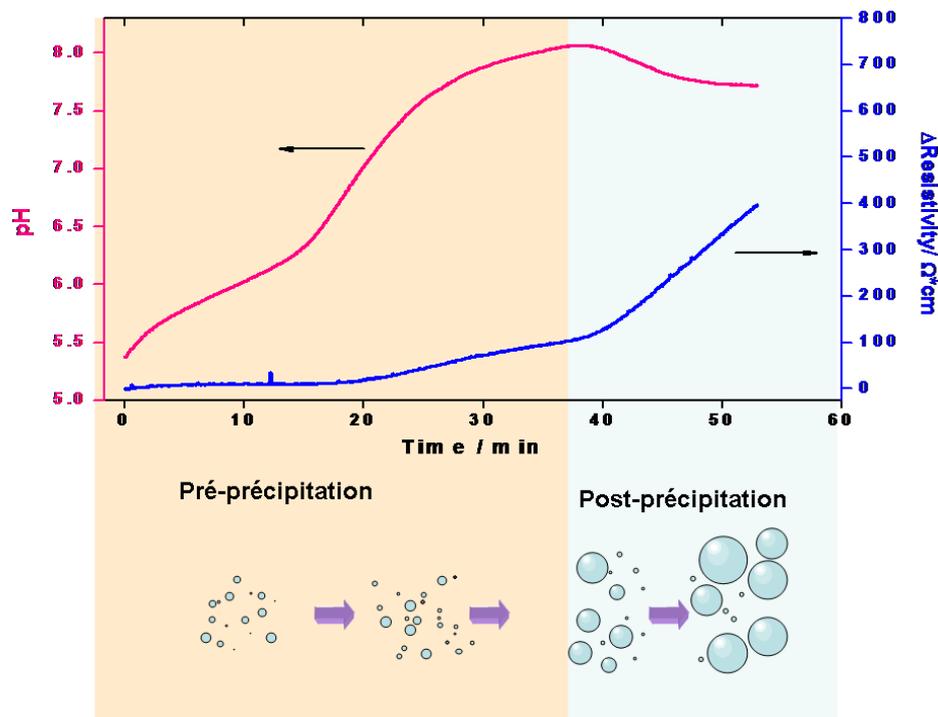


Figure IV-8. Evolution de la densité correspondant au nombre de particules par unité de volume de la distribution I (a) et de la distribution II (b), obtenue par la modélisation des données SAXS. Essais PCR avec $[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ et $[Ca^{2+}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$, température = 30°C avec la vitesse d'agitation = 850 min^{-1} .

Au point de précipitation, les particules de la distribution II subissent une forte augmentation de la taille (figure IV-7). Après précipitation, la densité correspondant au nombre de particules par unité de volume pour la distribution II reste quasiment constante, alors que la densité pour la distribution I diminue progressivement. Cela indique un mécanisme de croissance de type par addition des mono-unités actives (Bogush 1990, Liu 2010). En effet, les particules de distribution II correspondent à des centres de croissance qui grossissent en consommant des mono-unités actives présents en solution. Ceux-ci peuvent correspondre à des clusters de la distribution I. Alternativement, ces mono-unités actives peuvent aussi correspondre aux ions Ca^{2+} et HCO_3^- présents en solution. Par contraste, par rapport à l'étape de pré-précipitation, l'augmentation de la fraction volumique globale est principalement due à une forte augmentation de la taille des particules dans la distribution II. Une illustration de l'évolution des particules en solution est présentée dans la figure IV-9.



IV.1.3.2 Comparaison des résultats de SAXS et pH-Résistivité

Le point clef de cette étude repose sur la comparaison des résultats SAXS et les courbes pH-Résistivité. Une comparaison a été faite entre la fraction volumique obtenue par la modélisation des courbes $I(q) \sim q$ et par la modélisation des courbes

pH-Résistivité. La figure IV-10 montre que les résultats obtenus avec ces deux méthodes sont proches. Cela confirme nos hypothèses retenues pour l'ajustement de courbes SAXS, en particulier sur:

- le nombre de distributions de particules et les tailles associées.
- la nature physico-chimique (carbonate de calcium) considérée.

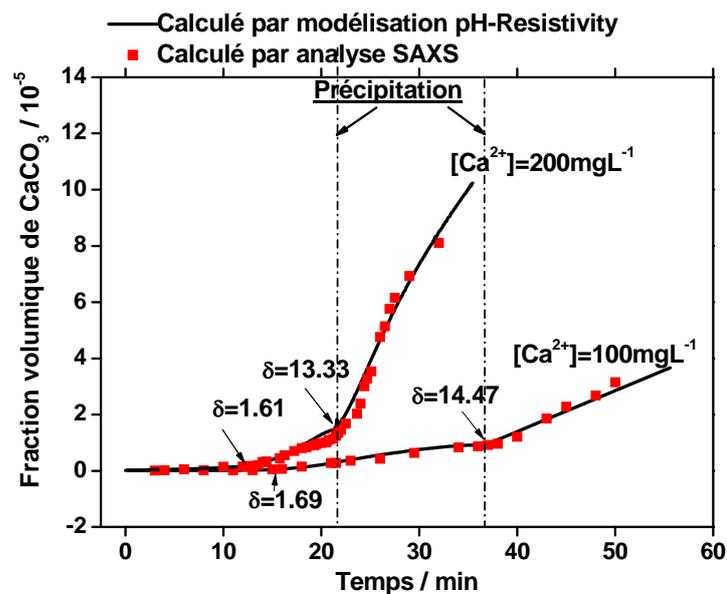


Figure IV-10. Comparaison entre les valeurs de fractions de volume total de CaCO₃ dans des solutions de test PCR de [Ca²⁺]=100mgL⁻¹ et [Ca²⁺]=200mgL⁻¹ obtenues par la modélisation des courbes pH-Résistivité et des courbes I(q)~q.

Une première phase de croissance faible du volume de CaCO₃ a été observée avant la précipitation. Cela correspond principalement à une évolution des clusters de pré-précipitation de la distribution I et à une croissance faible des germes de la distribution II. Une forte croissance du volume de CaCO₃ se manifeste au point de précipitation conventionnelle, due principalement à la croissance des particules de distribution II.

IV.1.4 Conclusions

En conclusion, les premières expériences par couplage de la méthode PCR et de mesures de SAXS ont été validées. Le montage PCR permet de créer, pour des sursaturations modérées, des suspensions de nanoparticules de CaCO₃. Le couplage entre les deux approches nous a permis d'observer de manière in situ et assez fine, les étapes de pré-précipitation et post-précipitation en

solution. Ce travail a fourni des preuves de l'existence des clusters de CaCO_3 de pré-précipitation dans la solution aqueuse de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ comme l'a montré Pouget et al en 2009, mais avec un protocole expérimental différent pour obtenir ces particules. Plus important encore, les informations quantitatives ont été obtenues sur la formation des germes de CaCO_3 : les résultats obtenus sur la quantité des particules formées par la modélisation des courbes pH-Résistivité présentent une bonne cohérence avec ceux obtenus par l'ajustement des données SAXS. Ainsi, deux distributions de tailles de particules ont été mises en évidence. Une première distribution, notée I, a été déterminée, elle correspond très probablement aux clusters de CaCO_3 lors de l'étape de pré-précipitation. En revanche, la deuxième distribution notée II, correspond à des nanoparticules de CaCO_3 , dont le rayon médian augmente légèrement, passant de 9 nm à 11 nm avant la précipitation. Après précipitation, le rayon médian de la seconde distribution augmente fortement. Un mécanisme de croissance par addition de mono-unités actives est proposé pour expliquer l'évolution des particules après la précipitation. Les particules de distribution II sont considérées comme étant les centres de croissance, et les particules de distribution I disparaissent au profit des grosses de la distribution II. Toutefois, il faut noter que toutes ces analyses de données SAXS ont été fait sous l'hypothèse que les distributions I et II correspondent à des particules de carbonate de calcium.

IV.2 Etude d'eaux synthétiques selon la méthode PCR

La méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR) et les dispositifs expérimentaux ont été présentés précédemment en détails dans les chapitres II.2.1.2 et III.1. Cette méthode permet d'une part de provoquer la formation du carbonate de calcium dans des conditions thermodynamiques proches à celles des circuits de refroidissement, avec des valeurs modérées de sursaturation et, d'autre part, d'évaluer le pouvoir entartrant/ de précipitation d'une eau donnée. L'étude concernant le mécanisme de formation du carbonate de calcium au cours d'expériences PCR avec la mesure SAXS a été introduite dans le chapitre IV.1. Dans la partie qui suit, nous allons présenter les résultats obtenus uniquement avec la méthode PCR pour étudier le pouvoir entartrant de différentes eaux.

IV.2.1 Allure des courbes de pH et de résistivité au cours d'une expérience PCR

IV.2.1.1 Définitions des paramètres caractéristiques du test PCR (T_G^{PCR} , T_P^{PCR} , D_G^{PCR} , V_P^{PCR})

Comme il est montré figure IV-11, le processus de précipitation lors d'un test PCR est caractérisé par le suivi de l'évolution du pH et de la résistivité de l'eau en fonction du temps. Ces deux grandeurs sont révélatrices des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium et nous permettent de distinguer les différents domaines lors d'une expérience.

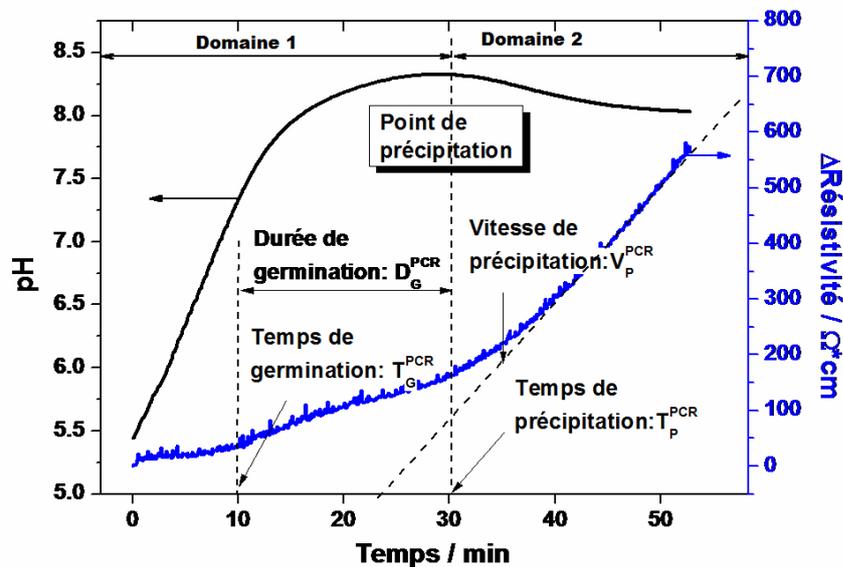


Figure IV-11. Evolution du pH et de la résistivité pour un test PCR avec une eau carboniquement pure avec $[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ à 35°C , avec agitation mécanique et vitesse d'agitation = 1050 min^{-1} .

Suite à la discussion du chapitre IV.1, deux domaines principaux d'un test PCR ont été identifiés : le domaine 1 correspond à l'étape avant la précipitation massive et le domaine 2 correspond à l'étape qui suit cette précipitation. Dans le domaine 1, un léger changement de la vitesse d'augmentation de la résistivité peut être observée, dès que la solution est proche à l'équilibre (valeur de sursaturation ≈ 1). Il a été prouvé précédemment, grâce à notre étude réalisée avec le couplage de la méthode PCR et des mesures de SAXS, qu'avant le point de précipitation, cette légère élévation est liée principalement à l'augmentation du nombre de clusters de CaCO_3 , ce qui correspond au phénomène de germination. Ainsi, le domaine 1 est défini essentiellement comme un domaine de germination, dans lequel celle-ci est le phénomène prédominant. La durée nécessaire pour que la solution puisse atteindre son équilibre correspond au temps de germination T_G^{PCR} .

L'intersection entre les domaines 1 et 2 correspond à la précipitation. Elle est définie par le maximum de la courbe pH-temps, mais surtout par un brusque changement de la pente de la courbe résistivité-temps. La durée pour atteindre ce point de précipitation est définie comme le temps de précipitation T_P^{PCR} . La différence entre T_P^{PCR} et T_G^{PCR} correspond à la durée de germination D_G^{PCR} . La pente de la courbe résistivité-temps dans le domaine 2 (après la précipitation) permet d'estimer la vitesse de précipitation, V_P^{PCR} .

IV.2.1.2 Choix de l'indicateur du pouvoir entartrant/ de précipitation

Un des objectifs est d'évaluer le pouvoir entartrant/de précipitation d'une eau donnée avec la méthode PCR. Les quatre facteurs T_G^{PCR} , T_P^{PCR} , D_G^{PCR} et V_P^{PCR} sont à analyser, et le facteur le plus approprié sera choisi comme indicateur de ce pouvoir entartrant / de précipitation d'une eau donnée.

Comme il a été défini précédemment, le temps de germination T_G^{PCR} correspond à la durée entre le début de l'agitation de la solution et son état d'équilibre (sursaturation=1). Après ce temps de germination T_G^{PCR} , les germes (clusters) de carbonate de calcium formés peuvent servir de base pour favoriser l'entartrage ou la précipitation. En effet, lors de cette étape, l'eau est caractérisée par un produit de solubilité dont la valeur est supérieure au seuil de solubilité, mais inférieure au seuil de sursaturation critique (valeur de sursaturation pour une précipitation spontanée). Nous pouvons alors considérer que, l'eau est sous condition métastable. Il faut noter que pour des eaux métastables dès le départ (valeurs initiales de sursaturation, $\delta_{\text{initial}} > 1$), leurs temps de germination T_G^{PCR} sont tous égaux à zéro. Toutefois, ces mêmes eaux ne possèdent pas forcément la même valeur de sursaturation, ou de pouvoir entartrant/de précipitation, ainsi, le T_G^{PCR} ne peut pas être retenu comme l'indicateur déterminant du pouvoir entartrant/ de précipitation des eaux.

La durée de germination D_G^{PCR} , définie comme la différence entre le temps de germination T_G^{PCR} et le temps de précipitation T_P^{PCR} , est un facteur qui dépend de T_G^{PCR} . Il est donc peu approprié pour l'évaluation du pouvoir entartrant/ de précipitation d'une eau.

La vitesse de précipitation, V_P^{PCR} , est liée au pouvoir entartrant/de précipitation de la solution lors de la précipitation massive. Plus les niveaux de sursaturation des eaux à ce point sont élevés, plus les vitesses de précipitation sont importantes. Mais ce facteur ne peut évaluer que le pouvoir entartrant/de précipitation d'une eau après son point de précipitation massive. Donc, il n'est pas possible de prédire la propension à entartrer/précipiter ou non d'une eau dès son état initial, en utilisant cet indicateur.

Le temps de précipitation T_P^{PCR} , correspond à la durée du temps d'agitation d'une eau testée pour atteindre son point de précipitation. Sous la condition que tous les paramètres déterminants pour la vitesse de dégazage (température, vitesse d'agitation, conditions atmosphérique...) soient fixés pour le test PCR, ce temps de précipitation, T_P^{PCR} , ne dépend que des propriétés entartrantes/ de précipitation. Le temps de précipitation T_P^{PCR} est le bon indicateur pour l'évaluation du pouvoir entartrant/précipitation.

IV.2.2 Expériences sur des eaux carboniquement pures - relation entre le temps de précipitation, T_P^{PCR} , et la sursaturation des eaux

Des solutions carboniquement pures de CaCO_3 ont été préparées par la méthode présentée dans le chapitre III.1. Des solutions, avec différentes valeurs de sursaturations, ont été préparées en faisant varier la concentration initiale de carbonate de calcium. Les courbes de pH et de résistivité obtenues sur ces eaux de différentes concentrations sont présentées figure IV-12:

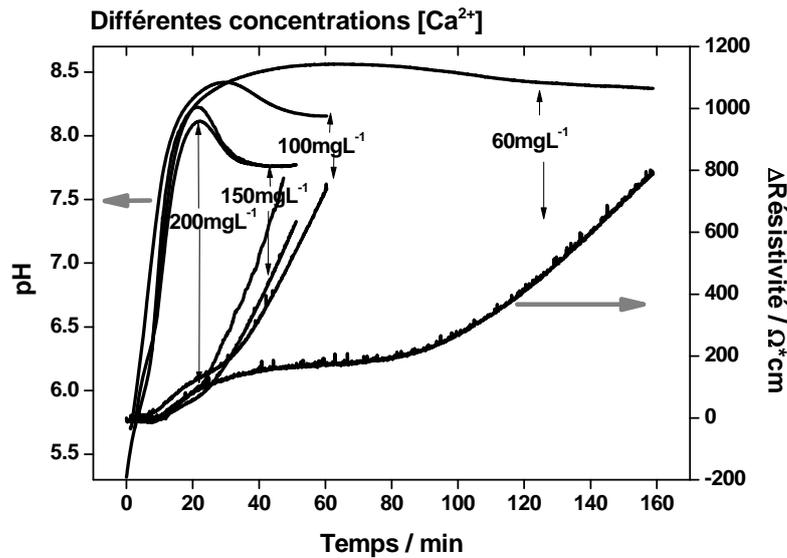


Figure IV-12. Evolution du pH et de la résistivité pour des tests PCR avec des eaux carboniquement pures de différentes concentrations : $[Ca^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[Ca^{2+}] = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $[Ca^{2+}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$, à la température de 35°C , vitesse d'agitation = 1050 min^{-1} , avec système d'agitation mécanique.

A partir des résultats des tests PCR présentés sur la figure IV-12, les valeurs de sursaturation au départ des tests, δ_{initial} , les temps de précipitation, T_P^{PCR} , les valeurs de sursaturation au moment de la précipitation $\delta_{\text{précipitation}}$, les temps de germination, T_G^{PCR} et les valeurs de la vitesse de précipitation, V_P^{PCR} , sont reportés dans le tableau IV-3:

$[Ca^{2+}]/\text{mgL}^{-1}$	$\text{pH}_{\text{initial}}$	δ_{initial}	$\delta_{\text{précipitation}}$	$T_G^{\text{PCR}}/\text{s}$	V_P^{PCR}	$T_P^{\text{PCR}}/\text{s}$
60	5,33	0,01	19,59	544	0,171	3860
100	5,71	0,07	36,63	421	0,366	1736
150	6,31	0,59	48,51	114	0,407	728
200	5,71	0,25	63,29	360	0,489	1184

Tableau IV-3. Tests PCR avec des eaux carboniquement pures de différentes concentrations : $[Ca^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, $[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[Ca^{2+}] = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $[Ca^{2+}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$, à la température de 35°C , vitesse d'agitation = 1050 min^{-1} , avec système d'agitation mécanique.

A partir de ce tableau, on peut noter que la solution avec $[Ca^{2+}] = 150 \text{ mg L}^{-1}$ montre un temps de précipitation T_p^{PCR} moins élevé que la solution avec $[Ca^{2+}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$. Cela peut être dû à la valeur élevée de $pH_{initial}$ de la solution avec $[Ca^{2+}] = 150 \text{ mg L}^{-1}$, ainsi, son niveau de sursaturation initial $\delta_{initial}$ est beaucoup plus élevé que celui de la solution avec $[Ca^{2+}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$.

Selon l'analyse réalisée précédemment dans le Chapitre IV.1, après le point de précipitation, la croissance des particules existantes de $CaCO_3$ est le phénomène prédominant qui contribue à l'augmentation de la quantité de carbonate de calcium en solution. Basé sur cette hypothèse et l'étude de Spanos & Koutsoukos (Spanos & Koutsoukos 1998(b)), une relation empirique peut être proposée entre le temps de précipitation T_p^{PCR} , et la valeur de sursaturation initiale $\delta_{initial}$ (équation IV-3):

$$T_p^{PCR} = K_p / \delta_{initial}^a \quad (IV-30)$$

où K_p est un facteur indépendant de $\delta_{initial}$, et a est une valeur constante. Avec cette équation, le logarithme du T_p^{PCR} doit suivre une relation linéaire en fonction des valeurs du logarithme de $\delta_{initial}$. En plus des données présentées dans le tableau IV-3, d'autres tests PCR ont également été réalisés pour des eaux avec différentes valeurs de sursaturations selon le pH de départ ($pH_{initial}$). Les temps de précipitation, T_p^{PCR} , obtenus avec ces tests sont présentés dans le tableau IV-4.

	T_p^{PCR}	$\delta_{initial}$	$\ln(T_p^{PCR})$	$\ln(\delta_{initial})$
1	3860	0,01	8,26	-4,61
2	1736	0,07	7,46	-2,66
3	1184	0,25	7,08	-1,39
4	3299	0,27	8,10	-1,31
5	728	0,59	6,59	-0,53
6	701.6	3,81	6,55	1,34
7	1227	4,11	7,11	1,41
8	544	4,96	6,30	1,60
9	491	9,24	6,20	2,22
10	561	12,34	6,33	2,51
11	885	17,94	6,79	2,89
12	517	29,78	6,25	3,39
13	202	38,53	5,31	3,65
14	289	45,85	5,67	3,83

Tableau IV-4. Tests PCR avec des eaux carboniquement pures à différentes valeurs de sursaturation, à la température de 35°C, vitesse d'agitation=1050 min⁻¹, avec système d'agitation mécanique. Sont indiqués, les temps de précipitation, T_p^{PCR} , les valeurs de sursaturation des eaux au départ du test, $\delta_{initial}$, et les valeurs en logarithme sont listées.

Le tracé de $\text{Ln}(T_p^{\text{PCR}})$ en fonction de $\text{Ln}(\delta_{\text{initial}})$ est reporté figure IV-13. Une relation entre $\text{Ln}(T_p^{\text{PCR}})$ et $\text{Ln}(\delta_{\text{initial}})$ est obtenue et l'équation calculée par la méthode des moindres carrés donne l'équation IV-31:

$$\text{Ln}(T_p^{\text{PCR}}) = -0,26\text{Ln}(\delta_{\text{initial}}) + 6,9 \quad (\text{IV-31})$$

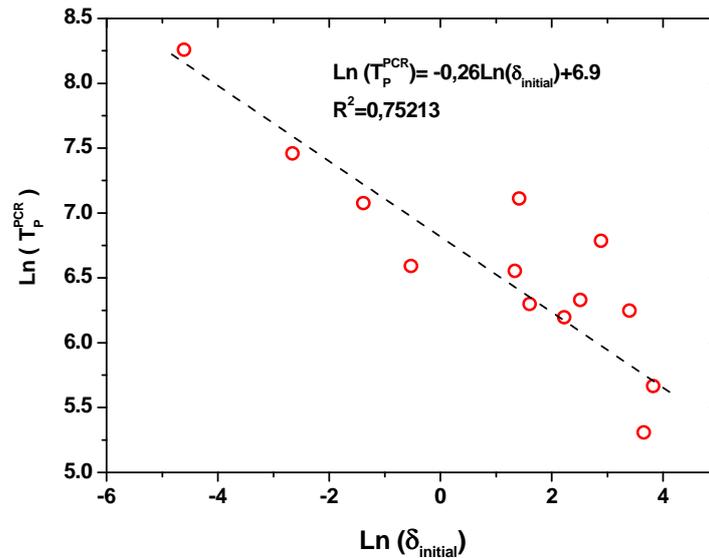


Figure IV-13. Variation du logarithme du temps de précipitation, T_p^{PCR} en fonction du logarithme du coefficient de sursaturation initial, δ_{initial} , pour les tests PCR avec des eaux carboniquement pures à différentes valeurs de sursaturations, à température de 35°C , vitesse d'agitation= 1050min^{-1} , avec système d'agitation mécanique.

Les incertitudes de la pente et de l'ordonnée à l'origine ont été calculées à 0,042 et 0,11 respectivement.

IV.2.3 Expériences sur des eaux en présence de substances humiques et de kaolinite

Les sédiments naturels dans l'eau de rivière sont généralement un mélange complexe d'argiles (kaolinite, chlorite, montmorillonite, etc.), de sables et de matières organiques (substances humiques, bactéries, algues, etc.). Notre étude a été focalisée sur des substances humiques et sur la kaolinite afin de comprendre leurs impacts sur les propriétés de précipitation/d'entartrage des eaux. Pour se rapprocher d'une eau de rivière, des substances humiques (sel de sodium d'acide humique, qualité technique, Aldrich) ou de l'argile (kaolinite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, naturelle, Fluka) ont été ajoutées dans les eaux carboniquement pures. Des tests PCR ont été réalisés sur ces eaux synthétiques dites

« complexes ».

IV.2.3.1 Substances humiques

Pour étudier l'effet de substances humiques sur le phénomène d'entartrage/de précipitation d'une eau, des solutions de CaCO_3 , avec $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, en présence de substances humiques à différentes concentrations ont été préparées. La préparation et l'analyse des échantillons (mesures de COT/COD) sont présentées dans le chapitre III.1. Ces mêmes solutions ont été testées avec la méthode PCR. Les courbes de pH et de résistivité en fonction du temps sont présentées figure IV-14. A partir de ces courbes, le temps de germination, T_G^{PCR} , le temps de précipitation, T_P^{PCR} et la vitesse de précipitation, V_P^{PCR} , ont été déterminés pour la même eau, mais avec différentes concentrations de substances humiques. Les résultats sont reportés dans le tableau IV-5.

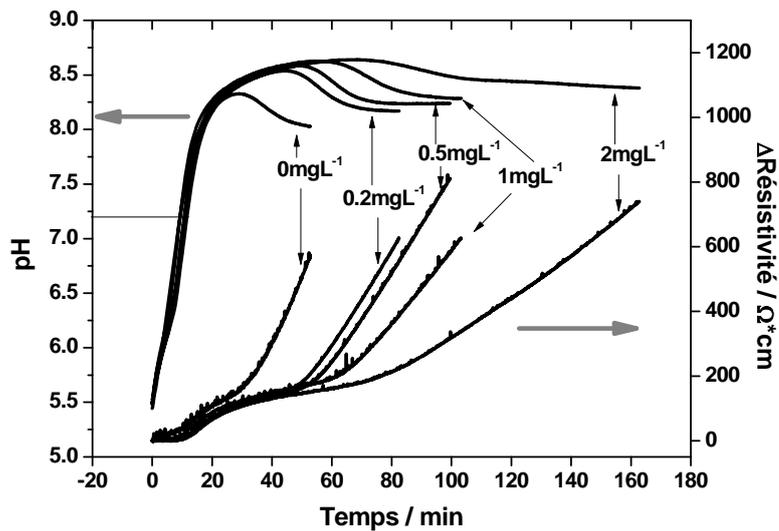


Figure IV-14. Evolution du pH et de la résistivité mesurés lors de tests PCR, sur des solutions de carbonate de calcium, $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, en présence de substances humiques à différentes concentrations : 0 mg L^{-1} , $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, 1 mg L^{-1} , 2 mg L^{-1} , température = 35°C , vitesse d'agitation = 1050 min^{-1} , avec système d'agitation mécanique.

$[\text{Ca}^{2+}] / \text{mg L}^{-1}$	Substances humiques / mg L^{-1}	$T_P^{\text{PCR}}/\text{s}$	$T_G^{\text{PCR}}/\text{s}$	$V_P^{\text{PCR}}/\text{s}$
100	0	1784	512	0,37
100	0,2	2799	536	0,26
100	0,5	3039	532	0,25
100	1	3583	545	0,18
100	2	4291	524	0,11

Tableau IV-5. Valeurs du temps de germination, T_G^{PCR} , du temps de précipitation, T_P^{PCR} , et de la vitesse de précipitation, V_P^{PCR} , mesurés par la méthode PCR sur des solutions de carbonate de calcium, $[\text{Ca}^{2+}]=100\text{mgL}^{-1}$, en présence de substances humiques à différentes concentrations, température=35°C, vitesse d'agitation=1050 min^{-1} , avec système d'agitation mécanique.

La méthode PCR a montré que les substances humiques ont un effet inhibiteur. La présence de substances humiques peut augmenter le temps de précipitation, T_P^{PCR} , et diminuer la vitesse de précipitation, V_P^{PCR} . Ainsi, la cinétique de précipitation est beaucoup plus ralentie en présence des substances humiques par rapport à la solution carboniquement pure. Cela peut être attribué à (1) l'adsorption des substances humiques sur les clusters de CaCO_3 , qui peut empêcher le phénomène d'agglomération des clusters de CaCO_3 , ou (2) à l'association des ions libres de calcium par les groupes fonctionnels des molécules de substances humiques (par exemple, groupe d'acide carboxylique) (Hering 1988, Hoch 2000), qui peut abaisser le niveau de sursaturation des solutions, ou (3) à la réaction des substances humiques avec Ca^{2+} , ce qui forme une certaine quantité de précipités de Ca^{2+} avec des substances humiques dont la solubilité doit être plus faible que celle du CaCO_3 . Par la suite, il y aurait de la germination hétérogène de CaCO_3 sur ces précipités Ca^{2+} -substances humiques. Et à cause de cette germination hétérogène, le niveau de sursaturation de la solution serait fortement abaissé. Ainsi, le phénomène de précipitation est ralenti. Enfin, au sujet de la diminution de la vitesse de précipitation, V_P^{PCR} , en présence de substances humiques, deux phénomènes peuvent probablement contribuer à cette diminution: d'une part, la baisse de la vitesse de croissance du carbonate de calcium, et d'autre

part, la diminution du nombre de sites de croissance, à cause de l'adsorption de ces substances humiques.

Le tableau IV-5 montre aussi que l'impact des substances humiques sur le temps de germination, T_G^{PCR} , reste faible, le phénomène de germination n'est pas retardé avec la présence de substances humiques. Cela permet de déduire que le niveau de sursaturation n'est pas beaucoup abaissé par les substances humiques. Ainsi, l'effet dû à l'association de Ca^{2+} avec les substances humiques et à la réaction des substances humiques avec Ca^{2+} est très faible. Le ralentissement de la cinétique de précipitation peut être attribué principalement à l'adsorption des substances humiques sur les germes de $CaCO_3$, qui empêchent leur croissance et agglomération. Ceci est cohérent avec la conclusion obtenue par Alejandra (Alejandra 1994).

Les cristaux de carbonate de calcium formés lors des tests PCR ont aussi été examinés par MEB. Ces cristaux ont été récupérés par filtration sous vide à $0,45\mu m$ des solutions issues des tests PCR, 10 min après leurs précipitations. Une comparaison entre les précipités de carbonate de calcium des tests PCR avec une solution carboniquement pure et la même solution avec la présence de substances humiques est présentée figure IV-15.

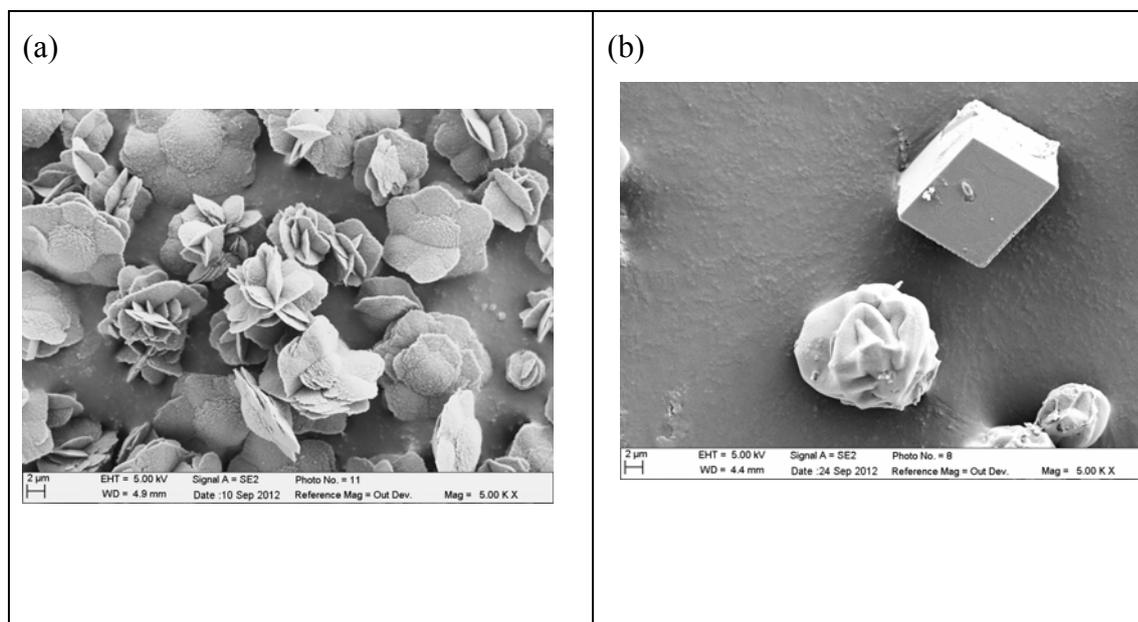


Figure IV-15. Carbonate de calcium précipité et collecté par filtration à $0,45\mu m$ des eaux testées par PCR, 10 min après le seuil de précipitation massive: solution de carbonate de calcium, $[Ca^{2+}] = 100 mg L^{-1}$, température = $35^\circ C$, vitesse d'agitation = $1050 min^{-1}$, avec système d'agitation mécanique : (a) solution de carbonate de calcium carboniquement pure ; (b): solution en présence de substances humiques $2 mg L^{-1}$.

Dans une eau carboniquement pure (figure IV-15 (a)), le carbonate de calcium se présente sous la forme de fleur et correspond majoritairement à des cristaux de vaterite. Dans la figure IV-15 (b), en présence de substances humiques, la morphologie du carbonate de calcium formé après précipitation change. Des cristaux de calcite (de forme rhomboédrique) peuvent être observés, ce qui est cohérent avec le fait que pour une eau déterminée, une cinétique de précipitation plus lente, due à la présence de substances humiques, favorise la formation de calcite, qui est la forme la plus stable du carbonate de calcium. Par ailleurs, la forme des cristaux de vaterite est aussi modifiée. Cela est très probablement dû à l'effet d'adsorption des molécules de substances humiques pendant la croissance du tartre, qui tend à modifier l'apparence superficielle et même la structure interne des cristaux (Hoch 2000, Morse 2007).

Pour évaluer l'effet inhibiteur apporté par ces substances humiques, l'efficacité inhibitrice, ψ_{PCR} , a été déterminée selon l'équation IV-32 :

$$\psi_{PCR} = \frac{T_{P0}^{PCR} - T_P^{PCR}}{T_P^{PCR}} \times 100\% \quad (IV-32)$$

où T_{P0}^{PCR} est le temps de précipitation pour l'eau carboniquement pure (sans substances humiques) et T_P^{PCR} celui pour l'eau en présence d'acide humique. Les valeurs de ψ_{PCR} pour différentes concentrations de substances humiques ont été calculées et sont présentées dans le tableau IV-6 :

$[Ca^{2+}] / \text{mg L}^{-1}$	Substances humiques / mg L^{-1}	Temps de précipitation T_p^{PCR} / s	Efficacité inhibitrice ψ_{PCR} en %
100	0	1784	0
100	0,2	2799	36
100	0,5	3039	41
100	1	3583	50
100	2	4291	59

Tableau IV-6. Valeurs des efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de substances humiques, Solutions de carbonate de calcium, $[Ca^{2+}] = 100 \text{mgL}^{-1}$, température = 35°C , vitesse d'agitation = 1050min^{-1} , avec système d'agitation mécanique.

En conclusion, des substances humiques présentent une efficacité inhibitrice importante pour une concentration relativement faible (efficacité à 74,1% pour $0,2\text{mgL}^{-1}$). Cependant, lorsque ce seuil en concentration en substances humiques est dépassé, le bénéfice en matière d'inhibition reste relativement limité.

IV.2.3.2 Kaolinite

Des eaux carboniquement pures en présence de différentes concentrations de kaolinite ont été également examinées par la méthode PCR. La préparation et l'analyse des échantillons (turbidité, MES) sont présentées dans la chapitre III.1. La figure IV-16 montre que, l'effet de kaolinite sur la précipitation d'eaux carboniquement pures est très faible. Les courbes d'évolution du pH et de la résistivité en fonction du temps sont similaires pour les différentes eaux en présence de différentes concentrations de kaolinite ou sans kaolinite.

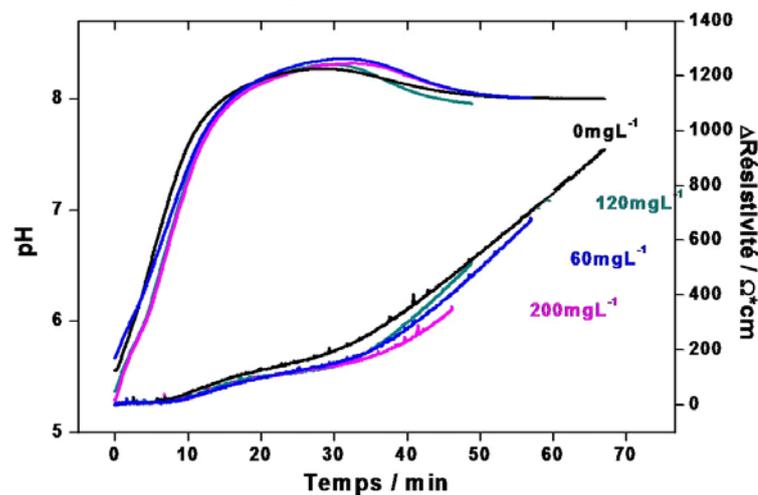


Figure IV-16. Evolution du pH et de la résistivité pour des tests PCR sur des solutions de carbonate de calcium, $[\text{Ca}^{2+}] = 100\text{mgL}^{-1}$, en présence de différentes concentrations de kaolinite (0mg L^{-1} , 60mg L^{-1} , 120mg L^{-1} , 200mg L^{-1}), température= 35°C , vitesse d'agitation= 1050 min^{-1} , avec système d'agitation mécanique.

La figure IV-17 présente les images MEB réalisées sur des poudres de kaolinite pure, et sur les précipités formés suite à un test PCR avec une solution de carbonate de calcium en présence de kaolinite. Les particules ont été collectées par une filtration sous vide de l'échantillon de solution à $0,45\mu\text{m}$, 10 min après le seuil de précipitation massive.

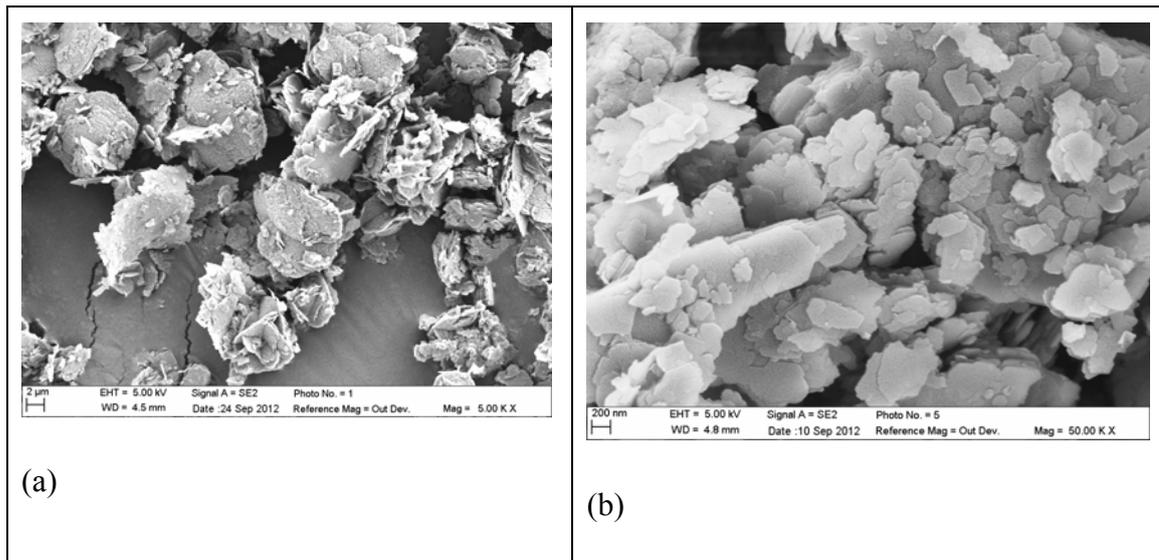


Figure IV-17. (a) Image MEB sur les précipités collectés par filtration à $0,45\mu\text{m}$ d'une solution suite à un test PCR, 10 min après le temps de précipitation, kaolinite= 120mg L^{-1} , $[\text{Ca}^{2+}] = 100\text{mg L}^{-1}$, température= 35°C , vitesse d'agitation = 1050 min^{-1} , avec système d'agitation mécanique; (b) Image MEB sur les poudres de kaolinite pure.

La comparaison avec l'image de la figure IV-15(a) montre que la morphologie des particules de carbonate de calcium formées n'est pas modifiée en présence de kaolinite. Les figures IV-17 (a) et (b) montrent que les précipités collectés après le test PCR en présence de kaolinite sont simplement un mélange de particules du carbonate de calcium et de kaolinite. Ainsi, la kaolinite en suspension dans la solution ne s'intègre pas dans la structure des cristaux de carbonate de calcium lors la précipitation. Ceci est cohérent avec les résultats de l'étude réalisée par Rousseau *et al.* (Rousseau 2009). En effet, ils ont aussi examiné l'effet de la kaolinite sur l'entartrage en eau de mer artificielle et ont montré que la présence de cette kaolinite était négligeable sur les formes cristallines du carbonate de calcium obtenues dans ces conditions. Une autre étude menée par Hui *et al.* (Hui 2004) a aussi montré que la kaolinite influait peu sur le pouvoir entartrant de l'eau minérale et sur la forme cristalline des dépôts.

IV.2.4 Conclusions

Dans cette partie, les courbes de pH et de résistivité mesurées lors des tests PCR ont été analysées en définissant différents facteurs liés au pouvoir entartrant/ de précipitation des eaux. Le temps de précipitation, T_p^{PCR} , a été retenu comme étant l'indicateur le plus pertinent du pouvoir entartrant/ de précipitation d'une eau. Une relation a été établie entre le logarithme du temps de précipitation et le logarithme du coefficient de sursaturation de l'eau, grâce aux tests PCR sur des eaux carboniquement pures. Cela permet de réaliser des estimations approximatives, à partir des tests PCR et des valeurs

de T_p^{PCR} mesurées, des valeurs de sursaturation des eaux testées.

Des substances humiques et de la kaolinite ont été ajoutées lors de tests PCR, afin de comprendre leurs impacts sur les propriétés entartrantes/ de précipitation des eaux. Il a été prouvé que ces substances humiques présentent un effet inhibiteur sur la précipitation du carbonate de calcium, soit en s'adsorbant sur la surface des germes de carbonate de calcium, qui évite l'agglomération ou l'adhésion entre/de ces germes, soit en s'associant avec des ions de calcium, qui diminue le niveau de sursaturation. De plus, la vitesse de précipitation est aussi diminuée avec une baisse du nombre de sites de croissance (nombres de cristaux de tartre) de carbonate de calcium. Au final, la morphologie des cristaux formés après la précipitation est largement modifiée en présence de ces substances humiques, qui favorisent la formation de calcite et modifient l'apparence des cristaux de vaterite formés.

Les tests PCR n'ont pas montré de différence significative vis-à-vis des propriétés de précipitation entre les eaux avec et sans kaolinite. Des images MEB obtenues pour des dépôts de carbonate de calcium formés lors d'un test PCR avec de l'eau en présence de kaolinite ont confirmé ce point.

IV.3 Etude d'eaux synthétiques avec la méthode QCM électrochimique (microbalance à quartz électrochimique)

IV.3.1 Courbes chronoélectrogravimétriques mesurée par microbalance à quartz (QCM)

Les courbes chronoélectrogravimétriques, $m(t) \sim t$, permettent de suivre l'évolution de la masse du carbonate de calcium, déposé par voie électrochimique, sur la surface d'une microbalance à quartz polarisée (potentiel imposé de -1,0V par rapport à l'ECS). Pour analyser l'évolution de ces courbes en fonction du pouvoir entartrant des eaux, il est tout d'abord nécessaire de définir les paramètres qui caractérisent ce pouvoir entartrant. La figure IV-18(a) présente la courbe chronoélectrogravimétrique, $m(t) \sim t$, obtenue lors d'un test d'entartrage électrochimique avec une microbalance à quartz. Quatre paramètres caractéristiques ont été retenus: la vitesse d'entartrage maximale, V_E^{\max} , le temps de germination, t_G , le temps d'entartrage, t_E , et la masse finale de tartre déposée, $M(t_E)$ (Poindessous 1998).

Nous pouvons aussi observer sur la figure IV-18(a) que le carbonate de calcium se dépose sur la microbalance à quartz selon trois étapes, ce qui nous permettra de définir ces paramètres :

Lors de la première étape, la masse de tartre n'augmente que très lentement. Cela correspond à un processus de germination sur la surface de la QCM. Le temps associé à cette étape est noté temps de germination, t_G . Au cours de cette première étape, les premiers germes de carbonate de calcium apparaissent à la surface de l'électrode.

Lors de la seconde étape, la masse de tartre sur la surface de la microbalance à quartz augmente rapidement en fonction du temps. Les premiers germes grossissent et d'autres germes apparaissent. La pente de la courbe $m(t) \sim t$ correspond à la vitesse d'entartrage V_E . Cette valeur peut aussi être obtenue grâce à la courbe $dm(t)/dt$, comme montré sur la figure IV-18(b). La valeur maximale de cette dernière courbe correspond à la vitesse d'entartrage maximale V_E^{\max} .

Lors de la troisième étape, la vitesse d'entartrage sur la surface de la microbalance ralentit. En effet, la surface active, qui permet la réduction de l'oxygène, et qui est peu un peu recouverte par le tartre déposé, diminue. Lorsque la surface d'électrode est totalement bloquée (surface métallique isolée du milieu aqueux), la courbe $m(t) \sim t$ atteint un plateau. Le temps pour arriver à ce plateau correspond au temps d'entartrage t_E , et la masse de tartres déposé est alors $M(t_E)$.

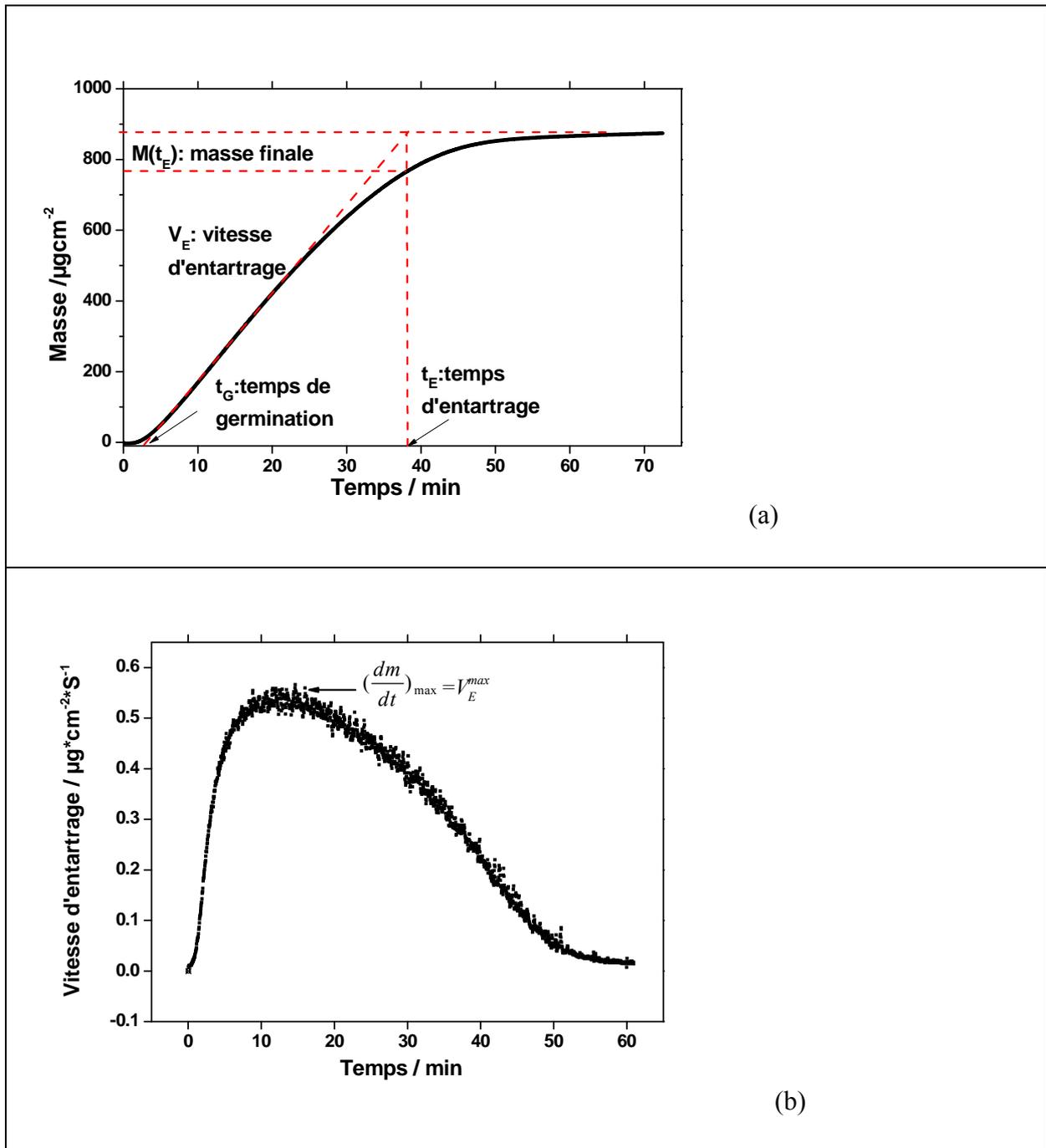


Figure IV-18. Test entartrage électrochimique avec la microbalance à quartz sous un potentiel imposé de $-1,0\text{V/ECS}$, avec un débit de circulation de 300 mL min^{-1} , à une température de 35°C , pour une solution carboniquement pure avec une concentration en calcium $[\text{Ca}^{2+}] = 100\text{mg L}^{-1}$, et une valeur du $\text{pH} = 7,2$. (a) Variation de la masse de carbonate de calcium $m(t)$ déposée sur la microbalance à quartz en fonction du temps (b) Dérivée de la courbe $m(t) \sim t$, la valeur maximum de cette courbe correspond à la vitesse d'entartrage maximale V_E^{max} .

IV.3.2 Modèle de germination-croissance du carbonate de calcium à la surface de la microbalance à quartz

Afin de trouver une relation entre le pouvoir entartrant d'une eau et les paramètres V_E^{\max} , t_G , t_E et $M(t_E)$ précédemment indiqués (cf. Paragraphe IV.3.1), une modélisation des courbes chronoélectrogavimétriques, $m(t) \sim t$, ont été réalisées. Tout d'abord, un modèle à deux dimensions (2D) modélisant les processus de germination-croissance du carbonate de calcium sur la surface d'une électrode a été développé (Poindessous 1998, Beaunier 2001). Selon ce modèle, la surface couverte par l'ensemble des cristaux de tartre au moment t , $S(t)$, peut être calculée selon l'équation IV-33, en supposant que la densité en nombre de germes $N(t)$ suit une loi de Poisson et qu'il n'y a pas d'effets de chevauchement entre les cristaux.

$$S(t) = \frac{Mk_l N_0}{\rho} \left[t - \frac{1}{A} + \frac{1}{A} \exp(-At) \right] \quad (\text{IV-33})$$

où M est la masse molaire du carbonate de calcium (100 g mol^{-1}), ρ (g cm^{-3}) est la densité de tartre déposé ($\rho=2,71$ pour la calcite, $\rho=2,645$ pour la vaterite, $\rho=2,947$ pour l'aragonite) (Meyer 1965), A est la constante de vitesse de germination (s^{-1}), qui donne la vitesse de la transformation d'un site de germination en un germe de carbonate de calcium, N_0 est le nombre de sites de germination actifs par unité de surface de l'électrode (cm^{-2}) et k_l est la vitesse de croissance latérale des cristaux ($\text{mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Ensuite un modèle à 3 dimensions a été établi (Gabrielli 2002) en s'appuyant sur ce modèle en 2D, ce qui permet de modéliser l'évolution de la masse du tartre formé sur l'électrode par voie électrochimique selon l'équation suivante :

$$m(t) = k_{v0} M \int_0^t \left(1 - \exp \left(- \frac{Mk_l N_0}{\rho} \left[(t-u) - \frac{1}{A} + \frac{1}{A} \exp(-A(t-u)) \right] \right) \right) \times \exp \left(- \frac{Mk_l N_0}{\rho} \left[(t-u) - \frac{1}{A} + \frac{1}{A} \exp(-A(t-u)) \right] \right) du \quad (\text{IV-34})$$

où u est le temps de germination des cristaux (s) ; k_{v0} est la vitesse de croissance verticale à $t=0$ ($\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), en supposant que toute la surface de l'électrode est libre. Basé sur l'équation IV-34, la masse finale $M(t_E)$ peut être estimée selon l'équation IV-35 :

$$M(t_E) \approx \lim_{t \rightarrow \infty} m(t) = \begin{cases} \frac{\rho}{2N_0} \frac{k_{v0}}{k_l}, & A \gg 1 \\ k_{v0} \sqrt{\frac{\pi M \rho}{2AN_0 k_l}} (\sqrt{2} - 1), & A \ll 1 \end{cases} \quad (\text{IV-35})$$

Pour $A \gg 1$, le modèle suppose une germination instantanée. Pour $A \ll 1$, la germination est progressive, le nombre de sites transformés en germes augmente linéairement en fonction du temps.

Par ailleurs, il est aussi possible de calculer la vitesse d'entartrage maximale, V_E^{\max} , lorsque l'électrode est à moitié couverte par le tartre, selon l'équation IV-36 :

$$V_E^{\max} = \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\max} = \frac{k_{v0} M}{4} \quad (\text{IV-36})$$

Les détails des calculs sont présentés dans l'annexe 2.

IV.3. 3 Choix de l'indicateur du pouvoir entartrant

D'après l'équation IV-35, la masse finale de tartre, $M(t_E)$, dépend sur beaucoup de facteurs: ρ , N_0 , k_v et k_l pour la germination instantanée et en plus, A , si la germination est progressive. Le nombre de sites de germination actifs, N_0 , est un facteur qui dépend des propriétés de surface de l'électrode. Comme les processus de germination et de croissance latérale du carbonate de calcium sont fortement liés à la surface, la constante de vitesse de germination A et la vitesse de croissance latérale k_l sont aussi des facteurs dépendants des propriétés de surface de l'électrode. Ces propriétés de surface sont difficilement reproductibles d'une électrode à l'autre. Par conséquent, la masse finale de tartre, $M(t_E)$, n'est pas un paramètre approprié pour évaluer le pouvoir entartrant des eaux.

De même, le temps de germination, t_G , est un facteur dépendant du processus de germination, donc impacté par des propriétés de surface de l'électrode. Le temps d'entartrage, t_E , est lié aussi au temps de germination, t_G . Ainsi, t_G et t_E ne sont pas considérés comme étant de bons indicateurs du pouvoir entartrant des eaux.

Il reste enfin la vitesse maximale d'entartrage, V_E^{\max} , exprimée par l'équation IV-36, qui ne dépend que de la vitesse verticale de croissance à l'instant initial, k_{v0} , et de la masse molaire du carbonate de calcium, M (100 g mol^{-1}). La valeur de k_{v0} , est indépendante des propriétés de surface d'électrode,

mais elle dépend de la qualité des eaux, et d'une manière plus précise :

- de la concentrations des ions actifs qui forment le tartre (par exemple Ca^{2+}).
- du pH à la surface de l'électrode, lié : (a) à la concentration d'oxygène dissous, qui est supposée être égale à la valeur d'équilibre atmosphère /eau pour toutes nos expériences; (b) au débit de circulation, qui est constant pour toutes nos expériences (300mL min^{-1}); (c) au potentiel imposé à l'électrode, constant pour toutes nos expériences ($-1,0\text{V/ECS}$); (d) au pH dans le volume de la solution testée.
- de la présence des substances inhibitrices ou accélératrices de l'entartrage.

Ces paramètres listés ci-dessus concernant la qualité de l'eau sont exactement les mêmes facteurs déterminants du pouvoir entartrant. En conclusion, la vitesse maximum d'entartrage, V_E^{max} , apparaît comme un paramètre indépendant des propriétés de surface de l'électrode et ne dépendant que du pouvoir entartrant des eaux. Cette vitesse peut donc être considérée comme l'indicateur le plus fiable et caractéristique du pouvoir entartrant d'une eau donnée.

Des expériences de reproductibilité ont été réalisées. Les figure IV-19 (a) et (b) présentent respectivement les courbes chronoélectrogavimétriques, $m(t)\sim t$, et les courbes de vitesse d'entartrage instantanée associée en fonction du temps. Celles-ci ont été obtenues lors d'expériences répétitives pour cinq électrodes de QCM, pour des solutions de même qualité selon les mêmes conditions expérimentales.

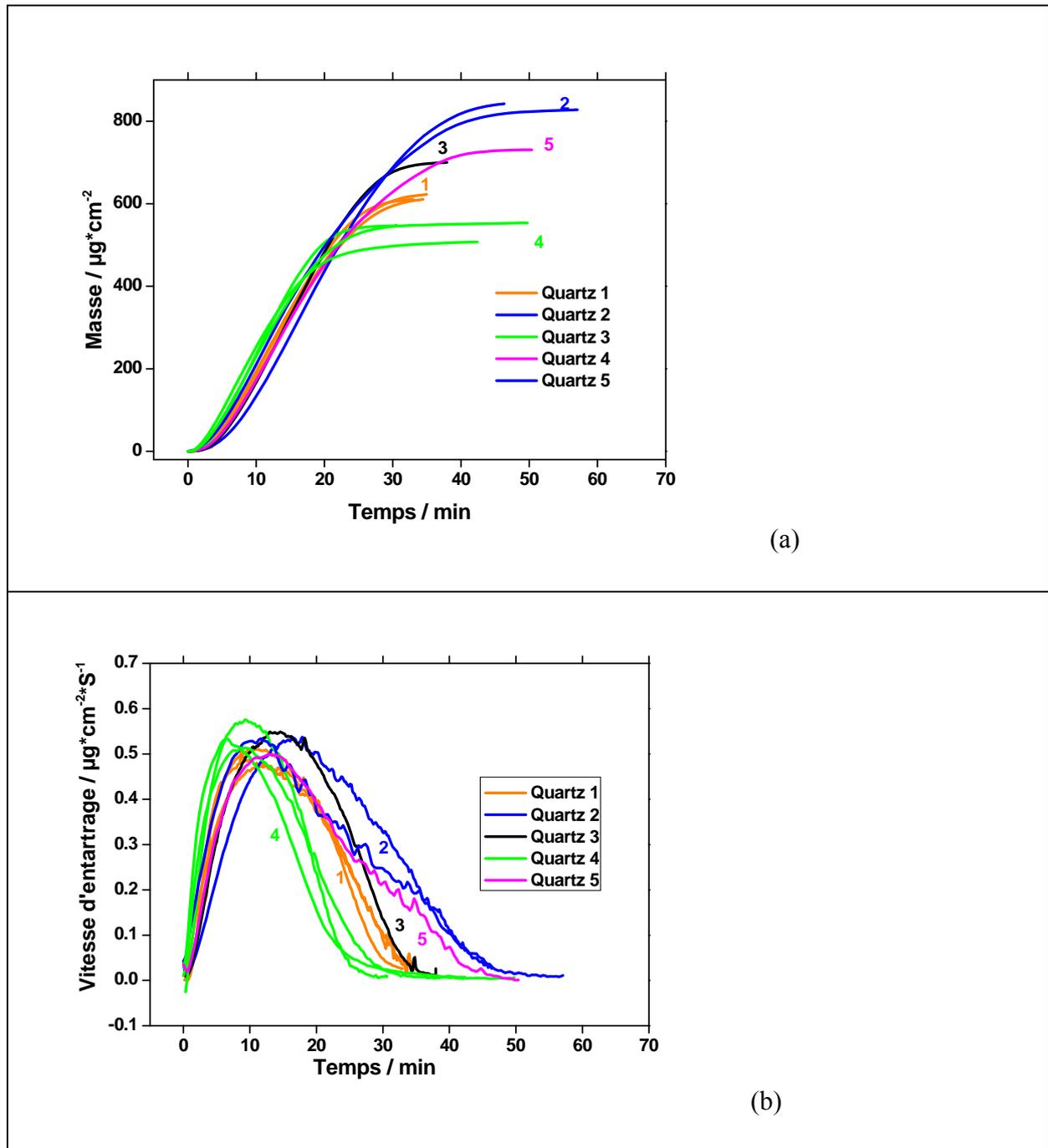


Figure IV-19. Courbes obtenues pour cinq électrodes de QCM différentes, pour un entartrage électrochimique: (a) Courbes chronoélectrogavimétriques $m(t)\sim t$; (b) vitesses d'entartrage instantanées associées. Potentiel imposé= - 1,0V/ECS, débit de circulation= 300mL min^{-1} , solution de $[\text{Ca}^{2+}]=100\text{mg L}^{-1}$, température= 35°C , et $\text{pH}=7,2$.

Les valeurs des quatre paramètres principaux, V_E^{\max} , $M(t_E)$, t_E , t_G , obtenues avec ces expériences de QCM électrochimique, leurs valeurs moyennes et les valeurs d'écart-types associées sont listées dans le tableau IV-7. Puisque les valeurs de ces paramètres ne sont pas du même ordre de grandeur, les valeurs des écart-types ont été divisées par les

valeurs moyennes de chaque paramètre pour pouvoir comparer ces écart-types.

	t_G /s	t_E /s	$M(t_E)$ / μg cm^{-2}	V_E^{max} / μg $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
quartz 1	227	1516	549,2	0,5
	198	1452	560	0,51
	195	1530	582	0,5
quartz 2	204	1813	683,9	0,53
	331	2013	747,8	0,53
quartz 3	278	1604	637,5	0,55
quartz 4	127	1082	436	0,53
	143	1255	489,5	0,51
	192	1149	491,4	0,56
quartz 5	515	2451	794,9	0,51
Moyenne	241	1586,5	597,22	0,523
Ecart type	113	417	117	0,0206
Ecart type(%)	47%	26%	20%	4%

Tableau IV-7. Valeurs de V_E^{max} , $M(t_E)$, t_G et t_E obtenues lors des expériences montrées figure IV-19.

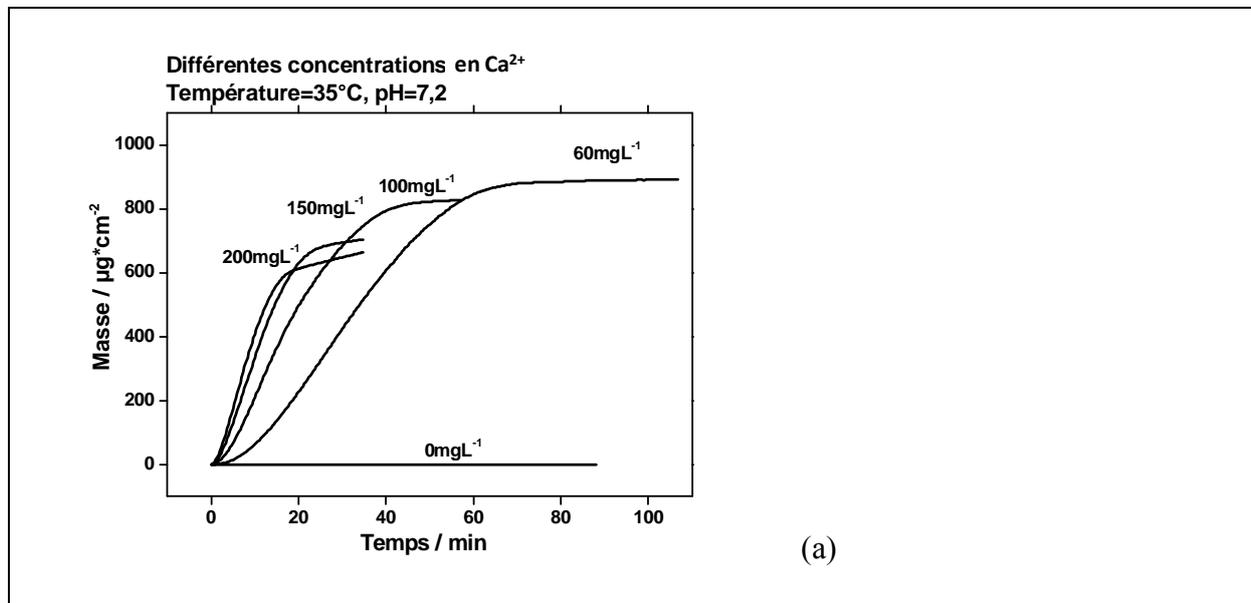
Le tableau IV-7 montre que, sous les mêmes conditions d'expérience, les valeurs de t_G , t_E , et $M(t_E)$, obtenues pour chaque expérience sont très variables. Même pour le même résonateur à quartz, les courbes ne sont pas reproductibles et par conséquent, la dispersion sur ces trois paramètres est grande. Au contraire, la vitesse maximale d'entartrage,

V_E^{\max} , est bien plus reproductible lors de nos expériences, avec une valeur d'écart-type/moyen de 4%. Cela confirme les hypothèses données précédemment. Parmi les quatre facteurs V_E^{\max} , $M(t_E)$, t_E et t_G , V_E^{\max} apparaît comme l'indicateur le plus fiable du pouvoir entartrant d'une eau.

IV.3.4 Tests de QCM électrochimique pour des solutions carboniquement pures avec différents niveaux de sursaturations

IV.3.4.1 Courbes chronoélectrogravimétriques

Des expériences ont été réalisées avec des solutions carboniquement pures avec différentes concentrations en calcium. Ici les solutions ont été agitées pour partir de la même valeur de pH (pH=7,2). Les courbes chronoélectrogravimétriques et les courbes associées de la vitesse d'entartrage sont présentées figure IV-20:



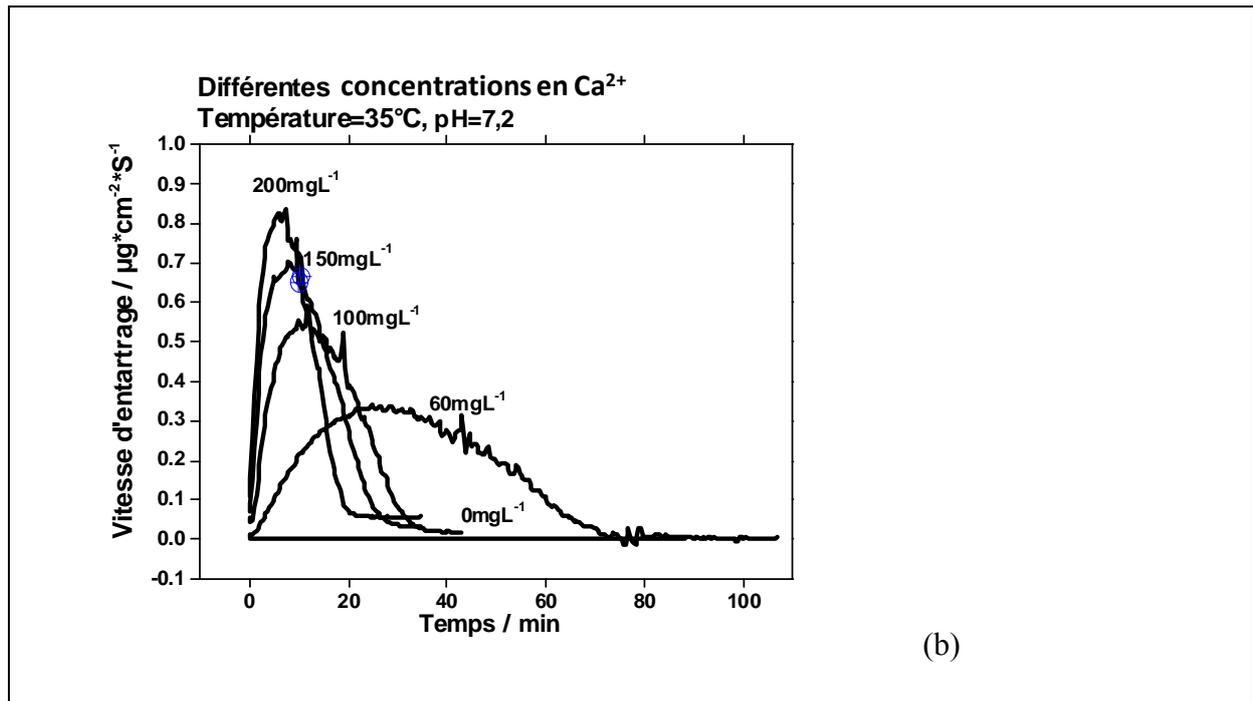


Figure IV-20. Expériences de QCM électrochimique pour des solutions carboniquement pures avec différentes concentrations en calcium : $[Ca^{2+}] = 0 \text{ mg L}^{-1}$, 60 mg L^{-1} , 100 mg L^{-1} , 150 mg L^{-1} et 200 mg L^{-1} . Potentiel imposé = $-1,0 \text{ V/ECS}$, débit de circulation = 300 mL min^{-1} , température = 35°C , pH = 7,2 : (a) courbes chronoélectrogravimétriques ; (b) vitesses d'entartrage instantanées associées.

La figure IV-20 montre que, pour des solutions d'un même pH et selon les mêmes conditions expérimentales, plus la concentration en calcium de solution est importante, plus la valeur de V_E^{\max} obtenue avec le test de QCM électrochimique est élevée.

IV.3.4.2 Simulation des courbes chronoélectrogravimétriques

A partir d'un logiciel développé au laboratoire LISE basé sur le modèle en 3D mentionné précédemment (Gabrielli 2002), il est possible de simuler les courbes chronoélectrogravimétriques ($m(t) \sim t$), obtenues avec ces mesures d'QCM électrochimiques, avec l'aide de l'équation IV-34. La figure IV-21 présente un exemple illustrant de la simulation sur une courbe chronoélectrogravimétrique :

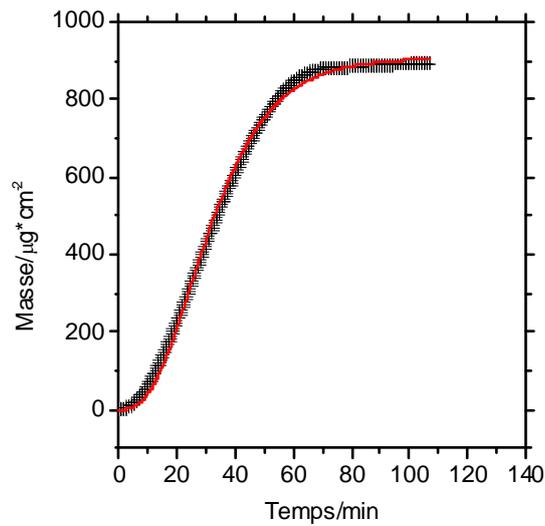


Figure IV-21. Illustration de la simulation d'une courbe chronoélectrogravimétrique ($m(t)\sim t$). Expériences de QCM électrochimique pour des solutions carboniquement pures avec concentration en calcium : $[\text{Ca}^{2+}] = 100\text{mg L}^{-1}$, potentiel imposé = $-1,0\text{V/ECS}$, débit de circulation = 300mL min^{-1} , température = 35°C , $\text{pH} = 7,2$: en rouge correspond à la courbe ajustée ; les croix correspondent à la courbe expérimentale.

Des simulations sur les courbes obtenues avec des solutions carboniquement pures de différentes concentrations ont été réalisées, les résultats sont présentés dans le tableau IV-8.

Concentration en $\text{CaCO}_3/\text{mg L}^{-1}$	$k_l/\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{v0}/\mu\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	A/s^{-1}	R^2
60	0,063	0.015	$8,3\text{e-}4$	0,94
100	0,067	0,02	0,015	0,98
150	0,12	0.03	0,013	0,96
200	0,16	0.037	0,017	0,96

Tableau IV-8. Résultats obtenus avec la simulation des courbes chronoélectrogravimétriques. Nombre maximum de sites potentiels qui permettent la germination par unité de surface, $N_0=500 \text{ cm}^{-2}$, masse molaire de carbonate de calcium, $M=100,1 \text{ g mol}^{-1}$. k_l est la vitesse latérale de croissance, k_{v0} est la vitesse de croissance verticale à $t=0$, A est la vitesse de germination.

Il est montré que tous les paramètres du modèle augmentent en fonction de la concentration de calcium initiale mais de façon assez différente : les constantes de vitesses, k_l et k_{v0} , augmentent constamment alors que pour la vitesse d'apparition de sites de germination, A , une augmentation brusque est observée au départ puis, la valeur reste quasiment constante pour les trois dernières concentrations.

IV.3.4.3 Relation entre la vitesse maximale d'entartrage, V_E^{max} , et le niveau de sursaturation d'une eau donnée

Les valeurs de sursaturation, δ , des solutions testées peuvent être calculées en regardant leurs concentrations en calcium et leurs valeurs de pH. Les valeurs de sursaturation calculées, δ , et les vitesses d'entartrage maximum associées, V_E^{max} , obtenues avec les expériences de QCM électrochimiques sont rapportées dans le tableau IV-9 :

δ	pH	$[\text{Ca}^{2+}]$ mol L ⁻¹	$V_E^{\text{max}}/\mu\text{g}$ cm ⁻² s ⁻¹
6,98	7,7	0,0025	0,835
4,02	7,46	0,0025	0,559
2,21	7,2	0,0025	0,53
1,24	6,95	0,0025	0,508
0,55	6,6	0,0025	0,342
0,86	7,2	0,0015	0,338
2,21	7,2	0,0025	0,53
4,63	7,2	0,00375	0,707
7,79	7,2	0,005	0,826
0	7,2	0	5,00E-04

Tableau IV-9. Vitesses d'entartrage maximal, V_E^{max} , obtenues avec les expériences de QCM électrochimique pour des solutions carboniquement pures avec différents niveaux de sursaturation, δ .

La formation du carbonate de calcium dépend en terme thermodynamique de l'énergie libre de Gibbs, ΔG_x , lorsque la solution sursaturée passe à l'équilibre. Il a été montré que cette énergie, ΔG_x , dépend aussi du coefficient de sursaturation, δ , selon l'équation :

$$\Delta G_x = -\frac{R_g T}{2} \ln \delta \quad (\text{IV-37})$$

où R_g est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue (Spanos 1998 (a)). Selon l'équation IV-37, si la température est constante, la valeur de ΔG_x dépend linéairement du logarithme de la sursaturation. Selon l'équation IV-36, la vitesse d'entartrage maximale, V_E^{max} est proportionnelle à la constante de vitesse de croissance verticale, k_{v0} . Cette dernière constante représente aussi la vitesse de germination du carbonate de calcium dans le milieu aqueux proche de la surface de l'électrode. Alors, il est possible d'écrire :

$$V_E^{\text{max}} \propto \dot{N} \quad (\text{IV-38})$$

où \dot{N} est le nombre de germes/unités de carbonate de calcium qui se forment, selon la verticale, par

unité de temps à la surface de l'électrode aux premiers instants d'un essai.

Il a été montré par Fokin et al.(2005) que :

$$\dot{N} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_x}{R_g T}\right) \quad (\text{IV-39})$$

Selon les équations IV-37,38 et 39, une relation linéaire doit être trouvée entre V_E^{\max} et δ . La figure IV-22 présente les données obtenues sur la vitesse d'entartrage maximale, V_E^{\max} , en fonction du coefficient de sursaturation, δ .

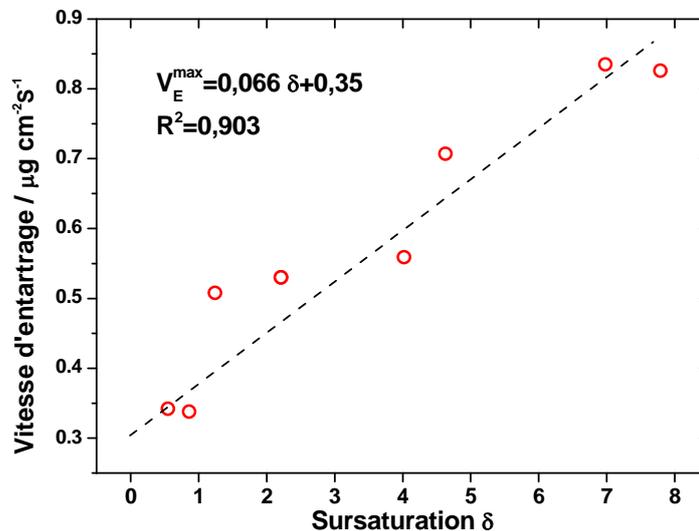


Figure IV-22. Relation entre la vitesse d'entartrage maximale, V_E^{\max} , et le coefficient du sursaturation, δ , des solutions carboniquement pures. Potentiel imposé = -1,0V/ECS, débit de circulation = 300 mL min⁻¹ et température = 35°C

La relation trouvée entre V_E^{\max} et δ est la suivante :

$$V_E^{\max} = 0,0066\delta + 0,35 \quad (R^2 = 0,903) \quad (\text{IV-40})$$

Le coefficient de corrélation $R^2=0,9152$ présente une valeur proche de 1, ce qui confirme la relation linéaire entre le V_E^{\max} et δ . Les incertitudes de la pente et de l'ordonnée à l'origine ont été calculées à 0,00076 et 0,032 respectivement. Cette relation peut servir par la suite pour l'évaluation du pouvoir

entartrant des eaux, en utilisant les valeurs de V_E^{\max} mesurées avec la méthode de QCM électrochimique.

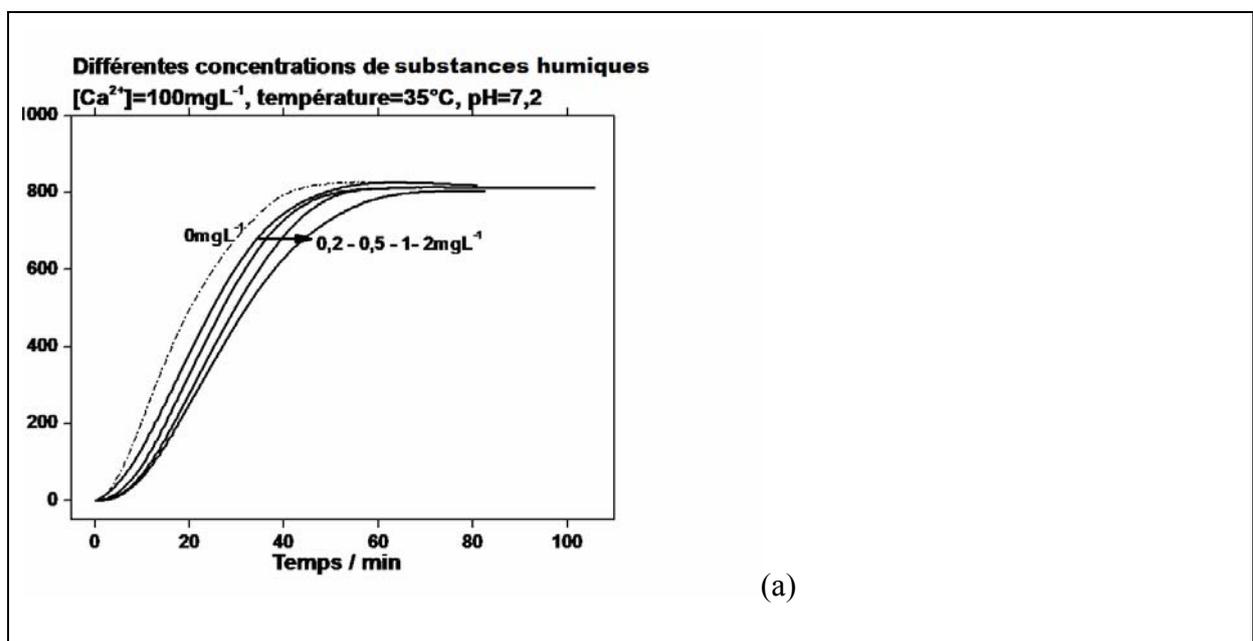
IV.3.5 Propriétés entartrantes des eaux en présence de substances humiques et de kaolinite

Les propriétés entartrantes d'eaux « synthétiques » plus complexes, en présence d'impuretés, ont été étudiées. Plus précisément, des solutions carboniquement pures en présence de substances humiques (sel de sodium d'acide humique, qualité technique, Aldrich) et d'argile (kaolinite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, naturel, Fluka) ont été testées afin de simuler une eau de rivière et d'étudier les effets de ces composés sur les propriétés entartrantes des eaux. La préparation et l'analyse des échantillons (mesures de COT/COD, turbidité, MES) sont présentées dans le chapitre III.1.

IV.3.5.1 Effets des substances humiques sur l'entartrage

(i) Effet sur la vitesse d'entartrage V_E

La figure IV-23 montre que la méthode de QCM électrochimique est suffisamment sensible pour détecter l'effet inhibiteur apporté par ces substances humiques. Cela a été aussi mis en évidence par la méthode PCR (cf. Chapitre IV.2).



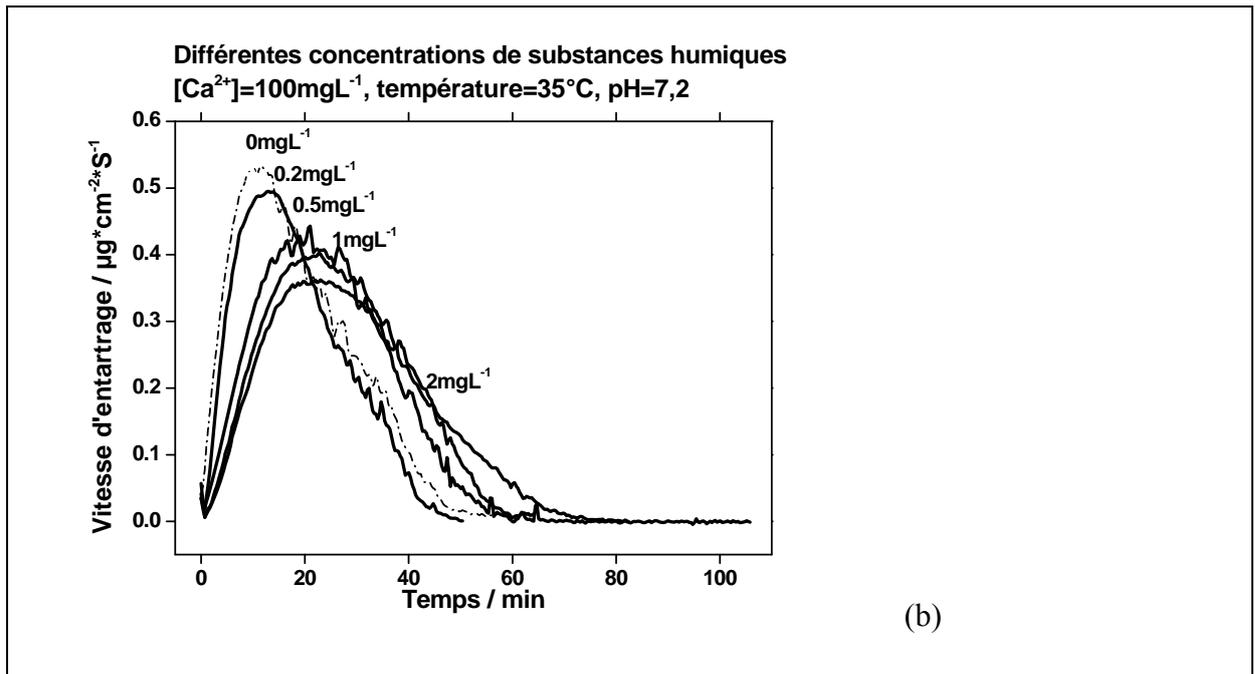


Figure IV-23. Expériences de QCM électrochimique avec des solutions de carbonate de calcium en présence de substances humiques (0mg L⁻¹, 0,2mg L⁻¹, 0,5mg L⁻¹, 1mg L⁻¹, 2mg L⁻¹), avec pH=7,2, potentiel imposé=-1,0V/ECS, [Ca²⁺]=100mgL⁻¹, débit de circulation=300mL min⁻¹, température=35°C: (a) courbes chronoélectrogavimétriques; (b) vitesses d'entartrage associées.

L'efficacité inhibitrice des substances humiques obtenue par la méthode de QCM électrochimique peut être calculée selon l'équation IV-4.

$$\psi_{QCM}^{electrochimique} = \frac{V_{E_0}^{\max} - V_{E_i}^{\max}}{V_{E_0}^{\max}} * 100\% \quad (IV-41)$$

où $V_{E_0}^{\max}$ est la vitesse d'entartrage maximale pour la solution en l'absence de substances humiques, et $V_{E_i}^{\max}$ est la vitesse d'entartrage maximale pour la même solution, mais en présence de substances humiques. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations de substances humiques sont présentés dans le tableau IV-10.

Concentration substances humiques / mg L ⁻¹	[Ca ²⁺]/mol L ⁻¹	V _E ^{max} /μg cm ⁻² s ⁻¹	Efficacité inhibitrice : méthode QCM électrochimique
0	0,0025	0,53	0
0,2	0,0025	0,49	7%
0,5	0,0025	0,43	18%
1	0,0025	0,4	24%
2	0,0025	0,36	32%

Tableau IV-10. Vitesses d'entartrage maximale, V_E^{max}, obtenues avec les expériences de QCM électrochimique sur les solutions de Carbonate de calcium en présence de substances humiques (0mg L⁻¹, 0,2mg L⁻¹, 0,5mg L⁻¹, 1mg L⁻¹, 2mg L⁻¹), avec pH=7,2, potentiel imposé = -1,0V/ECS, [Ca²⁺]=100mg L⁻¹, débit de circulation=300mL min⁻¹, et température=35°C.

(ii) Simulation des courbes chronoélectrogravimétriques

Des simulations sur les courbes obtenues avec ces solutions en présence de différentes concentrations de substances humiques ont aussi été réalisées, grâce au logiciel basé sur le modèle en 3D de courbe chronoélectrogravimétrique (Gabrielli 2002). Les résultats sont présentés dans le tableau IV-11.

Concentration en substances humiques/mg L ⁻¹	k _l /μmol cm ⁻¹ s ⁻¹	k _{v0} /μmol cm ⁻¹ s ⁻¹	A/s ⁻¹	R ²
0	0,068	0,022	0,013	0,98
0,5	0,08	0,018	0,0012	0,96
1,0	0,067	0,015	0,001	0,96
2,0	1,2	0,017	3e-4	0,96

Tableau IV-11. Résultats obtenus avec la simulation des courbes chronoélectrogravimétriques. Nombre maximum de sites potentiels qui permettent la germination par unité de surface, N₀=500 cm⁻², masse molaire de carbonate de calcium, M=100,1 g mol⁻¹.

Les deux constantes de vitesse, k_1 et k_{v0} , restent quasiment constantes pour toutes les concentrations en substances humiques. C'est la vitesse d'apparition des sites de germination, A qui dépend fortement de celles-ci : entre une solution sans substances humiques et la plus forte concentration, cette vitesse a diminué d'un facteur 40. Il est fort probable que ces substances empêchent la formation des sites de germinations mais lorsque la croissance commence, son influence est quasiment nulle.

(iii) Effet sur les formes cristallines du carbonate de calcium

Des mesures de diffraction de rayon-X (DRX) sur les échantillons de tartre électrochimique ont aussi été effectuées. Cela permet d'identifier et de quantifier les différentes formes cristallines de tartre formées sur l'électrode. Les réglages de mesure et la méthode d'analyse des diagrammes de DRX ont été présentés dans la chapitre III.3

Diagrammes DRX de la surface d'or et des substances humiques

Vu que la couche de tartre électrochimique formée sur l'électrode présente un certain niveau de porosité, la contribution de la surface d'or des électrodes des résonateurs à quartz sera également présente sur les diagrammes DRX. Il est donc nécessaire d'analyser le diagramme de diffusion des rayons X de la surface d'or seule (figure IV-24). Ce diagramme de la surface d'or correspond au fond de diffusion, qui doit être soustrait de tous les autres diagrammes obtenus pour les couches de tartre électrochimique.

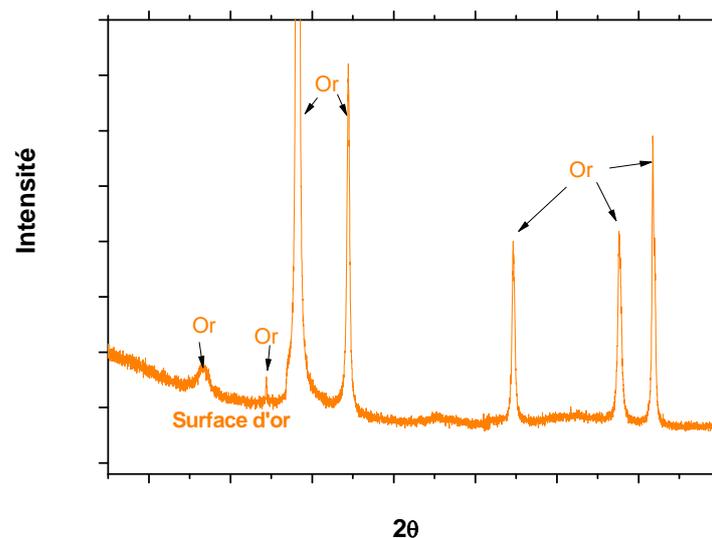


Figure IV-24. DRX de la surface d'or de l'électrode d'une microbalance à quartz.

Ensuite, un diagramme DRX est aussi obtenu sur le produit en phase poudre de substances humiques (figure IV-25). Pendant la mesure DRX, des substances humiques ont été mises sur un support inox, dont le diagramme est soustrait pour l'identification des pics caractéristiques de substances humiques. Les valeurs des angles de diffusion représentant la surface d'or et les substances humiques sont indiqués dans le tableau IV-12.

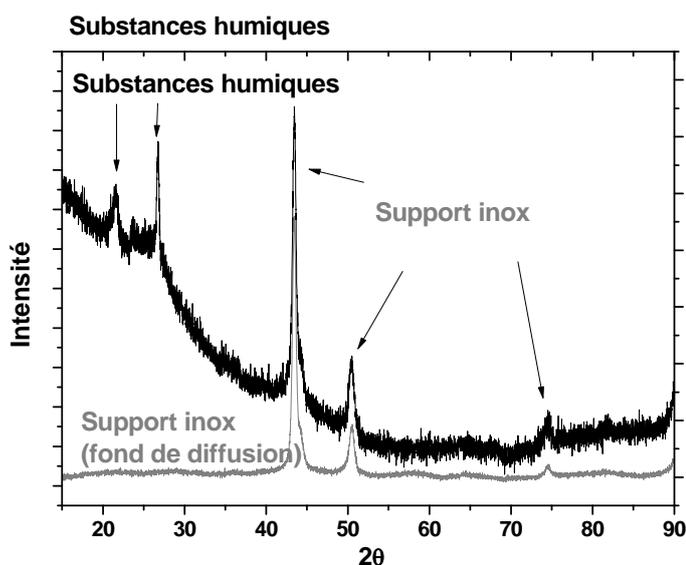


Figure IV-25. DRX des substances humiques sur un support inox.

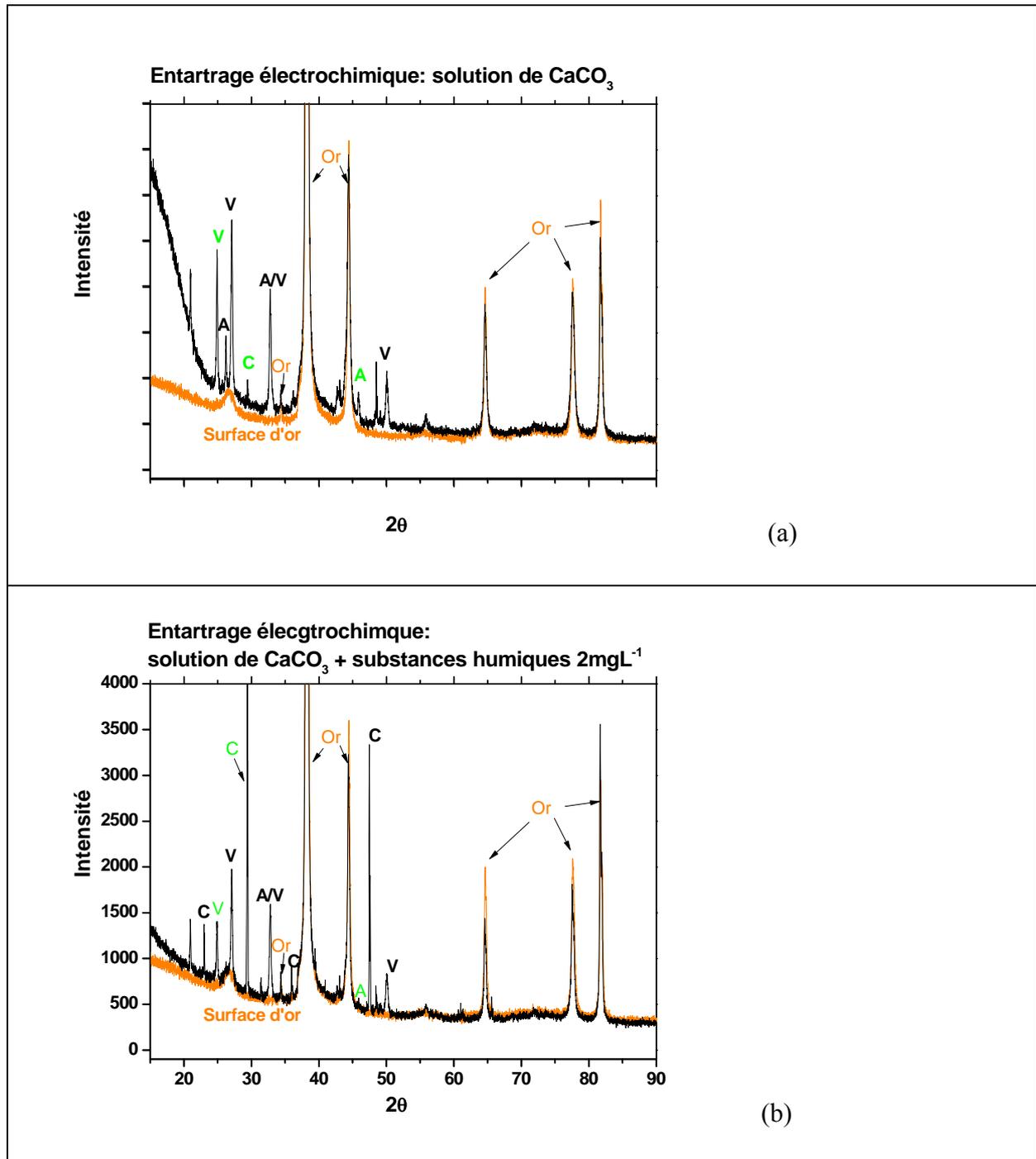
	Valeurs 2θ des pics caractéristiques d'échantillons						
Surface d'or	26,7	34,4	38,2	44,4	64,7	77,6	81,7
Substances humiques	21,6	26,7	-	-	-	-	-

Tableau IV-12. Pics de diffusion de rayon-X représentatifs de la surface d'or et de substances humiques.

Diagrammes DRX de surfaces entartrées par voie électrochimique

La figure IV-26 présente les diagrammes DRX obtenus pour les surfaces d'électrodes entartrées par voie électrochimique, avec des solutions carboniquement pures et en présence des substances

humiques.



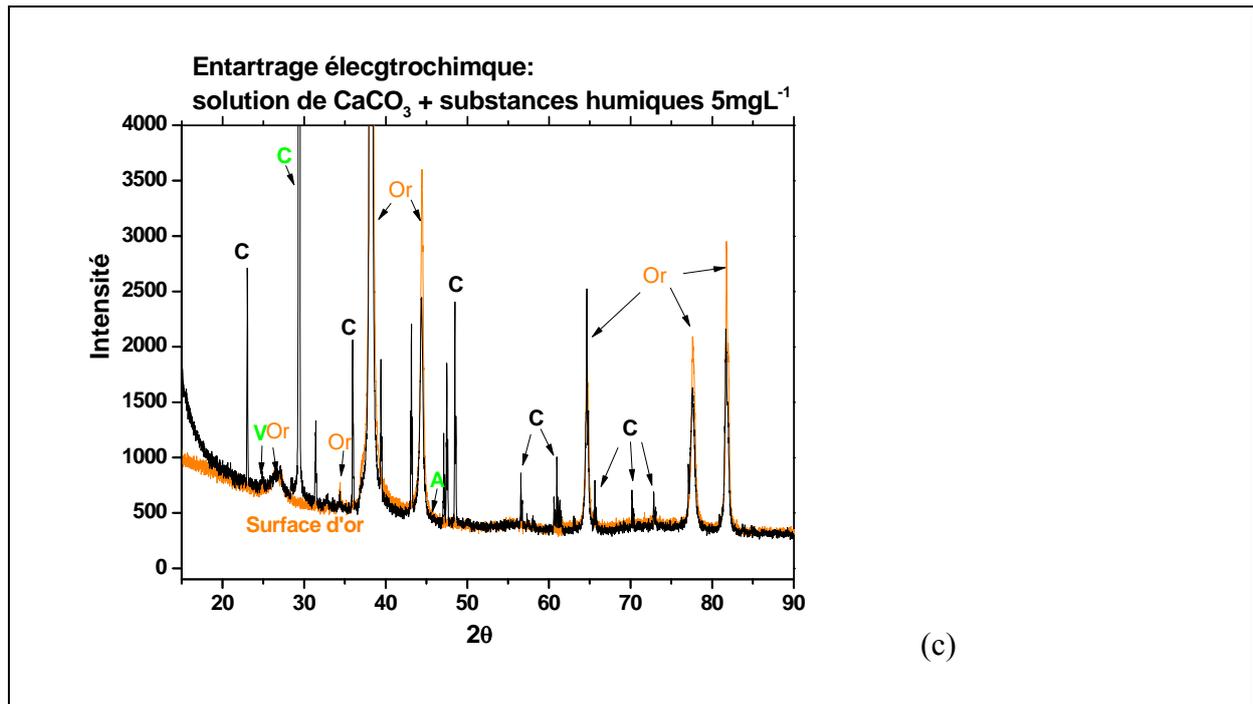


Figure IV-26. Diagrammes DRX obtenus pour des surfaces d'or d'électrodes de microbalance à quartz entartrées par voie électrochimique pour des solutions de carbonate de calcium en présence de substances humiques, avec $\text{pH}=7,2$, potentiel imposé = $-1,0\text{V}/\text{ECS}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 100\text{mg L}^{-1}$, débit de circulation = 300mL min^{-1} , et température = 35°C : (a) substances humiques = 0mg L^{-1} ; (b) substances humiques = 2mg L^{-1} ; (c) substances humiques = 5mg L^{-1} .

Les lettres 'C', 'V' et 'A' indiquent respectivement les pics de diffraction caractéristiques des différentes formes cristallines du carbonate de calcium : C correspond à la calcite, V à la vaterite et A à l'aragonite. Les pics dont les intensités sont utilisées pour le calcul de la quantification des différentes formes sont signalés par une lettre de couleur verte. Les intensités de ces pics et la proportion estimée des différentes formes cristallines sont présentées dans le tableau IV-13.

	CaCO ₃ électrochimique	CaCO ₃ électrochimique +substances humiques 2mgL ⁻¹	CaCO ₃ électrochimique +substances humiques 5mgL ⁻¹
Intensité(2θ=29,5) C	950	5795	29064
Intensité (2θ=46) A	849	579	0-414
Intensité (2θ=25) V	2390	1395	800
C mol%	4,3%	31,6%	79,6-82,5%
A mol%	12,2%	10,0%	0-3,6%
V mol%	83,5%	58,4%	16,8-17,5%

Tableau IV-13. Intensités des pics DRX caractéristiques de différentes polymorphes de carbonate de calcium et leurs proportions estimées. (C correspond à la calcite, V à la vaterite et A à l'aragonite).

L'analyse des différents diagrammes DRX obtenus pour le tartre confirme l'hypothèse précédente : la quantité des substances humiques adsorbée pendant la formation du tartre par la voie électrochimique est faible, puisque les pics caractéristiques de substances humiques ne sont pas retrouvés dans les diagrammes obtenues avec des solutions en présence de substances humiques (cf. figure IV-26 (b) (c)).

Toutefois, nous pouvons constater dans le tableau IV-13 que, la présence de substances humiques, ayant un effet d'inhibiteur, peut changer la proportion des différentes formes de carbonate de calcium. Pour l'eau carboniquement pure, les tartres déposés par voie électrochimique correspondent principalement à la vaterite. En présence de substances humiques en concentration croissante, le processus d'entartrage électrochimique est ralenti et la formation de calcite, la forme cristalline la plus stable du carbonate de calcium, est favorisée. Donc la proportion de calcite augmente avec l'augmentation de la concentration de substances humiques, alors que les proportions de vaterite et d'aragonite diminuent. Ce point est confirmé par la figure IV-27 qui présente des images MEB sur des surfaces de QCM entartrées en absence / en présence de substances humiques.

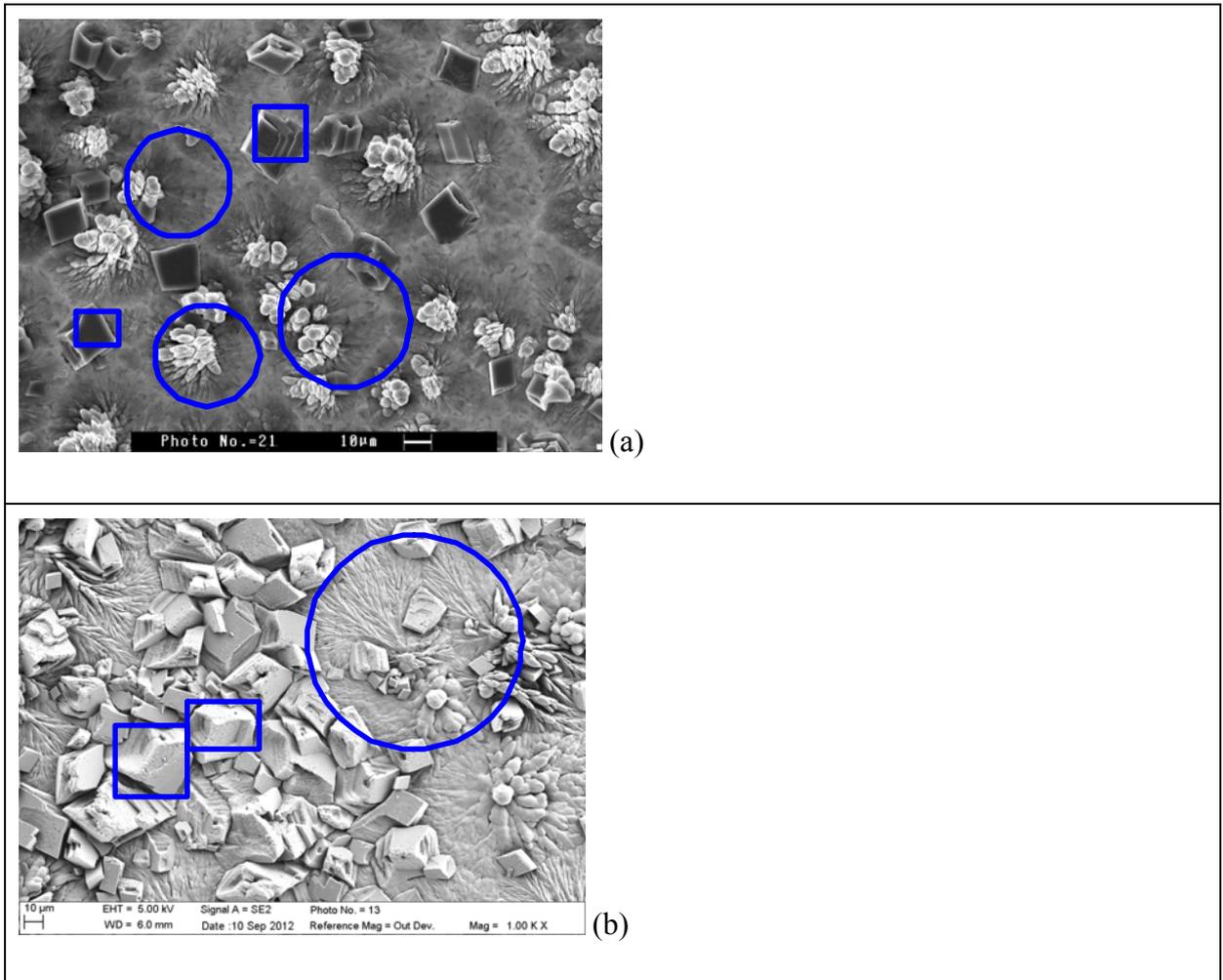


Figure IV-27. Image MEB de : (a) Film de tartre électrochimique dans de l'eau carboniquement pure et (b) Film de tartre électrochimique dans de l'eau carboniquement pure en présence de substances humiques (concentration=2mg L⁻¹). Carré : calcite; rond : vaterite.

Ces images MEB (figure IV-27 (a),(b)) indiquent que les cristaux de carbonate de calcium formés en présence de substances humiques ont des tailles plus grandes que ceux qui sont formés en absence de substances humiques. (vaterite : 80-100µm comparé à 30-50µm ; calcite : 20-50µm comparé à 5-10µm). Cela montre que la présence de substances humiques, pourrait diminuer le nombre de sites de germination sur la surface de l'électrode. Ainsi, il faudrait plus de temps pour que les germes puissent grossir et puissent ainsi former une couche de tartre isolante. Par conséquent, les cristaux formés auraient, au final, des tailles plus importantes.

IV.3.5.2 Effets des argiles (kaolinite) sur l'entartrage

Les propriétés entartrantes d'eaux carboniquement pures en présence de kaolinite ont été également examinées par des tests de QCM électrochimique.

(i) Effet de la kaolinite sur la vitesse d'entartrage maximale V_E^{\max}

Comme montré précédemment par la méthode PCR, la présence de kaolinite influence peu le pouvoir entartrant des eaux « synthétiques ». La figure IV-28 montre que, la vitesse d'entartrage maximale, en présence de kaolinite, est légèrement inférieure à celle obtenue en absence de kaolinite.

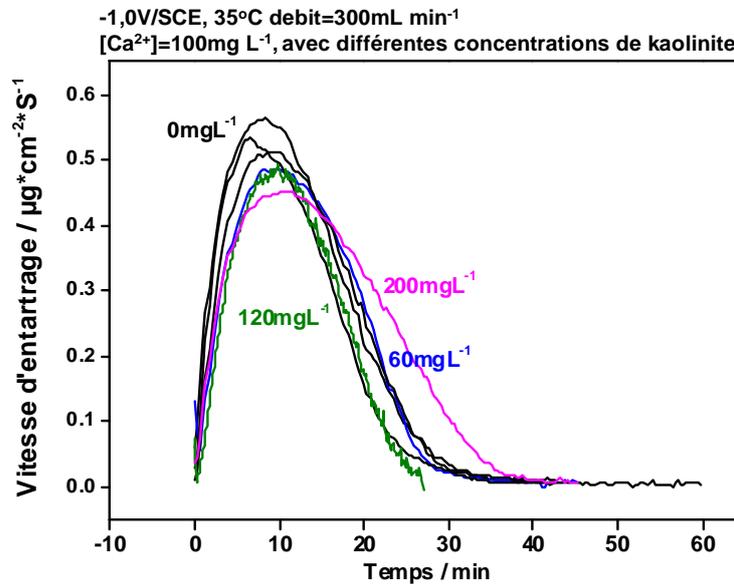


Figure IV-28. Vitesse d'entartrage issues des expériences de QCM électrochimique sur des solutions de carbonate de calcium en présence de kaolinite (0mg L⁻¹, 60mg L⁻¹, 120mg L⁻¹, 200mg L⁻¹), avec pH=7,2, potentiel imposé= -1,0V/ECS, [Ca²⁺]=100mg L⁻¹, débit de circulation=300mL min⁻¹, et température=35°C.

Une valeur d'écart-type/moyen de 5% est mesurée pour les vitesses d'entartrage maximales, V_E^{\max} , obtenues avec des solutions en présence de kaolinite et en absence de kaolinite. Ces fluctuations paraissent entrer dans la marge d'erreur : une même valeur d'écart-type/moyen (4%) a été obtenue par la méthode de QCM électrochimique sur des eaux sans kaolinite dans la partie IV.3.1 (cf. tableau IV-7).

(ii) Effet de la kaolinite sur les formes cristallines du carbonate de calcium

Microscopie à balayage électronique (MEB)

Une comparaison entre les images MEB sur le tartre électrochimique formé, en présence de kaolinite (figure IV-29 (a)(b)) et sans kaolinite (figure IV-27(a) de ce chapitre) illustre que la kaolinite n'a pas d'effet important sur la répartition des différentes formes cristallines du carbonate de calcium. La vaterite est toujours la forme cristalline principale. De plus, la taille des cristaux n'est quasiment pas modifiée en présence de kaolinite. Cela confirme

le fait que la kaolinite a un impact faible sur les dépôts réalisés par entartrage électrochimique.

Toutefois, un examen attentif sur l'image MEB en haute résolution de la surface entartrée en présence de kaolinite (figure IV-29 (c)) montre que, la surface des tartres formée en présence de kaolinite est moins lisse que celle des tartres formés en absence de kaolinite (figure IV-27(a) de ce chapitre). Cela peut être attribué à l'intégration/adsorption de kaolinite dans la structure du carbonate de calcium formé.

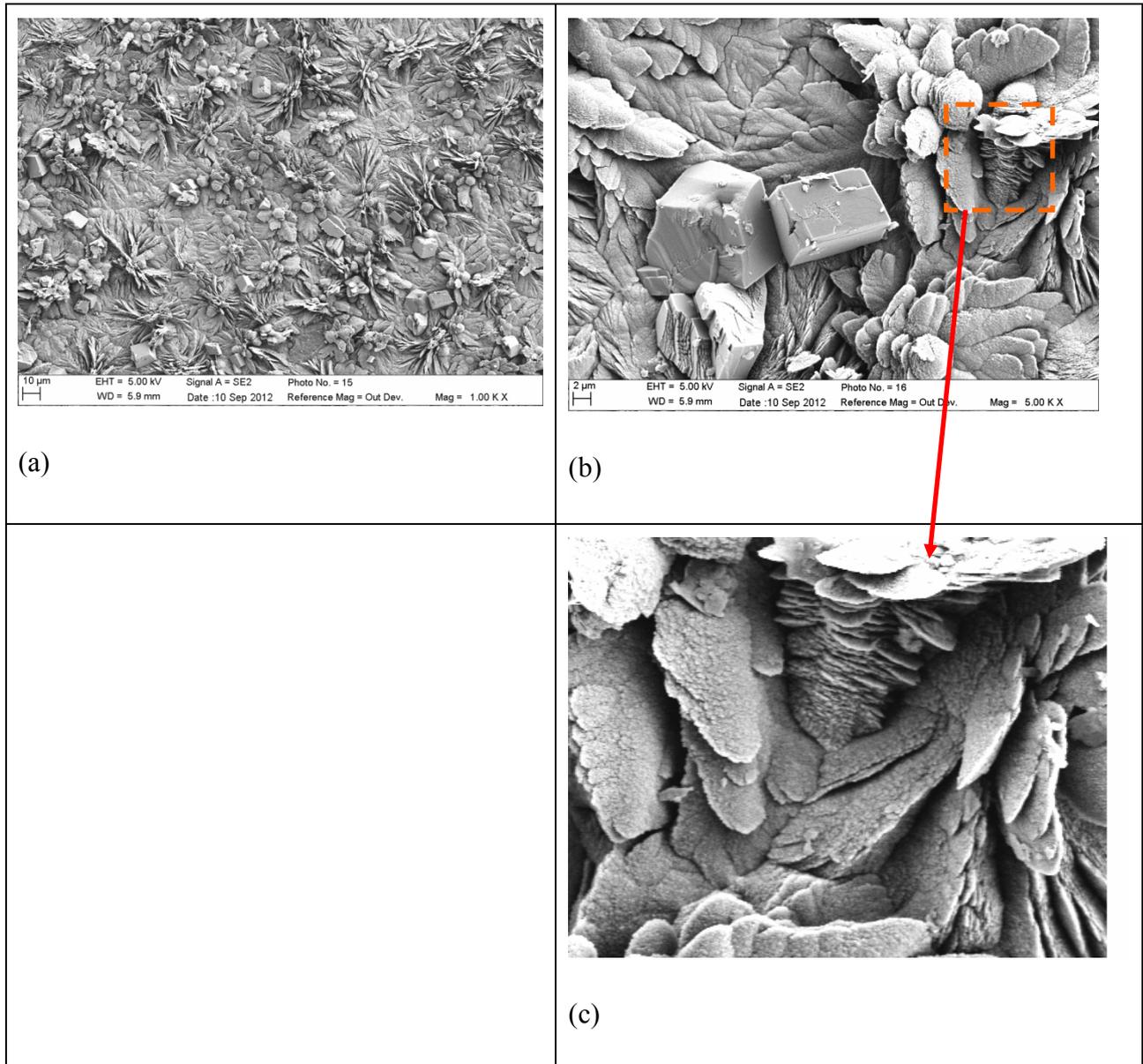


Figure IV-29. Image MEB des tartres formés électrochimiquement sur la surface de l'électrode d'or de la QCM dans une solution de carbonate de calcium en présence de kaolinite= 60mg L^{-1} , $\text{pH}=7,2$, potentiel imposé= $-1,0\text{V/ECS}$, $[\text{Ca}^{2+}]=100\text{mg L}^{-1}$, débit de circulation= 300mL min^{-1} , et température= 35°C .

Spectroscopie infrarouge (IR)

Les phénomènes d'intégration/adsorption des kaolinites discuté précédemment ont été examinés par des mesures en spectroscopie IR. L'analyse par spectrométrie d'absorption infrarouge permet de retrancher l'effet des impuretés. La méthodologie de préparation des échantillons en micro pastille pour la mesure IR est détaillée précédemment dans le chapitre III.

Un spectre IR sur un échantillon de kaolinite seul a été d'abord réalisé pour identifier les pics d'absorbance caractéristiques de la kaolinite (figure IV-30).

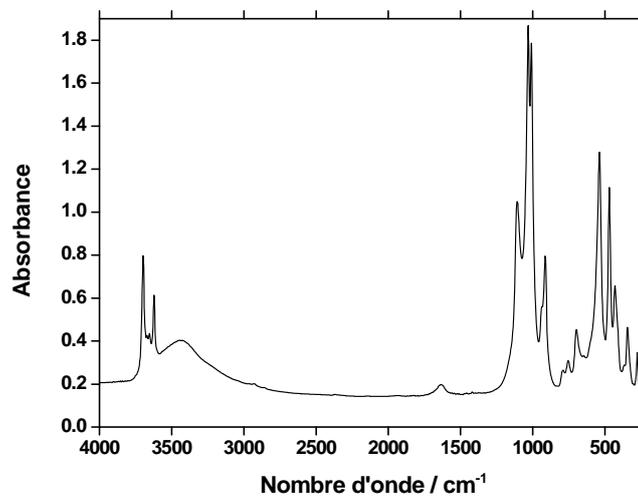


Figure IV-30. Spectre IR sur un échantillon de kaolinite pure.

La figure IV-31 présente les spectres IR associés à des tartres obtenus par voie électrochimique dans une solution carboniquement pure, sans kaolinite et en présence de kaolinite (60mg L^{-1} , 200mg L^{-1}).

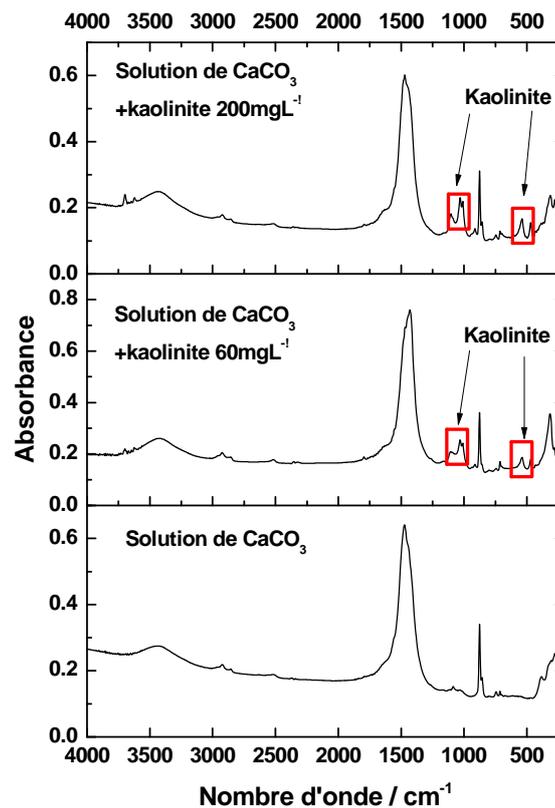


Figure IV-31. Spectres IR sur les tartres électrochimiques formés dans une solution de carbonate de calcium, en absence ou en présence de kaolinite= 60mg L⁻¹, 200mg L⁻¹ ; avec pH=7,2, potentiel imposé= -1,0V/ECS, [Ca²⁺]=100mg L⁻¹, débit de circulation=300mL min⁻¹, et température=35°C.

Des pics d'absorbances caractéristiques de la kaolinite sont observés et indiqués sur les spectres. Plus la concentration de la kaolinite présente en solution est élevée, plus les pics d'absorbance sont importants. Cela illustre l'augmentation de la quantité de kaolinite adsorbée/intégrée sur/dans le tartre.

IV.3.6 Conclusions

En conclusion, un modèle à trois dimensions a été introduit pour décrire le processus d'entartrage électrochimique sur la QCM. Ce modèle nous a permis de déterminer que, la vitesse d'entartrage maximale, V_E^{\max} , était, l'indicateur le plus pertinent du pouvoir entartrant d'une eau donnée. La méthode de QCM électrochimique a été appliquée pour étudier des eaux synthétiques carboniquement pures. Une relation linéaire a été trouvée entre le logarithme du coefficient de sursaturation des solutions et la vitesse d'entartrage maximale, V_E^{\max} , mesurée par cette méthode.

Pour finir, les effets de substances humiques et de la kaolinite sur les propriétés entartrantes d'eaux synthétiques ont été étudiés par QCM électrochimique. Les surfaces d'électrode de QCM entartrées ont été caractérisées par des analyses DRX, IR et MEB.

L'effet inhibiteur des substances humiques a été mis en évidence à la fois par la méthode PCR et la méthode de QCM électrochimique. De plus, la présence de substances humiques, qui ralentit le processus d'entartrage, favorise la formation de calcite. Au contraire, la kaolinite ne joue pas beaucoup sur les propriétés entartrantes des eaux. Elle a cependant une tendance plus marquée à s'intégrer/s'adsorber dans/sur les tartres lors du processus d'entartrage électrochimique.

IV.4 Entartrage sur la QCM pré-Entartrée (méthode d'E-QCM-E)

La capacité d'évaluation du pouvoir entartrant/de précipitation des eaux en présence de substances humiques et de la kaolinite, étudiée par la méthode PCR et la méthode QCM électrochimique, a été discutée précédemment dans les chapitres IV.2 et IV.3. Ces deux méthodes présentent certains désavantages. Par exemple, la méthode PCR ne peut réaliser que des mesures *ex situ*, qui demandent le prélèvement et le conditionnement des échantillons. La mesure en temps réel sur les circuits industriel n'est donc pas possible. De plus, cette méthode nécessite des durées de test relativement longues, surtout pour des eaux ayant un pouvoir entartrant/de précipitation faible (plusieurs heures avant l'observation du phénomène de précipitation). Il est possible que pour des eaux à très faible pouvoir entartrant/ de précipitation, le seuil de précipitation ne puisse jamais être atteint. Ainsi, la méthode PCR ne présente pas une sensibilité suffisamment élevée, pour distinguer différentes eaux qui ne précipitent pas (les temps de précipitation, T_p^{PCR} , sont tous infinis).

L'inconvénient de la méthode QCM électrochimique est lié au fait que le phénomène d'entartrage est fortement accéléré par voie électrochimique à la surface de l'électrode. Ainsi, l'entartrage créé n'est pas représentatif d'un phénomène d'entartrage naturel ou présent dans les circuits de refroidissement.

La méthode d'E-QCM-E a été développée du fait des inconvénients de ces deux méthodes. Le montage expérimental est présenté dans le chapitre III.2.4. Cette méthode doit permettre de réaliser des mesures *in situ*, rapides et proches des conditions d'entartrage naturel/industriel.

Comme présenté précédemment dans le chapitre II.1, une eau ayant un niveau de sursaturation δ entre 1 et le seuil de précipitation homogène spontanée est métastable. Notre étude SAXS a mis en évidence la présence de nano-germes de carbonate de calcium dans une eau métastable avant sa précipitation homogène spontanée. Dans le cas de la méthode E-QCM-E, lorsque l'électrode pré-entartrée est immergée dans une eau métastable, la présence d'une première couche pré-entartrée de carbonate de calcium peut rompre l'équilibre local de sursaturation. En effet, cette surface pré-entartrée peut servir de sites d'adsorption pour les germes de carbonate de calcium présentant dans l'eau. Ainsi le changement de masse lié à la croissance du tartre peut être mesuré par la QCM. La méthode E-QCM-E est donc capable de détecter le phénomène d'entartrage même si l'eau n'a pas encore précipité.

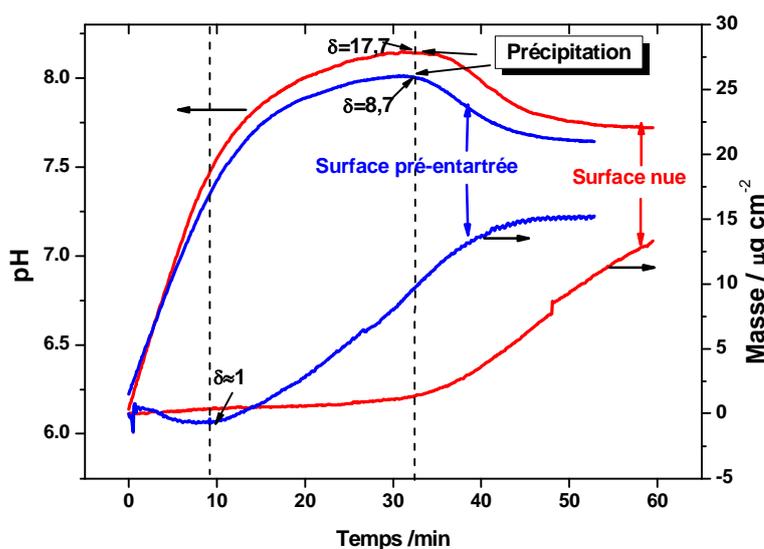


Figure IV-32. Évolution du pH des solutions et de la masse de carbonate de calcium déposé sur la surface d'une QCM. Température=30°C, solution carboniquement pure avec $[Ca^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$. En bleu : QCM avec surface pré-entartrée ; en rouge : QCM avec surface d'électrode d'or nue.

La figure IV-32 présente une comparaison entre deux tests d'entartrage, un sur une QCM pré-entartrée et l'autre sur une QCM avec la surface d'or nue. Pour chaque test, une même solution carboniquement pure est agitée pour accélérer le dégazage du CO_2 , ce qui a pour conséquence d'augmenter la valeur du pH de la solution. En même temps, la solution est pompée en continu et envoyée vers une cellule en couche mince contenant une des deux QCM mentionnées précédemment. L'évolution de la masse du carbonate de calcium déposée sur les deux QCM et celle du pH des solutions en fonction du temps est présentée figure IV-32.

Il a été montré qu'avec la QCM avec l'électrode d'or nue, avant que la solution n'atteigne son seuil de précipitation homogène spontanée, il n'y a quasiment pas de variation de la masse de carbonate de calcium déposée sur la QCM. Au contraire, pour la QCM avec une surface pré-entartrée, une variation importante de la masse du carbonate de calcium déposée peut être détectée, même avant que la solution n'atteigne son seuil de précipitation. De plus, avant le seuil de précipitation, cette variation de masse est très fortement liée au changement du pH, qui est indicatif du niveau de sursaturation δ de la solution. L'interprétation fine proposée est la suivante : au début du test, la solution (pH de l'ordre de 6) est plutôt 'agressive'. Cela entraîne une vitesse de dissolution de la couche pré-entartrée de carbonate de calcium plus importante que celle d'entartrage, et donc une diminution de la masse de tartre mesurée par la QCM. Lorsque le pH augmente, la solution devient de plus en plus 'calcifiante', ainsi la vitesse d'entartrage augmente progressivement et la vitesse de dissolution

diminue. Lorsque la solution dépasse l'équilibre calco-carbonique (coefficient de sursaturation $\delta > 1$), la vitesse d'entartrage devient plus importante que celle de dissolution et ainsi la masse de tartre détectée par la QCM commence à augmenter.

Cela montre bien l'avantage apporté par la QCM pré-entartrée. Elle est beaucoup plus sensible à la variation du coefficient de sursaturation δ d'une eau donnée, avant sa précipitation homogène spontanée, comparée à la QCM avec une surface d'or nue.

IV.4.1 Relation entre la vitesse d'entartrage et le coefficient de sursaturation d'une eau

Dans un test d'E-QCM-E, le dégazage de l'eau étudiée est bloqué pour que son niveau de sursaturation soit plus stable pendant l'essai. Si on suppose que le niveau de sursaturation d'une eau testée est plus ou moins stable au cours d'un essai d'E-QCM-E, son pouvoir entartrant est liée à sa vitesse d'entartrage moyenne, V_E^{moy} , qui peut être approximativement estimée à partir des données (courbes $m(t) \sim t$) obtenues par la méthode d'E-QCM-E. Comme présenté sur la figure IV-33 et par l'équation IV-42, en traçant tous les points de mesure d'une courbe de $m(t) \sim t$ par la fonction linéaire, la pente de cette fonction linéaire représente la vitesse d'entartrage moyenne, V_E^{moy} .

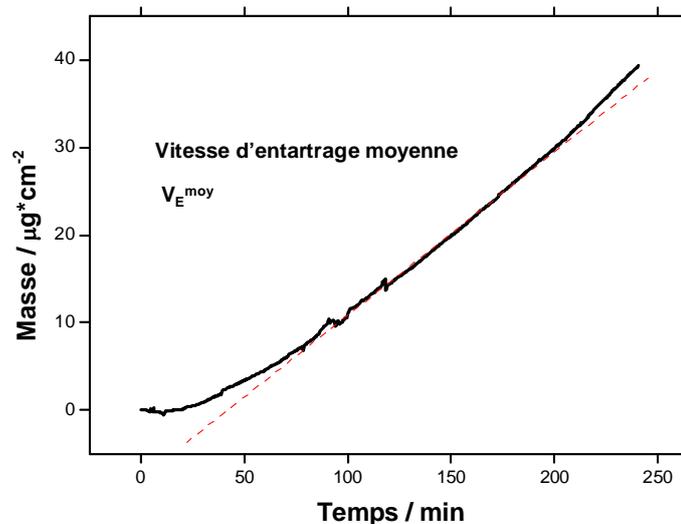


Figure IV-33. Evolution de la masse du carbonate de calcium mesurée par l'E-QCM-E, température=35°C, solution carboniquement pure avec $[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH} = 7,2-7,3$.

$$V_E^{moy} = \frac{\Delta m(t)}{\Delta t} \quad (\text{IV-42})$$

La figure IV-34 présente un exemple des courbes $m(t) \sim t$ obtenues avec la méthode E-QCM-E, pour des solutions carboniquement pures à différentes concentrations (différents niveaux de sursaturation

δ). Il a été montré que, plus le coefficient de sursaturation de la solution est élevé, plus la pente d'augmentation de la masse en fonction du temps est importante.

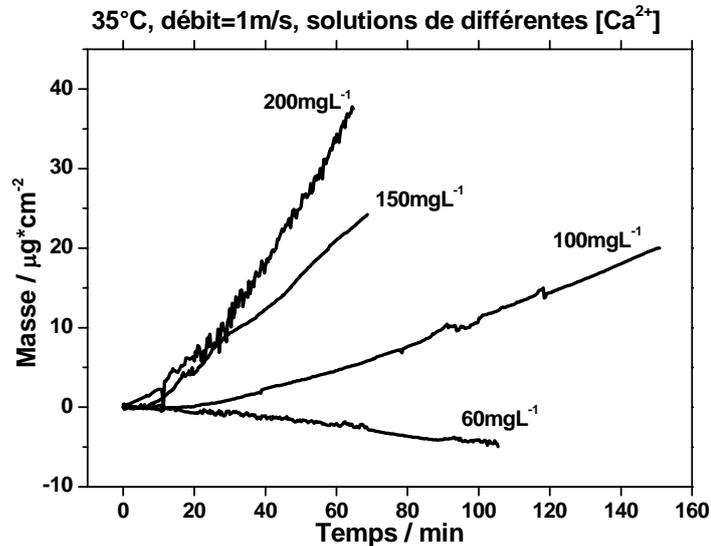


Figure IV-34. Évolution de la masse du carbonate de calcium mesurée par la méthode d'E-QCM-E. Température=35°C, pH=7,1-7,5, vitesse de circulation=1m min⁻¹, solutions carboniquement pures avec [Ca²⁺]=60mg L⁻¹, [Ca²⁺]=100mg L⁻¹, [Ca²⁺]=150mg L⁻¹ et [Ca²⁺]=200mg L⁻¹, dont la valeur moyen de sursaturation, δ_{moy} , calculée à partir du pH moyen de chaque essai et les concentrations associées sont respectivement : $\delta_{\text{moy}}=0,9-2,8-9,2-10,3$

Pour la solution possédant un faible coefficient de sursaturation ($[Ca^{2+}]=60\text{mgL}^{-1}$, $\delta_{\text{moy}}=0,9$), la vitesse de dissolution du carbonate de calcium préexistant est plus rapide que sa croissance. Ainsi, la masse du carbonate de calcium diminue globalement à la surface de l'électrode, ce qui donne une vitesse globale d'entartrage négative, $V_E^{\text{moy}} < 0$. Ceci est logique puisqu'on peut considérer que l'eau est agressive pendant la plus grande durée de l'essai.

Il est trouvé que, dans un test typique de E-QCM-E, même si le système de circulation d'eau est quasiment fermé, il y a toujours un faible dégazage qui entraîne une augmentation très lente du pH. Comme montré figure IV-35, au départ du test, le pH augmente très lentement (0,1 unité/heure), et une augmentation graduelle de la pente de courbe $m(t) \sim t$ est observée. Ainsi, la vitesse d'entartrage instantanée, V_E^{inst} , est introduite, qui correspond à la dérivée instantanée de la masse en fonction du temps pour chaque point de mesure.

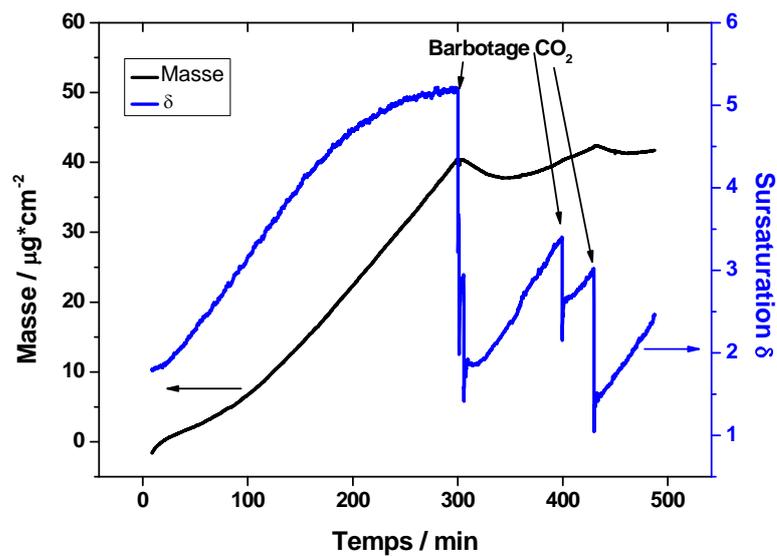


Figure IV-35. Test d'E-QCM-E, température=35°C, solution carboniquement pure avec $[Ca^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$. En noir : Evolution de la masse du carbonate de calcium, mesurée par la méthode d'E-QCM-E, en fonction du temps; en bleu : l'évolution du coefficient de la sursaturation de la solution en fonction du temps.

Dès qu'un barbotage de CO_2 dans la solution est effectué, cela entraîne une diminution du pH, des chutes du coefficient de sursaturation de la solution sont engendrées. Dans la figure IV-35, ces changements brusques du coefficient de sursaturation se traduisent par une variation rapide de la pente de courbe $m(t) \sim t$ et par conséquent, une diminution rapide de la vitesse d'entartrage instantanée, V_E^{inst} . Il est observé que cette valeur de V_E^{inst} est devenue négative lors du premier et le troisième barbotage de CO_2 , mais les valeurs de coefficient de sursaturation correspondantes ne sont pas inférieures que 1. Cela peut être expliqué par le fait que le calcul du coefficient de sursaturation est basé sur la constante de dissolution de calcite, alors que une surface pré-entartrée par voie électrochimique est composé d'une mélange de vaterite et de calcite. Donc, le coefficient de sursaturation calculé peut être surestimé. La figure IV-35 montre bien la grande sensibilité de la méthode de E-QCM-E, vis-à-vis de la variation du coefficient de sursaturation, δ , d'une solution carboniquement pure.

Vue cette sensibilité et la difficulté de stabiliser le pH d'une eau testée durant l'essai, il est difficile d'obtenir une vitesse d'entartrage totalement constante au cours d'un test d'E-QCM-E. Il a donc été proposé d'évaluer la vitesse d'entartrage instantanée, V_E^{inst} pour chaque point de mesure. Les valeurs du coefficient de sursaturation, δ , associé peuvent être calculées à partir du pH mesurée, selon la méthode de Legrand-Poirier (Legrand & Poirier 1981), déjà introduite dans le chapitre II.1 (équation IV-43) :

$$\delta = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]} \cdot 10^{pK_s(T) - pK_2(T) - 2\varepsilon(F)} \quad (IV-43)$$

$$\varepsilon(F) = \frac{\sqrt{F}}{1 + 1,4\sqrt{F}}$$

Pour les solutions carboniquement pures utilisées dans ce travail, il est supposé que $[HCO_3^-] \approx 2[Ca^{2+}]$ et que pour $pH=5,5-8,0$, les concentrations d'ions H^+ , OH^- , et CO_3^{2-} sont négligeables par rapport aux ions HCO_3^- et Ca^{2+} . Ainsi, la force ionique peut être calculée selon la formule :

$$F \approx \frac{1}{2} (4[Ca^{2+}] + [HCO_3^-]) \approx 3[Ca^{2+}] \quad (IV-44)$$

L'équation IV-43 devient alors :

$$\delta = 2[Ca^{2+}]^2 \cdot 10^{pH + pK_s(T) - pK_2(T) - \frac{2\sqrt{3}[Ca^{2+}]}{1 + 1,4\sqrt{3}[Ca^{2+}]}} \quad (IV-45)$$

Pour les tests effectués à 35°C, la valeur de pK_2 a été estimée à 10,25 et celle de pK_s à 8,54. Pour plusieurs tests d'E-QCM-E avec des solutions ayant différents niveaux de sursaturation à 35°C, les valeurs de δ ont été déterminées grâce à l'équation IV-45 pour chaque point de mesure, pour lesquels les valeurs de pH et la concentration en calcium sont connues. En parallèle, la dérivée instantanée de la courbe $m(t) \sim t$ a été calculée pour obtenir la vitesse d'entartrage instantanée, V_E^{inst} pour chaque point de mesure associé.

Selon la discussion du chapitre II.1.2.3 sur la précipitation/l'entartrage de carbonate de calcium sur une surface pré-entartrée, une relation a été établie entre le coefficient de sursaturation de la solution et la vitesse d'entartrage/dissolution théorique, noté V_R :

$$V_R = \begin{cases} k'[\delta^{\frac{1}{2}} - 1]^n & \delta > 1 \\ k'[1 - \delta^{\frac{1}{2}}]^n & \delta < 1 \end{cases} \quad (IV-46)$$

Lorsque $\delta > 1$, V_R , vitesse d'entartrage théorique, est positive ce qui correspond à un dépôt et si $\delta < 1$, V_R , est négative, ce qui correspond à un processus de dissolution majoritaire. Cette relation théorique peut être utilisée pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus avec les tests d'E-QCM-E. En effet, V_E^{inst} est égale à V_R pour $\delta > 1$ et à $-V_R$ pour $\delta < 1$. Selon l'équation IV-46, il existe une fonction

puissance entre V_E^{inst} et $(\delta^{1/2}-1)$. La figure Iv-36 présente les points de mesure de V_E^{inst} en fonction de $(\delta^{1/2}-1)$, obtenus par plusieurs tests d'E-QCM-E sur des solutions carboniquement pure de différents niveaux de sursaturation.

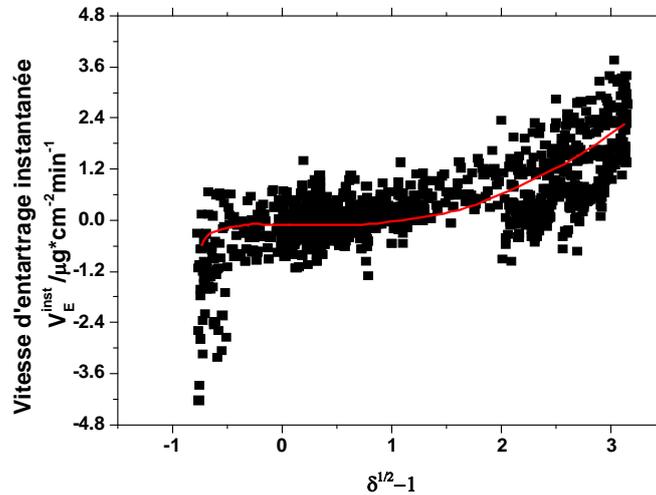


Figure IV-36. Vitesse d'entartrage instantanée V_E^{inst} en fonction de $(\delta^{1/2}-1)$. Résultats obtenus selon plusieurs tests d'E-QCM-E, température=35°C, vitesse de circulation=1m min⁻¹, solution carboniquement pure avec $[Ca^{2+}]$ =60 mg L⁻¹, 100mg L⁻¹, 150mg L⁻¹, 200mg L⁻¹ pour pH=6,8-7,8.

Basé sur l'équation IV-46, un ajustement a été réalisé en utilisant le logiciel Origin, qui établit une relation puissance entre V_E^{inst} et $(\delta^{1/2}-1)$:

$$V_E^{inst} = \begin{cases} 0,105[\delta^{\frac{1}{2}} - 1]^{2,46} & \delta > 1 \\ -0,193[1 - \delta^{\frac{1}{2}}]^{1,55} & \delta < 1 \end{cases} \quad (IV-47)$$

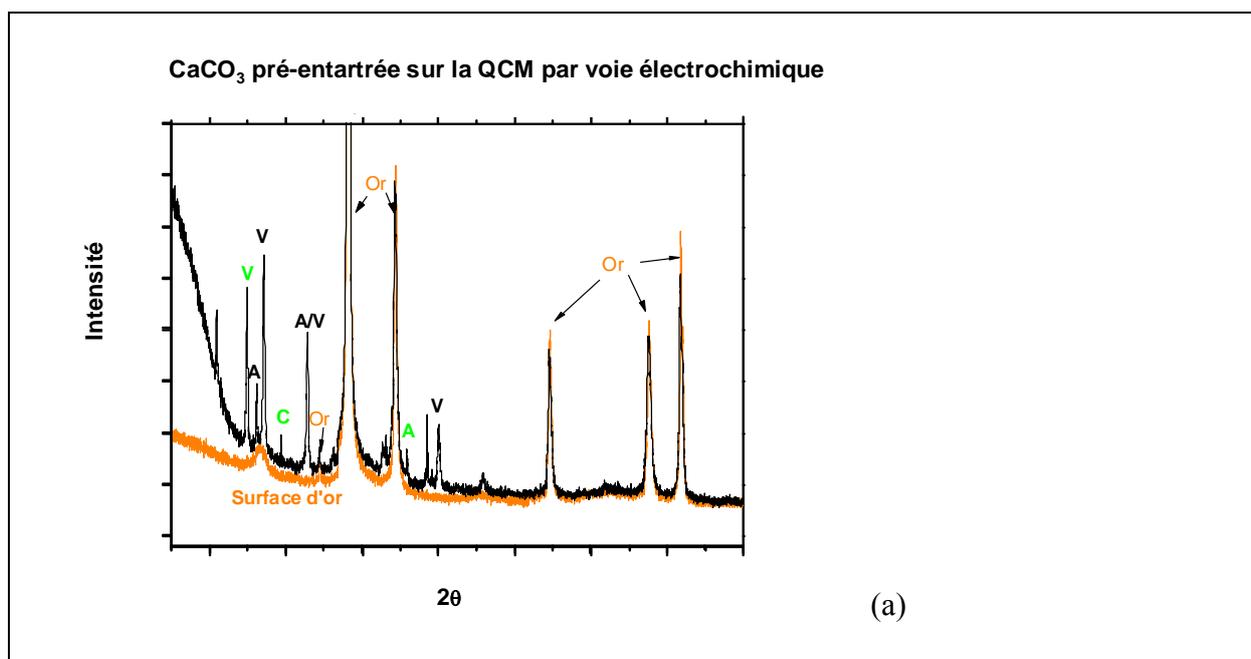
Ainsi, l'équation IV-47 peut être utilisée pour estimer le pouvoir entartrant d'une eau à partir de la valeur de V_E^{inst} pour une eau dont le coefficient de sursaturation est instable, ou V_E^{moy} pour une eau plus ou moins stable, mesurées par la méthode E-QCM-E.

IV.4.2 Formes cristallines du carbonate de calcium sur la QCM pré-entartrée

Selon les caractérisations DRX et MEB présentées dans le chapitre IV.3.5.1 sur le carbonate de calcium formé en voie électrochimique sur la QCM, la vatérite représente le composé principal de cette première couche de tartre électrochimique ; c'est la forme cristalline du carbonate de calcium la moins stable thermodynamiquement. Quand cette couche de tartre entre en contact avec l'eau, il peut

avoir lieu non seulement une variation de la masse de ce film, mais aussi, très probablement, la transformation en d'autres formes cristallines. Il existe deux voies possibles pour la transformation de la forme instable à des formes plus stables: (i) transformation directe à l'état solide (Peric 1996) et (ii) transformation par un processus de dissolution-recristallisation. (Davey 1986, Mullin 1993). Dans le premier cas, un réarrangement interne de la structure cristalline se produit ; dans le second cas, la transformation a lieu par le biais de la dissolution de la phase instable, accompagnée par la germination et la croissance de formes plus stables. Vu que l'énergie nécessaire pour la transformation par réarrangement interne est élevée, la transformation par voie de dissolution-recristallisation est, sans doute, le principal mécanisme pour la transformation entre les différentes formes cristallines du carbonate de calcium. De plus, la transformation à l'état solide peut être exclue pour notre étude : lors la préparation de nos expériences, la vaterite, le principal composant de la couche de carbonate de calcium sur l'électrode formée par voie électrochimique, n'est pas transformée en d'autres phases.

Des mesures DRX ont été réalisées sur la couche de carbonate de calcium formée à différents moments du test d'E-QCM-E. Cela permet d'étudier l'évolution des différentes formes cristallines du carbonate de calcium au cours du test d'E-QCM-E. Une comparaison est réalisée avec les diagrammes DRX obtenus pour la première couche de carbonate de calcium formée par voie électrochimique (figure IV-37 (a)), et la couche de tartre après 1,5h et 4h d'entartrage sur la QCM pré-entartrée (par la méthode d'E-QCM-E) dans une eau carboniquement pure (figure IV-37 (b)(c)).



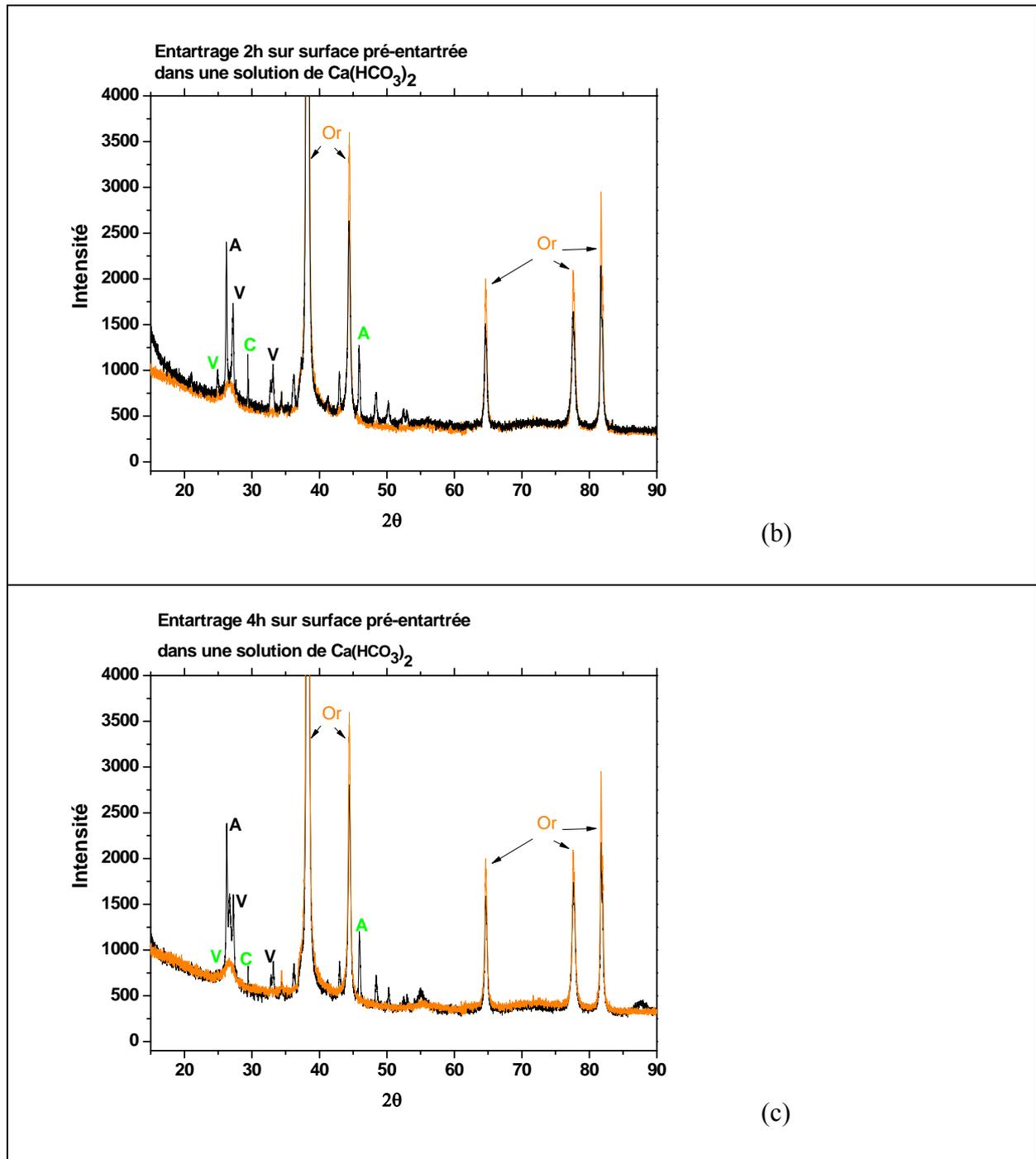


Figure IV-37. Diagrammes DRX obtenus pour les couches de tartre formées sur la QCM pré-entartree avec la méthode d'E-QCM-E. (a) QCM pré-entartree par voie électrochimique ; (b) couche de tartre formée sur QCM pré-entartree après 1,5 h ; (c) couche de tartre formée sur la QCM pré-entartree après 4h d'entartrage. $\text{pH}=7,2-7,4$, $[\text{Ca}^{2+}]=100\text{mg L}^{-1}$, vitesse de circulation= 1m min^{-1} et température= 35°C . A = Aragonite, C= Calcite, V=Vatérite

Dans la figure IV-37, les lettres 'C', 'V' et 'A' indiquent respectivement les pics caractéristiques de diffraction pour différentes formes cristallines du carbonate de calcium. Les pics dont les intensités sont utilisées pour la quantification de différentes

formes cristallines (voir chapitre III. 3.3 pour la méthode de quantification) sont signalés par des lettres en couleur verte. Les intensités de ces pics et les proportions molaires calculées pour chaque forme cristalline sont présentées dans le tableau IV-14.

	CaCO ₃ pré-entartré par voie électrochimique	Entartrage 1,5h sur QCM pré-entartrée	Entartrage 4h sur QCM pré-entartrée
C 29,5	950	1166	831
A 46	849	1277	1200
V 25	2390	1018	772
C%	4,3%	8,97%	7,9%
A%	12,2%	31,0%	35,97%
V%	83,5%	60,0%	56,1%

Tableau IV-14. Intensités des pics caractéristiques DRX pour les différentes formes cristallines du carbonate de calcium et leurs proportions molaires calculées (C correspond à la calcite, V à la vatérite et A à l'aragonite).

D'après ce tableau, la proportion de vatérite diminue lorsque celle d'aragonite augmente au cours du test d'E-QCM-E. Cela montre que lorsque la surface pré-entartrée est immergée dans une solution contenant des ions actifs (Ca^{2+} , CO_3^{2-}), le carbonate de calcium en phase vatérite, qui est le moins stable thermodynamiquement, se dissout, en parallèle avec la formation d'une phase plus stable, l'aragonite. Il faut noter que dans les CRF réels, la calcite est la forme cristalline la plus souvent observée. Cela peut être expliqué par le fait que les eaux testées dans cette étude sont des eaux carboniquement pures, alors que les eaux de rivière, utilisées dans les CRF réels, sont beaucoup plus complexes. La présence de certains composés, par exemple des substances humiques, dans l'eau de rivière, peut fortement favoriser la formation de calcite.

IV.4.3 Propriétés entartrantes d'eaux en présence de substances humiques et de kaolinite

IV.4.3.1 Effets des substances humiques sur l'entartrage

(i) Effet sur la vitesse d'entartrage

L'effet inhibiteur des substances humiques sur la formation du carbonate de calcium a été démontré par la méthode PCR et la méthode de QCM électrochimique. Des solutions carboniquement pures en présence de différentes concentrations de

substances humiques ont également été testées par la méthode QCM pré-entartrée (figure IV-38).

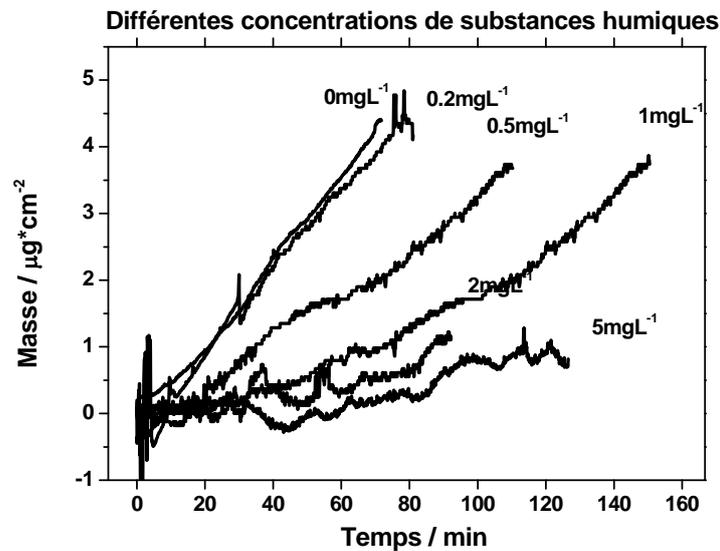


Figure IV-38. Variation de la masse du carbonate de calcium sur une surface de QCM pré-entartrée en fonction du temps pour des eaux carboniquement pures en présence de substances humiques à différentes concentrations : 0mg L^{-1} , $0,2\text{mg L}^{-1}$, $0,5\text{mg L}^{-1}$, 1mg L^{-1} , 2mg L^{-1} , $\text{pH}=7,2-7,3$, $[\text{Ca}^{2+}]=100\text{mg L}^{-1}$, vitesse de circulation= 1m min^{-1} et température= 35°C .

La figure IV-38 montre que la méthode de QCM pré-entartrée est également capable de détecter l'effet inhibiteur des substances humiques sur l'entartrage. L'efficacité inhibitrice des substances humiques mesurée par la méthode de QCM pré-entartrée peut être calculée selon l'équation IV-48 :

$$\psi_{E-QCM-E} = \frac{V_{E0}^{moy} - V_{Ei}^{moy}}{V_{E0}^{moy}} \cdot 100\% \quad (\text{IV-48})$$

où V_{E0}^{moy} est la vitesse d'entartrage moyenne pour l'eau en absence de substances humiques et V_{Ei}^{moy} est la vitesse d'entartrage moyenne pour la même eau, mais en présence d'une certaine concentration de substances humiques. Les efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de substances humiques sont calculées selon l'équation IV-48 et rapportées dans le tableau IV-15. Les efficacités inhibitrices obtenues avec la méthode PCR et la méthode QCM électrochimique sont rappelées pour comparaison.

Concentrations substances humiques / mgL^{-1}	$[\text{Ca}^{2+}]/\text{molL}^{-1}$	$V_E^{\text{Moy}}/\mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$	Efficacité inhibitrice par la méthode E-QCM-E	Efficacité inhibitrice par la méthode QCM électrochimique (cf. chapitre IV.3)
0	0,0025	7,44	0	0
0,2	0,0025	5,93	20%	7%
0,5	0,0025	3,39	54%	18%
1	0,0025	2,14	71%	24 %
2	0,0025	0,97	87%	32%
5	0,0025	0,85	89%	-

Tableau IV-15. Vitesses d'entartrage moyennes, V_E^{Moy} , obtenues avec les expériences d'E-QCM-E sur les solutions de carbonate de calcium en présence de substances humiques (0mgL^{-1} , $0,2\text{mgL}^{-1}$, $0,5\text{mgL}^{-1}$, 1mgL^{-1} , 2mgL^{-1}), $\text{pH}=7,2-7,3$, $[\text{Ca}^{2+}]=100\text{mgL}^{-1}$, vitesse de circulation= 1m min^{-1} , température= 35°C .

Le tableau IV-15 montre que, par rapport à la méthode QCM électrochimique, les valeurs d'efficacité inhibitrice des différentes concentrations de substances humiques mesurées par la méthode d'E-QCM-E sont plus élevées. En effet, la méthode de QCM électrochimique est basée sur un effet électrochimique qui augmente le pH localement et accélère fortement le phénomène d'entartrage sur la surface d'électrode. Cette procédure d'entartrage est trop rapide pour que les substances humiques présentes dans l'eau puissent être adsorbées sur la surface du carbonate de calcium et ainsi, manifester un effet inhibiteur efficace. En ce qui concerne la méthode d'E-QCM-E, qui n'est pas basée sur l'effet électrochimique pour la formation du tartre et simule des conditions d'entartrage naturel/industriel, la mesure de l'effet inhibiteur des substances humiques est mieux mise en valeur.

(ii) Effet sur les formes cristallines de carbonate de calcium

La mesure DRX a également été effectuée sur le tartre formé par la méthode d'E-QCM-E dans une solution de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ en présence de substances humiques. Une comparaison a été réalisée entre différentes mesures. La figure IV-39 présente les mesures DRX sur une couche de tartre formée sur la QCM pré-entartrée après 4h d'entartrage (méthode d'E-QCM-E) dans une eau en présence de

substances humiques. Il sera possible de comparer ces résultats avec ceux obtenus auparavant :

- première couche de carbonate de calcium formée par voie électrochimique (figure IV-37 (a)),
- couche de tartre après 4h d'entartrage sur la QCM pré-entartrée dans une eau carboniquement pure (figure IV-37 (b)).

Cette comparaison permet de caractériser l'impact des substances humiques sur l'évolution des formes cristallines du carbonate de calcium dans l'eau.

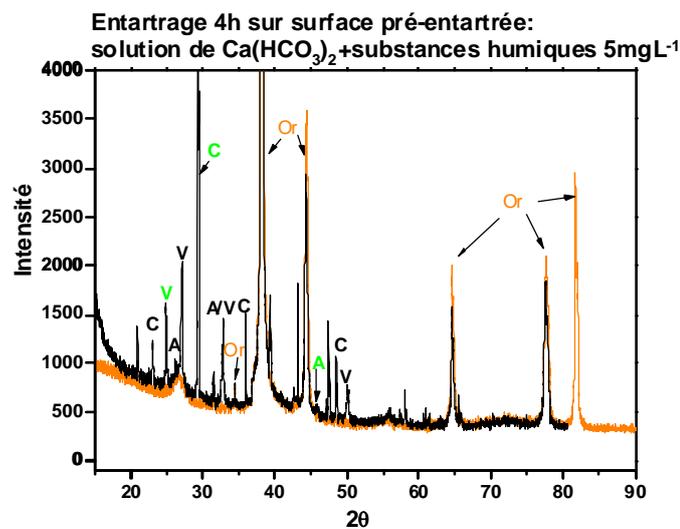


Figure IV-39. Diagrammes DRX obtenus pour les couches de tartre formées sur la QCM pré-entartrée après 4h d'entartrage en présence de substances humiques $=5\text{mg L}^{-1}$. $\text{pH} = 7,2-7,4$, $[\text{Ca}^{2+}] = 100\text{mg L}^{-1}$, vitesse de circulation $= 1\text{m min}^{-1}$, température $= 35^\circ\text{C}$ (A = Aragonite, C = Calcite, V = Vaterite).

Les pics dont les intensités sont utilisées pour la quantification de différentes formes cristallines sont signalés par des lettres de couleur verte. Pour les diagrammes DRX des figures IV-39, IV-37 (a) et (b), les intensités de ces pics et les proportions molaires ont été calculées pour chaque forme cristalline et sont présentées dans le tableau IV-16.

	CaCO ₃ pré-entartré par voie électrochimique	Entartrage 4h sur QCM pré-entartrée	Entartrage 4h sur QCM pré-entartrée + substances humiques 5mg L ⁻¹
C 29,5	950	831	10420
A 46	849	1200	579
V 25	2390	772	1608
C%	4,3%	7,9%	42%
A%	12%	36%	7,4%
V%	83%	56%	50%

Tableau IV-16. Intensités des pics caractéristiques DRX pour différentes formes cristallines du carbonate de calcium et leurs proportions molaires calculées. C correspond à la calcite, V à la vaterite et A à l'aragonite.

Les mesures montrent que les proportions des différentes formes cristallines du carbonate de calcium sont largement modifiées en présence de substances humiques. Après 4h d'entartrage sur la QCM pré-entartrée, la proportion des cristaux de calcite est plus élevée en présence de substances humiques, par rapport à celle qui est obtenue en absence de substances humiques. La présence de substances humiques, qui ralentit la cinétique de précipitation, favorise ainsi la formation de calcite, qui est la forme cristalline la plus stable thermodynamiquement. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par les méthodes PCR et QCM électrochimique.

IV.4.3.2 Effets de la kaolinite sur l'entartrage sur surface pré-entartrée

(i) Effet sur la vitesse d'entartrage

L'effet de la kaolinite sur la vitesse d'entartrage a été étudié par la méthode d'E-QCM-E. Des tests sur des eaux en présences de différentes concentrations de kaolinite ont été effectués et comparés avec les résultats obtenus pour une solution carboniquement pure (figure IV-40)

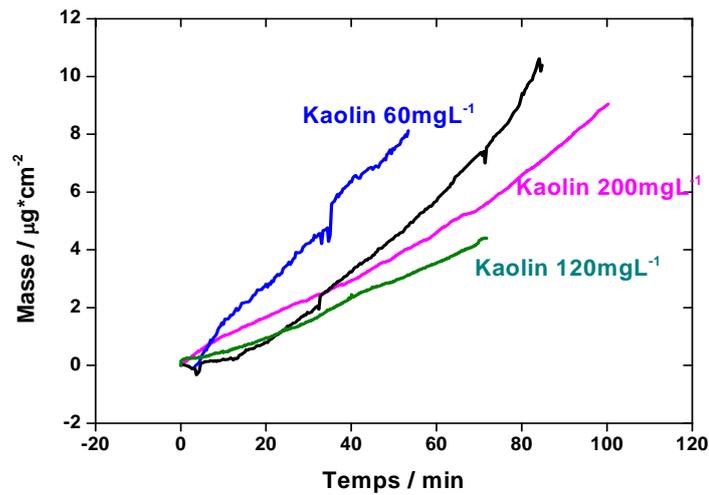


Figure IV-40. Changement de la masse de carbonate de calcium sur la surface d'une QCM pré-entartrée en fonction du temps pour des solutions chroniquement pures et en présence de kaolinite à différentes concentrations : 60 mg L^{-1} , 120 mg L^{-1} , 200 mg L^{-1} , $\text{pH}=7,2-7,4$, $[\text{Ca}^{2+}]=100 \text{ mg L}^{-1}$, vitesse de circulation= 1 m min^{-1} et température= 35°C .

Les valeurs de la vitesse d'entartrage moyenne, V_E^{moy} , obtenues avec ces tests d'E-QCM-E sont rapportées dans le tableau IV-17.

Concentrations kaolinite / mg L^{-1}	$[\text{Ca}^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$	$V_E^{\text{moy}} / \mu\text{g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$
0	0,0025	7,4
60	0,0025	9,2
120	0,0025	6,2
200	0,0025	6,9

Tableau IV-17. Vitesses d'entartrage moyennes, V_E^{moy} , obtenues avec les expériences E-QCM-E sur les solutions carboniquement pures en présence de kaolinites : 0 mg L^{-1} , 60 mg L^{-1} , 120 mg L^{-1} , 200 mg L^{-1} , $\text{pH}=7,2-7,4$, $[\text{Ca}^{2+}]=100 \text{ mg L}^{-1}$, vitesse de circulation= 1 m min^{-1} et température= 35°C .

Il a été montré qu'il n'y a pas une relation directe entre la vitesse d'entartrage moyenne V_E^{moy} et la présence de kaolinite. Cela est cohérent avec les résultats obtenus précédemment par les méthodes PCR et QCM électrochimique, à savoir que la kaolinite a un effet faible vis-à-vis du pouvoir entartrant des eaux synthétiques.

(ii) Effet sur les formes cristallines du carbonate de calcium

Pour étudier l'effet de la kaolinite sur les formes cristallines du carbonate de calcium formé par entartrage sur surface pré-entartrée, des caractérisations de type DRX ont été réalisées sur la couche de tartre formée sur des surface pré-entartrées, après 4h dans une solution de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ en présence de kaolinite (figure IV-41).

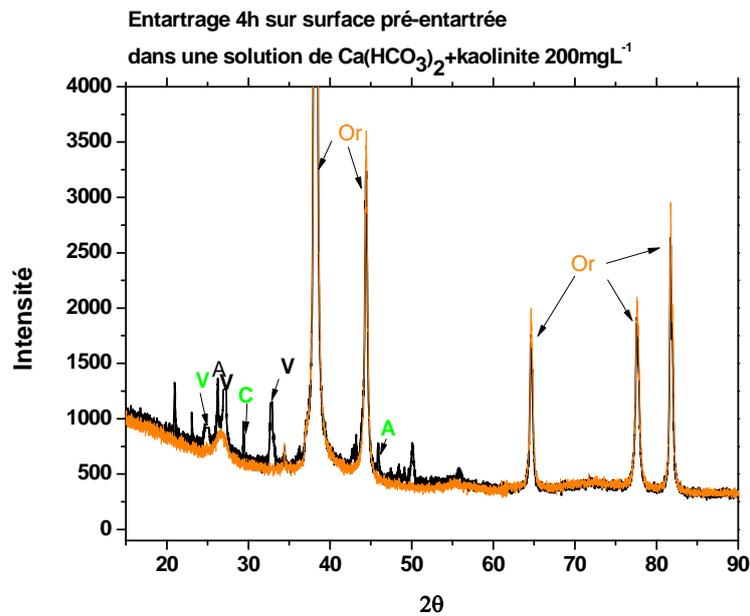


Figure IV-41. Diagramme DRX obtenu sur le tartre formé sur une surface pré-entartrée, après 4h d'entartrage dans une solution carboniquement pure en présence de kaolinite (200mgL^{-1}). $\text{pH}=7,2-7,4$, $[\text{Ca}^{2+}]=100\text{mgL}^{-1}$, vitesse de circulation= 1m min^{-1} et température= 35°C .

De plus, la figure IV-41 peut être comparée avec les diagrammes DRX obtenus pour la couche de tartre obtenue par voie électrochimique et la couche de tartre formée par entartrage dans une eau carboniquement pure en absence de kaolinite (figures IV-37 (a) (b)). Les proportions estimées des différentes formes cristallines du carbonate de calcium pour ces tests sont présentées et comparées dans le tableau Iv-18.

	CaCO ₃ électrochimique	Entartrage 4h sur QCM pré-entartrée	Entartrage 4h sur QCM pré-entartrée + kaolinite 200 mgL ⁻¹
C 29,5	950	831	994
A 46	849	1200	784
V 25	2390	772	943
C%	4,3%	7,9%	9,3%
A%	12%	36%	23,1%
V%	83%	56%	67,6%

Tableau IV-18. Intensités des pics DRX caractéristiques des différentes formes cristallines du carbonate de calcium et leurs proportions calculées. C correspond à la calcite, V à la vaterite et A à l'aragonite.

Il a été montré que, par rapport aux substances humiques, la présence de kaolinite modifie très peu la répartition des formes cristallines du carbonate de calcium pour l'entartrage naturel. Cela est accord avec les résultats obtenus avec la méthode QCM électrochimique.

IV.4.4 Conclusions

En conclusion, une méthode originale a été développée pour l'évaluation du pouvoir entartrant d'une eau donnée : la méthode d'E-QCM-E, qui est basée sur le phénomène d'entartrage « naturel » (sans polarisation mise sur la surface d'électrode) sur la QCM avec une surface pré-entartrée formée par voie électrochimique. Pour la méthode d'E-QCM-E, l'indicateur pertinent pour évaluer le pouvoir entartrant d'une eau donnée est la vitesse d'entartrage, (V_E^{moy} pour une estimation de la vitesse moyenne ou V_E^{inst} pour une évaluation instantanée). La haute sensibilité de cette méthode vis-à-vis du niveau de sursaturation de l'eau testée a été prouvée. Une relation puissance a été trouvée entre la vitesse d'entartrage instantanée, V_E^{inst} , mesurée par cette méthode et $(\delta^{0,5}-1)$.

Pour comparer avec la méthode PCR et la méthode de QCM électrochimique, des solutions carboniquement pures en présence de substances humiques ont aussi été testées avec la méthode d'E-QCM-E. Il a été montré que la méthode d'E-QCM-E présente une meilleure sensibilité pour évaluer l'effet inhibiteur des substances humiques, comparée à la méthode de QCM électrochimique. Cela

peut être du au fait que, lors d'un test d'E-QCM-E, le phénomène d'entartrage est beaucoup plus lent, et donc plus proche de la réalité, que dans le cas d'une étude électrochimique. Cela laisse le temps aux substances humiques de s'adsorber ou de s'intégrer sur/avec le carbonate de calcium en formation. La kaolinite a également été testée avec la méthode d'E-QCM-E. Il a été montré, dans nos conditions expérimentales, qu'elle n'influe que très peu sur les propriétés entartrantes des eaux.

Références

1. Alejandra, M, D. *Contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage : influence de la matière humique dans l'inhibition de la croissance cristalline du carbonate de calcium*. Thèse de doctorat INSA Toulouse, **1994**.
2. Beaunier, L. ; Gabrielli, C. ; Poindessous, G. Maurin, G. ; Rosset, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2001**, 501, 41–53.
3. Blum, A. E. Yund, R. A. Lasaga, A. C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1990**, 54, 283-297.
4. Brečević, L. Nielsen, A. E. *J. Cryst.Growth*. **1989**, 98, 504 – 510.
5. Bédian, T, B. *Contribution à l'étude du dosage des mélanges calcite-aragonite dans les tartres par spectrométrie d'absorption infrarouge*, Thèse de Doctorat, Paris VI, **1981**.
6. Bockris, J. O'M. Reddy, A. K. N. *Modern electrochemistry I*, **1998**, 2nd edition.
7. Bogush, G, H.; Zukoski, C, F. *J. Colloid Interface Sci*. **1990**, 142, 19–34.
8. Bolze, J.; Peng, B.; Dingenouts, N.; Panine, P.; Narayanan, T.; Ballauff, M. *Langmuir* **2002**, 18, 8364-8369.
9. Bolze, J.; Pontoni, D.; Ballauff, M.; Narayanan, T.; Cölfen, H. *J. Colloid Interface Sci*. **2004**, 277, 84–94.
10. Donnet, M.; Bowen, P.; Jongen, N.; Lemaître, J.; Hofmann, H. *Langmuir* **2005**, 21, 100-108.
11. Donnet, M.; Aimable, A.; Lemaître, J.; Bowen, P. *J.Phys.Chem. B* **2010**, 114, 12058-12067.
12. Fokin, V. M.; Yuritsyn, N. S.; Zannotto, E. D. *Schmelzer, J (Ed). Nucleation Theory and Applications*, Wiley, **2005**, 76–83.
13. Gabrielli, C.; Maurin, G.; Perrot, H.; Poindessous, G.; Rosset, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 133-143, 538-539.
14. Gebauer, D.; Völkel, A.; Cölfen, H. *Science* **2008**, 322,1819-1822.
15. Glatter, O.; Kratky, O.; *Small-Angle X-ray Scattering* **1982**, Academic Press: London.
16. Harned, H. S.; Robison, R. A. *Trans. Faraday Soc*. **1940**, 36, 973.
17. Hering, J. G.; Morel, F. M. M. *Environ. Sei. Technol*. **1988**, 22, 1234-1237.
18. Hoch, A. R.; Reddy, M. M.; Aiken, G. R. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2000**, 64, 61–72.
19. Hui, F.; Palmier, C.; Jan, Y.; Orain, Y.; Baron, J.; Lédion, J. *European Journal of Water Quality*, **2004**, 35, 11-28.
20. Jacobson, R.L.; Langmuir, D. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1974**, 38, 301-318.
21. Kline, S. R. *J. Appl. Cryst*. **2006**, 39(6), 895.
22. Larson, T, E.; Buswell, A, M. *Journal of the American Water Works Association*, **1942**, 34.
23. Legrand, L. Poirier, G. Leroy, P. *Les équilibres carboniques et l'équilibre calco-carbonique dans les eaux naturelles*, Eyrolles, Paris, 1981.
24. Lide, D. R. *Handbook of chemistry and Physics* 89th edition, **2008**.
25. Liu, J.; Pancera, S.; Boyko, V.; Shukla, A.; Narayanan, T.; Huber, K. *Langmuir* **2010**, 26,

17405–17412.

26. Meyer, H, J. *Kristallographie, Z.* 121, **1965**, 220.
27. Morse, J.W.; Arvidson, R. S.; Lüttge. A. *Chem. Rev.* **2007**, 107(1), 342-381.
28. Parkhurst, D, L.; Appelo, C, A, J. **2013**, *Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods*, book 6, chap. A43, 497
29. Plummer, L.N. Busenberg, E. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , **1982**, 46, 1011-1040.
30. Pouget, E, M.; Bomans, P, H, H.; Goos, J, A, C, M.; Frederik, P, M.; With, G.; Sommerdijk, N, A, J, M. *Science* **2009**, 323, 13.
31. Poindessous, G. *Etude de la germination-croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique-influence de la teneur en oxygène et du transport de matière*. Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, **1998**.
32. Pontoni, D.; Bolze, J.; Dingenouts, N.; Narayanan, T.; Ballauff, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5123–5125.
33. Raiteri, P.; Gale, J, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 323, 1455-1458.
34. Rousseau, C. ; Baraud, F. ; Leleyter, L. ; Jeannin, M. ; Gil, O. *Electrochimica Acta* **2009**, 55, 196–203.
35. Spanos, N. Koutsoukos, P, G. *J. Crystal. Growth.* **1998**, 191, 783-790. (a)
36. Spanos, N.; Koutsoukos, P, G. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 6679-6684 (b)
37. Wolf, E, S.; Leiterer, J.; Kappl, M.; Emmerling, F.; Tremel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12342-12347.
38. Wright, M. R. *An introduction to aqueous electrolyte solutions*, **2007**, John Wiley & Sons, Ltd.

Conclusions générales et perspectives

Le travail de Thèse a tiré profit de la méthode PCR pour mieux comprendre les mécanismes de formation et de précipitation de carbonate de calcium, constituant majeur du tartre. La méthode PCR peut en effet être utilisée comme un générateur de germes, pour une sursaturation donnée ; elle a été ainsi couplée avec la technique SAXS pour caractériser *in situ* les germes de carbonate de calcium de taille nanométrique (taille, distribution, nombre) dans une eau métastable, avant la précipitation homogène. Ces germes jouent très probablement, en tant que précurseurs, un rôle important dans le phénomène d'entartrage. Par exemple, dans une eau qui n'a pas encore précipité, ils pourraient être adsorbés sur des surfaces, et conduire à un processus d'entartrage.

Les premières expériences de couplage de la technique PCR avec des mesures de SAXS ont mis en évidence, dans des solutions de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ayant de sursaturations modérées, la présence de deux distributions de nanoparticules de carbonate de calcium, avant la précipitation homogène massive. Les nanoparticules ayant les plus grandes tailles jouent le rôle de centres de croissance lors la précipitation, et les particules de plus petites tailles s'agglomèrent, en tant qu'unités actives, aux centres de croissance et contribuent à leur croissance. Par ailleurs, les mesures de SAXS ont permis de mesurer les fractions volumiques des deux distributions de carbonate de calcium en fonction du temps. Les valeurs obtenues se comparent de manière très satisfaisante à celles déterminées grâce à la modélisation des courbes pH-Résistivité.

Ce travail a permis de développer une méthode originale, la méthode d'E-QCM-E, qui permet d'évaluer de manière *in situ*, sur une échelle de temps courte, le pouvoir entartrant d'une eau synthétique donnée. Pour ce faire, trois méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant/de précipitation des eaux ont été examinées et comparées dans cette étude : deux existantes, la méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR) et la méthode basée sur une microbalance à quartz (QCM) électrochimique et une nouvelle, reposant sur l'Entartrage suivi par une microbalance à surface pré-Entartrée (E-QCM-E).

Dans un premier temps, un montage PCR, adapté aux besoins de l'étude, a été mis en œuvre pour relever en continu les valeurs du pH et de résistivité. Le temps de précipitation, T_p^{PCR} , a été retenu comme étant l'indicateur le plus pertinent pour mesurer le pouvoir entartrant / de précipitation d'une eau donnée. Des essais sur les solutions carboniquement pures de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ont été réalisés pour établir la relation entre ce paramètre, T_p^{PCR} , et le coefficient de sursaturation de l'eau, δ . Cependant,

la méthode PCR ne permet de réaliser que des mesures *ex situ* et nécessite des durées de test relativement longues. De plus, cette méthode, ne présente pas une sensibilité suffisante pour distinguer des eaux ayant un très faible pouvoir entartrant/ de précipitation. Elle n'est donc pas adaptée pour évaluer le pouvoir entartrant d'un circuit industriel.

Dans un second temps, la méthode de QCM électrochimique et la méthode originale d'E-QCM-E, ont été également analysées et testées sur des solutions carboniquement pures de Ca (HCO₃)₂. La vitesse d'entartrage maximale, V_E^{\max} , et la vitesse d'entartrage, V_E , ont été retenues respectivement pour ces deux méthodes, comme étant les indicateurs représentatifs du pouvoir entartrant d'une eau donnée. Des relations empiriques entre ces indicateurs et le niveau de sursaturation, lié directement au pouvoir entartrant des eaux, ont été obtenues. Ces relations ont été comparées à des relations théoriques basées et sur l'énergie libre de Gibbs relative au phénomène d'entartrage.

Toutefois, la méthode de QCM électrochimique, qui met en jeu un entartrage fortement accéléré par voie électrochimique, n'est pas représentative d'un phénomène d'entartrage naturel observable dans les circuits de refroidissement. Pour la même raison, cette méthode ne permet pas des évaluations suffisamment précises pour des eaux en présence de certaines substances inhibitrices comme les substances humiques, qui manifestent mal un effet inhibiteur à cause d'un entartrage trop rapide, ce qui empêche leur adsorption au sein du tartre. Au contraire, la méthode d'E-QCM-E possède plusieurs avantages par rapport aux deux méthodes mentionnées précédemment. En effet, elle permet de réaliser des mesures *in situ* et relativement rapides; elle présente une bonne sensibilité vis-à-vis de la variation du niveau de sursaturation des eaux, même pour des eaux à faible niveau de sursaturation ; elle est aussi suffisamment sensible en présence de substances inhibitrices dans l'eau. L'originalité de la méthode d'E-QCM-E réside dans l'utilisation d'une surface de détection pré-entartrée pour le suivi du dépôt « naturel » de tartre.

Les premiers résultats ont été obtenus par E-QCM-E pour des eaux synthétiques en présence de substances humiques ou de kaolinite, composés souvent présents dans les eaux brutes de rivière. Les résultats obtenus ont confirmé l'effet inhibiteur des substances humiques sur l'entartrage. Des mesures DRX et MEB complémentaires sur les dépôts recueillis à l'issue des expériences d'E-QCM-E ont montré que les substances humiques influent largement sur les formes cristallines du carbonate de calcium obtenues (la forme calcite est favorisée) et modifient l'apparence des cristaux formés. Au contraire, la kaolinite influe peu sur le pouvoir entartrant de l'eau et sur les formes cristallines associées au carbonate de calcium. Elle peut cependant s'intégrer ou s'adsorber dans ou sur les

tartres lors du processus d'entartrage.

La méthode d'E-QCM-E pourrait être utilisée comme outil d'anticipation du risque d'entartrage. Pour évaluer son intérêt au niveau industriel, des essais devraient être menés sur des eaux brutes de rivière sur pilotes d'essai.

Annexes

Annexe 1. Indice de sursaturation ou Indice de saturation de Langelier (LSI)

En 1936, Langelier construit le LSI (Langelier Saturation Index) pour estimer la capacité d'une eau à corroder l'acier. Il estime en fait une tendance entartrante ou agressive de l'eau.

$$LSI = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (1)$$

En théorie, quand $\text{pH} = \text{pH}_s$, l'eau est à l'équilibre thermodynamique ; pour $\text{pH} > \text{pH}_s$ les équilibres calcocarboniques se déplacent dans le sens de la formation de carbonate de calcium, l'eau est calcifiante ; pour $\text{pH} < \text{pH}_s$ les équilibres se déplacent dans le sens de la dissolution de carbonate de calcium, l'eau est agressive.

Indice de Puckorius ou Puckorius (Practical) Scaling Index (PSI)

L'indice de Puckorius est une variante de l'indice de Ryznar qui conserve la même échelle d'interprétation fine. Dans l'indice de Puckorius on remplace le pH mesuré par un pH calculé à partir de l'alcalinité (Puckorius 1991)

$$\begin{aligned} PSI &= 2\text{pH}_s - \text{pH}_c \\ \text{pH}_c &= 1,465 \text{Log}[TAC] + 4,54 \end{aligned} \quad (2)$$

Indice d'agressivité ou Aggressiveness Index (AI)

L'indice d'agressivité est calculé selon l'équation suivante (Frankel 2009) :

$$AI = \text{pH} + \text{Log}(\text{TAC} \cdot \text{THCa}) \quad (3)$$

L'indice d'agressivité néglige l'influence de la température et de la force ionique pour établir l'expression de pH_s . Il s'assimile à l'indice de Langelier avec :

$$\text{pH}_s = -\text{Log}(\text{THCa}) - \text{Log}(\text{TAC}) \quad (4)$$

CCPP (Calcium Carbonate Precipitation Potential)

Il existe l'indice basé sur un mode de calcul itératif comme le CCPP (Calcium Carbonate Precipitation Potential). Cet indice fournit un résultat quantitatif de l'excès ou du déficit en calcium de l'eau étudié (Rossum 1983) :

$$CCPP = [\text{Ca}^{2+}]_{TAC} - [\text{Ca}^{2+}]_{Sat} \quad (5)$$

Où $[Ca^{2+}]_{TAC}$ représente la TAC (Titre Alcalimétrique Complet) exprimée en tant que concentration équivalente de carbonate de calcium ($CaCO_3$). $[Ca^{2+}]_{sat}$ est la concentration de Ca^{2+} au point de $\delta=1$ de la solution.

Annex 2. Modèle de germination-croissance du CaCO₃ à la surface de la microbalance à quartz

Phase germination

Il est supposé que (Abyaneh 1981) la surface d'électrode a un nombre de sites de germination actifs par unité, N_0 (μm^{-2}), et que tous les événements de germination sont indépendants les uns des autres. Ainsi, pour un temps t , la probabilité de germination ne dépend que du nombre de sites libres.

Pour les cristaux sans croissance, la densité en nombre de germes $N(t)$ (nombre de germes par unité de surface en μm^{-2}), suit une loi de Poisson :

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (1)$$

où A est la constante de vitesse de germination (s^{-1}), qui donne la vitesse de la transformation d'un site de germination en un germe de carbonate de calcium.

Deux types de germinations sont généralement considérés. Pour $At \gg 1$, la germination est instantanée, avec $N(t) \approx N_0$, tous les sites sont supposés être transformés en germes de carbonate de calcium aux premiers instants du processus de germination. Pour $At \ll 1$, la germination est progressive, avec $N(t) \approx N_0At$, le nombre de sites transformés augmente linéairement en fonction du temps.

Phase de croissance

Pour la phase de croissance cristallisation à partir des germes, un modèle en trois dimensions (3D) a été développé pour étudier la croissance de tartre obtenu par voie électrochimique à la surface d'une microbalance à quartz (Beunier 2001, Gabrielli 2002). La figure. Annexe-1 présent un schéma de la croissance des cristaux de carbonate de calcium en forme de cône sur la surface d'électrode.

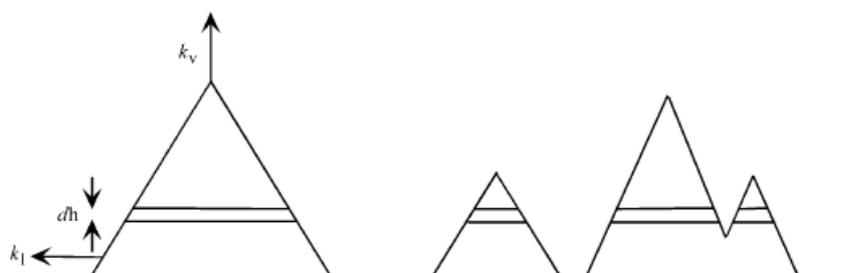


Figure Annexe -1. Croissance des cristaux de carbonate de calcium en forme de cône sur la surface

d'électrode (Gabrielli 2002).

Au cours d'entartrage électrochimique, des germes de carbonate de calcium grossissent avec une vitesse de croissance latérale k_l ($\text{mol } \mu\text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$). La zone géométrique d'un centre de croissance est censée augmenter linéairement avec le temps. La surface couverte par l'ensemble des cristaux de tartre au moment t , $S(t)$, en supposant qu'il n'y ait pas d'effets de chevauchement entre les cristaux, est calculée selon l'équation suivante :

$$S(t) = \frac{Mk_l N_0}{\rho} \left[t - \frac{1}{A} + \frac{1}{A} \exp(-At) \right] \quad (2)$$

où M est la masse molaire du carbonate de calcium (100g mol^{-1}), ρ ($\text{g } \mu\text{m}^{-3}$) est la densité de tartre déposé ($\rho=2,71 \cdot 10^{-12}$ pour la calcite, $\rho=2,645 \cdot 10^{-12}$ pour la vaterite, $\rho=2,947 \cdot 10^{-12}$ pour l'aragonite) (Meyer 1965).

En ce qui concerne la croissance en trois dimensions (3D) des germes de carbonate de calcium, la contribution à la valeur $m(t)/S_{\text{Totale}}$ (masse par unité de surface) pour une tranche des cristaux de tartre de hauteur h peut être décrite selon l'équation 3:

$$dm = \rho [1 - \exp(-S(t-u))] dh \quad (3)$$

où u est le temps de germination des cristaux, et dh est l'épaisseur de la tranche :

$$dh = \frac{Mk_v du}{\rho} \quad (4)$$

où k_v ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) est la vitesse de croissance verticale des 'cônes' de carbonate de calcium.

Par conséquent, la masse $m(t)$ par unité de surface au temps t sur l'électrode peut être calculée selon l'équation 5:

$$m(t) = \int_0^t Mk_v (1 - \exp(-S(t-u))) du \quad (5)$$

la fraction de surface occupée par les tartres F_s est donnée par l'équation 6:

$$F_s = 1 - \exp(-S(t)) \quad (6)$$

La vitesse de croissance verticale k_v augmente avec le courant, du fait de la réduction de l'oxygène. Comme la réduction d'oxygène se produit uniquement à la surface libre (active), $F_a(t) = \exp(-S(t))$, pour un potentiel constant imposé sur l'électrode, k_v est considérée comme étant proportionnelle à la fraction de surface libre (active) d'électrode,

$$k_v = k_{v0} S_a \quad (7)$$

k_{v0} est la vitesse de croissance verticale à $t=0$, où toute la surface d'électrode est libre. La valeur de k_v diminue en fonction du temps et tend vers zéro quand toute de la surface d'électrode est occupée par le tartre (matériau isolant électrique).

L'équation 8 peut ensuite être obtenue en combinant les équations 5 et 7:

$$m(t) = \int_0^t k_{v0} M [1 - \exp(-S(t-u))] \times \exp(-S(t-u)) du \quad (8)$$

Avec les équation 2 et 8, on peut obtenir l'équation 9 :

$$m(t) = k_{v0} M \int_0^t \left(1 - \exp\left(-\frac{Mk_l N_0}{\rho} \left[(t-u) - \frac{1}{A} + \frac{1}{A} \exp(-A(t-u)) \right] \right) \right) \times \exp\left(-\frac{Mk_l N_0}{\rho} \left[(t-u) - \frac{1}{A} + \frac{1}{A} \exp(-A(t-u)) \right] \right) du \quad (9)$$

Si la vitesse de germination est importante, $A \gg 1$ (par exemple, pour la germination instantanée, $At \gg 1$), l'équation 9 peut être écrite :

$$m(t) \approx k_{v0} M \int_0^t \left(1 - \exp\left(-\frac{Mk_l N_0}{\rho} (t-u) \right) \right) \times \exp\left(-\frac{Mk_l N_0}{\rho} (t-u) \right) du \quad (10)$$

D'où

$$m(t) \approx \frac{\rho}{N_0} \frac{k_{v0}}{k_l} \left[\frac{1}{2} - \exp\left(-\frac{Mk_l N_0}{\rho} t \right) + \frac{1}{2} \exp\left(-2 \frac{Mk_l N_0}{\rho} t \right) \right] \quad (11)$$

Pour une durée de temps suffisamment longue, la valeur de $M(t_E)$ peut être calculée selon l'équation 12 :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} m(t) = \frac{\rho}{2N_0} \frac{k_{v0}}{k_l} \approx M(t_E) \quad (12)$$

Si la vitesse de germination est faible, $A \ll 1$ (par exemple, dans le cas d'une germination progressive), l'équation 9 peut être s'écrite :

$$m(t) = k_{v0}M \int_0^t \left(1 - \exp\left(-\frac{Mk_l AN_0}{2\rho}(t-u)^2\right) \right) \times \exp\left(-\frac{Mk_l AN_0}{2\rho}(t-u)^2\right) du \quad (13)$$

$$m(t) = k_{v0} \sqrt{\frac{\pi M \rho}{2 AN_0 k_l}} \left[-\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{Mk_l AN_0}{\rho}} t\right) + \sqrt{2} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{Mk_l AN_0}{2\rho}} t\right) \right] \quad (14)$$

où erf(y) représente la fonction d'erreur.

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-x^2} dx \quad (15)$$

Pour une durée de temps suffisamment longue, la valeur de $M(t_E)$ peut être calculée selon l'équation 16 :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} m(t) = k_{v0} \sqrt{\frac{\pi M \rho}{2 AN_0 k_l}} (\sqrt{2} - 1) \approx M(t_E) \quad (16)$$

A partir de l'équation 8, la dérivée de la masse $m(t)$ en fonction du temps t , est égale à la vitesse de croissance transitoire de masse :

$$\frac{dm}{dt} = k_{v0}M [1 - \exp(-S(t))] \exp(-S(t)) \quad (17)$$

dm/dt présente une valeur maximum pour $d^2m/d^2t=0$, où

$$\frac{d^2m}{dt^2} = k_{v0}M \frac{dS}{dt} [-\exp(-S(t)) + 2\exp(-2S(t))] = 0 \quad (18)$$

Comme dS/dt est non nul pour des valeurs du temps non nul, la valeur maximale de vitesse de croissance transitoire de masse est atteint pour:

$$\begin{aligned} \exp(-S(t_m)) &= \frac{1}{2} \\ F_S = 1 - \exp(-S(t_m)) &= \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (19)$$

c'est à dire que la croissance de masse arrive au maximum lorsque l'électrode est couverte à moitié

par le tartre. Par conséquent, la vitesse maximum d'entartrage V_E^{\max} , qui se produit pour $t=t_m$, peut être calculée selon l'équation 20 :

$$V_E^{\max} = \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\max} = \frac{k_{v0}M}{4} \quad (20)$$

Références

1. Abyaneh, M, Y.; Fleischmann, M.; Labram, M. Weil, R.G. Baradas (Eds.), *Proc. Symp. Electro-crystallization* , **1981**.
2. Frankel, M, L. *Facility Piping systems Handbook, For Industrial, Commercial and Healthcare*. 3rd edition, **2009**.
3. Gabrielli, C.; Maurin, G.; Perrot, H.; Poindessous, G.; Rosset, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 133-143, 538-539.
4. Rossum, J.R. Merrill, D.T. *Journal AWWA*, **1983**. February, 95-100.
5. Meyer, H, J. *Kristallographie, Z.* 121, **1965**, 220.
6. Puckorius, P, R.; Brooke, J, M. *Corrosion*, **1991**, 47,280-284.

Abréviations

AI : Aggressiveness Index, Indice d'agressivité

CCPP: Calcium Carbonate Precipitation Potential

CNPE : Centre Nucléaire de Production d'Electricité

COD : Carbone Organique Dissous

COT : Carbone Organique Total

CRF : Circuit de Refroidissement

DRX : Diffraction Rayon X

DLS : Dynamic Light Scattering, Diffusion dynamique de la lumière

ECS : Électrode au Calomel Saturée en KCl

ECT : Electrical Capacitance Tomography, Tomographie de la Capacité Electrique

ENSAM : Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

E-QCM-E : Entartrage sur la microbalance à quartz pré-Entartrée

FC : Facteur de Concentration

°F : degré Français, unité de mesure de concentration (1°F de CaCO₃ = 10 mg/L de CaCO₃)

IR : Spectroscopie infrarouge

LCGE : Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement

LISE : Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques

LSI : Langelier Saturation Index, Indice de saturation de Langelier

MAB : Microscopie à l'Angle de Brewster

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MES : Matières En Suspensions

MET : Microscopie Electronique en Transmission

UTN : Unité de Turbidité Néphélométrique, Formazine Nephelometric Unit

PCR : Précipitation Contrôlée Rapide

PSI : Puckorius Scaling Index, Indice de Puckorius

QCM : Quartz Cristal Microbalance, Microbalance à quartz

REP : Réacteur à Eau Pressurisée

RSI : Ryznar Stability Index, Indice de stabilité de Ryznar

SAXS : Small-Angle X-ray Scattering, Diffusion des rayons X aux Petits Angles

SIE : Spectroscopie impédances électrochimiques

SXDE : Spectroscopie des rayons X dispersive en énergie

TAC : Titre Alcalimétrique Complet, $TAC = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [OH^-]$

TAR : Tour aéroréfrigérante

THCa : Titre Hydrotimétrique Calcique, ou dureté calcique

WAXS : Wide-Angle X-ray Scattering, Diffusion des rayons-X aux grands angles

Symboles

A: constante de vitesse de germination

b : fond de diffusion de mesure SAXS

C_i : concentration molaire d'ions i

D : masse volumique

D_G^{PCR} : durée de germination, mesurée par la méthode PCR

f : est la fréquence de résonance

F : force ionique.

ΔG : énergie libre de Gibbs

A(q) : amplitude de l'intensité de diffusion en fonction du vecteur q pour la mesure SAXS

I(q): intensité de diffusion en fonction du vecteur q pour la mesure SAXS

$I_{Absolue}^{H_2O}$: intensité de diffusion absolue de l'eau pure, déterminée par la mesure SAXS

$I_{Exp}^{H_2O}$: intensité de diffusion expérimentale de l'eau Milli Q, déterminée par la mesure SAXS

$I(q)_{Exp}^{cap}$: intensité de diffusion du capillaire vide, déterminée par la mesure SAXS

$I(q)_{Exp}^{H_2O+cap}$: intensité de diffusion de l'eau Milli.Q dans un capillaire, déterminée par la mesure SAXS

k_l : vitesse de croissance latérale

k_{v0} : vitesse de croissance verticale à temps=0

K_1 : constante d'équilibre d'une réaction

m : masse

M : masse molaire

$M(t_E)$: masse finale de tartre déposée, mesurée par la méthode QCM électrochimique

N_0 : nombre de sites de germination actifs par unité de surface de l'électrode

N_i : nombre de particules

P : constante de Porod

Q : Invariant de Porod

r : rayon

R_g : constante des gaz parfaits

S : surfaces des particules

T : température absolue

t_E : temps d'entartrage, mesurée par la méthode QCM électrochimique

t_G : temps de germination, mesurée par la méthode QCM électrochimique

T_G^{PCR} : temps de germination, mesuré par la méthode PCR

T_P^{PCR} : temps de précipitation, mesuré par la méthode PCR

U : temps de germination pour un germe de carbonate de calcium sur la surface d'électrode lors d'un essai QCM électrochimique

V : volume

V_E^{inst} : vitesse d'entartrage instantanée

V_E^{max} : vitesse d'entartrage maximale, mesurée par la méthode QCM électrochimique

V_E^{moy} : vitesse d'entartrage moyenne, mesurée par la méthode QCM électrochimique

V_P^{PCR} : vitesse de précipitation, mesuré par la méthode PCR

V_R : vitesse d'entartrage/dissolution théorique

X : fraction molaire

z : charge d'ion

ϖ : tension superficielle

χ : longueur d'onde du rayons X

θ : angle

λ_i : conductivité molaire ionique

Φ : fraction volumique

ρ_{CaCO_3} : densité de diffusion de mesure SAXS du CaCO_3

ρ_{eau} : densité de diffusion de mesure SAXS de l'eau

σ : écart type

δ : coefficient de sursaturation

δ_{moy} : coefficient de sursaturation moyen

ρ : densité

Λ_0 : conductivité molaire

η : viscosité de l'eau

ε : constant diélectrique de l'eau

μ_q : vitesse de l'onde ultrasonore traversant perpendiculairement la lame de quartz

$\Psi_{\text{E-QCM-E}}$: efficacité inhibitrice, mesurée par la méthode E-QCM-E

Ψ_{PCR} : efficacité inhibitrice, mesurée par la méthode PCR

$\Psi_{\text{QCM}}^{\text{électrochimique}}$: efficacité inhibitrice, mesurée par la méthode QCM électrochimique

\acute{N} : nombre de germes/unités

- **Titre traduit**

Scaling potential evaluation of water circuit by a ultrasensitive electrochemical quartz crystal microbalance

-

Résumé

Le phénomène d'entartrage a des conséquences économiques et techniques défavorables pour le circuit de refroidissement dans les centrales nucléaires de production d'électricité. L'objectif de ce travail est de développer une méthodologie originale, qui permet d'évaluer de manière in situ et rapide, le pouvoir entartrant d'une eau. Une telle méthodologie jouerait un rôle préventif pour permettre une surveillance optimale du circuit vis-à-vis du risque d'entartrage. Pour ce faire, trois méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux ont été examinées et comparées dans cette étude : la méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR), la méthode de microbalance à quartz (QCM) électrochimique et une méthode originale de l'Entartrage sur la microbalance pré-Entartrée (E-QCM-E). Les indicateurs représentatifs du pouvoir entartrant d'une eau donnée, obtenus par ces trois méthodes, ont été analysés et comparés. En étudiant les résultats des expériences sur des eaux synthétiques de qualité contrôlée, des relations entre le pouvoir entartrant des eaux et ces indicateurs ont été établies. Ces trois méthodes ont aussi été couplées avec les mesures de Diffraction des Rayons X, de Microscopie Electronique à Balayage et de Spectroscopie Infrarouge pour caractériser les dépôts formés par chaque méthode et avec différentes qualités d'eau. La comparaison entre ces trois méthodes a montré que la méthode d'E-QCM-E présente des avantages par rapport aux méthodes de PCR et QCM électrochimique, qui permet des mesures in situ, sur une échelle de temps courte (de l'ordre de l'heure) et suffisamment sensibles, pour évaluer le pouvoir entartrant des eaux. Lors de la thèse, des premières expériences du couplage de la mesure de SAXS (diffusion des rayons X aux petits angles) avec la méthode PCR ont également été effectuées, pour des connaissances plus fines sur les mécanismes de formation et de précipitation de carbonate de calcium, constituant majeur du tartre. Ces expériences ont permis d'observer et caractériser in situ les germes de carbonate de calcium de taille nanométrique dans une eau métastable, avant la précipitation homogène, qui jouent très probablement, en tant que précurseurs, un rôle important dans le phénomène d'entartrage.

Mots clés : carbonate de calcium, incrustation (dépôts), microbalances

SCALING POTENTIAL DETERMINATION OF WATER CIRCUIT BY THE USE OF A ULTRASENSITIVE CRYSTAL QUARTZ MICROBALANCE

Keywords

Calcium carbonate, FCP, pre-calcified, quartz crystal microbalance, SAXS, scaling

Abstract

The scaling phenomenon could cause serious economic and technical problems to the cooling circuits of nuclear power plants. The objective of this work is to develop an original method, which allows rapid and *in situ* evaluation of the scaling potential of water. Such method should play a preventive role for optimal monitoring of the scaling risk. Three methods to test water scaling potential were examined and compared in this study: the method of Fast Controlled Precipitation (FCP), the method of electrochemical Quartz Crystal Microbalance (electrochemical QCM) and an original method of the pre-calcified microbalance (E-QCM-E). Indicative factors obtained by these three methods, which are representative of water scaling potential, were analyzed and compared. Based on the results of the experiments on synthetic waters of controlled quality, a relationship was established between water scaling potential and chosen indicative factors for each method. These three methods have also been coupled with X-ray Diffraction measurements, Scanning Electron Microscopy and Infrared Spectroscopy, in order to characterize the deposit formed by different methods and with different synthetic waters. The comparison between these three methods shows that the E-QCM-E method possesses advantages over the FCP method and the electrochemical QCM method, which can carry out *in situ* measurements, on a short time scale, with a nice sensitivity, of the water scaling potential.

A first group of experiments was also conducted that coupled the SAXS measurements (Small Angle X ray Scattering) with the FCP method for finer understanding of the mechanism of calcium carbonate formation and precipitation. During these experiments, *in situ* calcium carbonate nano clusters in metastable water were observed and characterized, before the homogeneous precipitation, which could probably play an important role in the scaling phenomenon as precursors.