



HAL
open science

Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage.

Mohamed Mouldi Tlili

► To cite this version:

Mohamed Mouldi Tlili. Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage.. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6); Université de Sfax - Tunisie, 2002. Français. NNT : 2002PAO66475 . tel-01589325

HAL Id: tel-01589325

<https://theses.hal.science/tel-01589325>

Submitted on 18 Sep 2017

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

Présentée pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI ET DE
L'UNIVERSITE DE SFAX**

Spécialité

CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE

Par

Mohamed Mouldi TLILI

Ingénieur en Technologie des Matériaux

**ETUDE DES MÉCANISMES DE PRÉCIPITATION DU CARBONATE DE
CALCIUM. APPLICATION À L'ENTARTRAGE.**

Soutenue le 16 Décembre 2002 devant le jury composé de:

M. Abdelwaheb KOLSI	Professeur à la Fac. Sci. de Sfax	Président
M. Otavio GIL	Maître de Conférences à l'Univ. de La Rochelle	Rapporteur
M Fouad HALOUANI	Professeur à l'Eco. Nat. Ing. de Sfax	Rapporteur
M. Abdelaziz DAOUD	Professeur Emérite de l'Université de Sfax	Examineur
M. Mohamed BEN AMOR	Professeur à l'Inst. Nat. Rech. Sci. Tech.	Encadreur
M. Claude GABRIELLI	Directeur de Recherche CNRS, UPR15	Encadreur

A ma famille

REMERCIEMENTS

Les travaux qui ont fait l'objet de cette thèse ont été effectués aux Laboratoire des Procédés Chimiques (LPC) de l'Institut National de Recherche Scientifique et Technique de Tunis et le Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie du Centre National de la Recherche Scientifique (UPR15 CNRS) à l'université Pierre et Marie Curie de Paris sous la direction de Monsieur **Mohamed BEN AMOR**, Professeur à l'INRSST et de Monsieur **Claude GABRIELLI**, Directeur de Recherche au CNRS.

Je tiens à remercier Monsieur **Mohamed BEN AMOR**, Professeur à l'INRSST, qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche et m'a donné la possibilité de réaliser ce travail. Ses avis et ses remarques, ses critiques et ses qualités humaines apportés tout au long de ce travail m'ont toujours été très précieux pour le développement de mes travaux. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur **Claude GABRIELLI**, Directeur de Recherche au CNRS de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et d'avoir suivre avec constance et rigueur mes travaux. Par son expérience et ses conseils, il m'a permis d'arriver aux termes de cette étude. Je le remercie très sincèrement de son aide.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur **Abdelwaheb KOLSI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Monsieur **Fouad HALOUANI**, Professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieur de Sfax m'a fait l'honneur de juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je remercie vivement Monsieur **Otavio GIL**, Maître de Conférences à l'Université de La Rochelle, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Que Monsieur **Abdelaziz DAOUD**, Professeur Emérite de l'Université de Sfax, à qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique et qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury, accepte mes remerciements très respectueux.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur **Michel KEDDAM**, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur du Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, pour m'avoir accueilli dans son unité.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

*CHAPITRE I. LE PHENOMENE DE L'ENTARTRAGE : GENERALITES
ET POSITION DU PROBLEME*

I. LES CAUSES DE L'ENTARTRAGE 5

II. DESCRIPTION DU SYSTEME CALCOCARBONIQUE 6

II. 1 LES EQUILIBRES 7

II. 1. 1. Interface gaz/liquide 7

II. 1. 2. Phase liquide 7

II. 1. 3. Interface solide/liquide 9

II. 2. RUPTURE DES EQUILIBRES 9

II. 3. CINETIQUE D'EVOLUTION 9

II. 4. LES DIFFERENTES FORMES DE CARBONATE DE CALCIUM 11

II. 5. EXPRESSIONS THERMODYNAMIQUES DES CONDITIONS D'EQUILIBRE DU SYSTEME
CALCOCARBONIQUE 11

III. PARAMETRES INFLUENCANT L'ENTARTRAGE 13

III. 1. LA COMPOSITION DE LA SOLUTION 13

III. 2. INFLUENCE D'UN TRAITEMENT ANTITARTRE 15

IV. EXEMPLE D'EAU ENTARTRANTE 16

BIBLIOGRAPHIE 16

*CHAPITRE 2. METHODES D'ENTARTRAGE ACCELERE ET
TECHNIQUES D'ANALYSE*

I. INTRODUCTION 19

II. METHODES D'ENTARTRAGE UTILISEES 20

II. 3 CINETIQUE DE LA GERMINATION	48
III. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA GERMINATION DU CaCO_3 – L'ETAT METASTABLE	51
III. 1 CONTRIBUTION A L'ETUDE DES FORMES HYDRATEES DU CARBONATE DE CALCIUM	51
III. 1. 1 Analyse bibliographique	51
III. 1. 1. 1 Le carbonate de calcium hexahydraté	52
III. 1. 1. 2 Le carbonate de calcium monohydraté	53
III. 1. 1. 3 Le carbonate de calcium amorphe	54
III. 1. 2 Les méthodes d'identification des formes hydratées	55
III. 1. 3 Caractérisation des formes hydratées	56
III. 1. 3. 1 Le carbonate de calcium monohydraté	56
III. 1. 3. 2 Le carbonate de calcium hexahydraté	58
III. 1. 3. 3 Le carbonate de calcium amorphe	61
III. 1. 4 Discussion	63
III. 2 LIMITE DE L'ETAT METASTABLE – MISE EN EVIDENCE DES PRECURSEURS DE PRECIPITATION	64
III. 2. 1 Calcul et tracé des courbes d'équilibres	67
III. 2. 1. 1 Calcul des courbes d'équilibre	67
III. 2. 1. 2 Tracé des courbes d'équilibre	72
III. 2. 1. 2. 1 Cas d'une solution calco-carbonique	72
III. 2. 1. 2. 2 Cas d'une solution contenant des ions étrangers	73
III. 2. 1. 2. 2. 1 Influence de la force ionique sur les courbes d'équilibre	74
III. 2. 1. 2. 2. 2 Prise en compte de CaCO_3° dans le calcul des courbes d'équilibre	76
III. 2. 2 Etude expérimentale	77
III. 2. 2. 1 Technique d'étude	78
III. 2. 2. 2 Conditions opératoires	78
III. 2. 2. 3 Choix du plan d'étude	78
III. 2. 2. 4 Influence de la concentration totale en calcium	80
III. 2. 2. 5 Influence de la concentration en magnésium	81
III. 2. 2. 6 Influence de la concentration en sulfates	84
III. 2. 2. 7 Influence de la concentration en chlorure de sodium	86
III. 2. 2. 8 Influence des inhibiteurs d'entartrage	87
III. 2. 2. 9 Identification des précurseurs par analyse Raman <i>in situ</i>	89
III. 2. 2. 10 Caractérisation des formes anhydres de CaCO_3	92

III. 3. CONCLUSION	133
BIBLIOGRAPHIE	133
 <i>CHAPITRE 5. ETUDE DES MODES D'ACTION DES SELS ETRANGERS SUR LA PRECIPITATION DU CaCO₃</i>	
I. INTRODUCTION	135
II. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION	136
I. 1 TECHNIQUE DE DEGAZAGE	136
II. 1. 1 Modèles cinétiques de précipitation	137
II. 1. 2 Influence de la concentration en calcium	138
II. 1. 3 Effet de l'ion magnésium	141
II. 1. 4 Influence de l'ion sulfate	143
II. 1. 5 Influence de NaCl	144
II. 2 TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE	145
II. 2. 1 Influence des cations	148
II. 2. 1. 1 L'ion magnésium... ..	148
II. 2. 1. 2 L'ion manganèse	155
II. 2. 2 Influence de l'ion sulfate	158
II. 2. 2. 1 A partir de Na ₂ SO ₄	158
II. 2. 2. 2 A partir de MgSO ₄	161
II. 2. 3 Effet de NaCl	163
III. INFLUENCE DES INHIBITEURS	165
III. 1 STPP, RPI2000 ET POA	165
III. 2 EFFET DES PHOSPHATES	169
IV. DISCUSSION	172
IV. 1 EFFET DE LA SURSATURATION	175
IV. 2 INFLUENCE DE LA PAROI	176
V. CONCLUSION	177

LISTE DES SYMBOLES

Symboles Latins

- f_i : coefficient d'activité de l'espèce i
 D : coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
 k_b : constante de Boltzman
 H : coefficient d'Henry en $\text{mol}^{-1} \text{L atm}$.
 k : constante cinétique de vitesse en s^{-1}
 F : constante de Faraday (96500 C mol^{-1})
 I_f : courant faradique en A
 I_l : courant limite de réduction de l'oxygène en μA
 $^{\circ}\text{F}$: degré français
 d : diamètre de la buse de la cellule à jet immergé en cm
 I : force ionique en mol L^{-1}
 K : logarithme de la constante d'équilibre d'une réaction
 n : nombre d'électrons échangés dans une réaction électrochimique
 Sc : nombre de Schmidt
 Sh : nombre de Sherwood
 r_c : rayon critique en Angström
 r : rayon du germe en Angström
 T : température en $^{\circ}\text{K}$ ou $^{\circ}\text{C}$
 t : temps en min
 TAC : titre alcalimétrique complet en $^{\circ}\text{F}$
 TCa : titre calcique en $^{\circ}\text{F}$
 TH : titre hydrotimétrique en $^{\circ}\text{F}$

- (i) : activité de l'espèce i
 $[]_{\infty}$: concentration en espèce active au sein de la solution
 $[]_0$: concentration en espèce sur l'électrode
 $[i]$: concentration de l'espèce i

Symboles Grecs

- π_i : produit de solubilité de la variété de carbonate de calcium i
 β : coefficient de sursaturation
 δ : épaisseur de la couche de diffusion en cm
 ϵ : constante diélectrique de l'eau
 η : viscosité cinématique $\text{cm}^2 \text{s}^{-2}$

LISTE DES FIGURES

Figure I- 1 : Interactions entre les trois phases du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$	6
<hr/>	
Figure II- 1: Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai	21
Figure II- 2: Caractéristiques de l'écoulement du dispositif du jet immergé	25
Figure II- 3: Schéma de la cellule à jet immergé	26
Figure II- 4: Vue en perspective d'un quartz (6 MHz) pour la microbalance	27
Figure II- 5: Fond de la cellule à jet immergé.	27
Figure II- 6: Montage expérimental	27
Figure II- 7 : Dispositif expérimental de mesure du pH interfacial	31
Figure II- 8 : Représentation schématique de la zone de l'électrode de travail	31
Figure II- 9 : Montage expérimental de la technique d'analyse d'image in situ	33
Figure II- 10 : Schéma de l'électrode transparente à cristal de quartz	33
Figure II- 11 : les trois mécanismes des diffusions Rayleigh, Raman Stokes et Raman antiStokes	36
Figure II- 12: symétrie de la séquence des bandes Raman Stokes et antiStokes de part et d'autre de l'excitatrice	37
Figure II- 13: Cellule fermée à circulation pour la spectroscopie Raman	38
<hr/>	
Figure III- 1: Energie libre d'une goutte en fonction de son rayon	44
Figure III- 2 : Diagramme énergie libre de formation en fonction du rayon d'une goutte pour plusieurs sursaturations.	45
Figure III- 3: Représentation du germe sous forme de calotte hémisphérique de rayon r et d'angle de mouillage ϕ	46
Figure III- 4: Représentation graphique de $f_2(\phi)$	48
Figure III- 5: Spectre Raman du carbonate de calcium monohydrate correspondant à la photo MEB (Photo 1). La figure insérée est l'agrandissement du spectre.	56
Figure III- 6 : Analyse élémentaire des sphérulites	57
Figure III- 7 : Spectre Raman du carbonate de calcium hexahydraté $\text{CaCO}_3,6\text{H}_2\text{O}$ correspond à la photo MEB (Photo 2). La figure insérée est un agrandissement.	59
Figure III- 8 : (a) Spectres Raman de l'hexahydrate $\text{CaCO}_3,6\text{H}_2\text{O}$; (b) partiellement déshydraté 1heure à température ambiante; (c) totalement déshydraté après 3 heures à température ambiante.	59
Figure III- 9 : Analyse élémentaire des prismes de $\text{CaCO}_3,6\text{H}_2\text{O}$	60
Figure III- 10 : Spectre Raman du carbonate de calcium amorphe correspond à la photo MEB (Photo 3) ...	61
Figure III- 11 : Spectres Raman des variétés (a) amorphe et (b) monohydraté.....	62
Figure III- 12 : Constantes de solubilité de l'hexahydrate et de l'amorphe en fonction de la température	63
Figure III- 13: Courbes d'équilibres des différentes formes de carbonates de calcium à 30°C	72
Figure III- 14 : Influence de la force ionique sur les équilibres du monohydrate et de l'amorphe à $T_{CA}=T_{AC} = 40^\circ\text{F}$	75

Figure IV- 17 : Cinétique de formation des germes de carbonate de calcium en fonction du pH de la solution pour une solution CCP à 40°F en CaCO ₃	132
Figure IV- 18 : Cinétique de croissance de la vatérite et de la calcite à différents pH de la solution CCP à 40 °F en CaCO ₃	132
<hr/>	
Figure V- 1 : influence de la dureté permanente sur les courbes de précipitation	138
Figure V- 2 : Suivie du pH en fonction du temps de dégazage. Influence de la dureté	139
Figure V- 3 : Suivi du comportement de PCO ₂ au cours de la précipitation	140
Figure V- 4 :Influence du magnésium sur la variation du pH à différentes duretés calciques	141
Figure V- 5 : Variation de la PCO ₂ au cours de la précipitation en fonction de la concentration en calcium ...	142
Figure V- 6 :Influence des sulfates sur la variation du pH à différentes concentrations en calcium	143
Figure V- 7 :Effet de l'addition en quantité croissante de l'ion Mg sur la vitesse de germination - croissance du CaCO ₃ . (1) : R=0, (2) : R=1.25, (3) : R=2.5, (4) : R=4	148
Figure V- 8 :Influence de la dureté permanente sur la cinétique de précipitation à partir d'une eau magnésienne. (1) : R=2,5 ; (2) : R=1,11 ; (3) : R= 0,78 ; (4) : R=0	149
Figure V- 9 : Microanalyse par fluorescence X de la calcite magnésienne R =1,25	151
Figure V- 10 : Spectres Raman d'une calcite et d'une calcite magnésienne.	152
Figure V- 11 : Bandes Raman de la vibration ν_1 de l'ion carbonate (a) R =0 , (b) R =1.25 , (c) R =2.5	153
Figure V- 12 : Influence de l'ion manganèse sur la cinétique de précipitation (1) : CCP, (2) : CCP+2,5.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ Mn ²⁺	155
Figure V- 13 : convolution du pic de la vibration ν_1 des carbonates dans la calcite à partir de (a) solution CCP (b) CCP + 2,5.10 ⁻⁵ M de Mn ²⁺ (c) CCP + 5.10 ⁻⁵ M de Mn ²⁺ (d) CCP + 20.10 ⁻⁵ M de Mn ²⁺	156
Figure V- 14: Influence de l'ion sulfate sur la cinétique de précipitation (1) sans sulfate (2) avec 25°F Na ₂ SO ₄	
Figure V- 15 : Spectre Raman de la vatérite obtenue en présence de sulfate en solution	159
Figure V- 16: Spectre Raman de la calcite sulfatée	160
Figure V- 17 : Influence de l'ion sulfate sur la cinétique de précipitation en présence de magnésium (1) : CCP+100°F MgSO ₄ (2)CCP+100°F MgCl ₂ .2H ₂ O	161
Figure V- 18 : Spectre Raman de la calcite sulfatée précipité en présence de l'ion magnésium	162
Figure V- 19 : Courbes de masse pour une solution CCP additionnée de NaCl (-1V/ESS)	164
Figure V- 20 : Spectres Raman (a) de l'RPI2000 et (b) de la vatérite en présence de RPI2000	167
Figure V- 21 : Spectre Raman (a) de l'STPP et (b) de la vatérite précipitée en présence de l'STPP	169
Figure V- 22 :influence de l'ion orthophosphate (1): CCP (2): CCP + 6,5.10 ⁻⁶ molL ⁻¹ PO ₄ ³⁻ (3): CCP + 9,2.10 ⁻⁶ molL ⁻¹ PO ₄ ³⁻	170
Figure V- 23 : Spectre Raman de la vatérite en présence de l'ion orthophosphate	171
Figure V- 24 : spectre Raman de la calcite en présence de l'ion orthophosphate	171

Tableau V- 8 : Valeurs numérique caractérisant la vibration ν_1 de l'ion carbonate dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$	152
Tableau V- 9 : Valeurs numériques caractérisant la vibration principale de l'ion carbonate dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{CO}_3$	157
Tableau V- 10 : Paramètres cinétiques observés lors de la précipitation de CaCO_3 en présence de NaCl	164
Tableau V- 11- Variation de T_G , pH_G , PCO_{2G} , β_G , et des constantes cinétiques k_D et k_R en fonction de la quantité et du type des inhibiteurs ; $\text{PCO}_{2\text{gaz}}=3.10^{-4}$ atm.	165
Tableau V- 12- Variation de T_G , pH_G , PCO_{2G} , β_G et les constantes cinétiques k_D et k_R en fonction de la quantité et du type des inhibiteurs ; $\text{pCO}_{2\text{gaz}}\approx 2.10^{-5}$ atm.	166
Tableau V- 13 : Composition et état de sursaturation des solutions étudiées	175

INTRODUCTION

La formation de dépôts compacts et adhérents de carbonate de calcium sur les surfaces métalliques ou non, reste une préoccupation majeure, en raison de ses conséquences sur le plan de l'efficacité, de la sécurité des installations de distribution et de traitement d'eau et des pertes financières qui en découlent. Dans la plupart des cas, par l'élévation du pH qu'elle provoque, c'est la perte due au dioxyde de carbone, souvent par chauffage, qui entraîne la précipitation du carbonate de calcium, selon un processus homogène ou hétérogène. C'est seulement lorsque le précipité formé se fixe sur les parois, que l'on a coutume d'utiliser le terme *entartrage*.

Il est possible de prévenir l'entartrage en agissant sur les causes ou sur les conséquences de formation des cristaux. Malgré les traitements visant à le limiter, ce phénomène est le plus souvent vécu comme une fatalité. Il est souvent très mal apprécié et maîtrisé à cause du manque de reproductibilité et de la difficulté à appréhender les mécanismes conduisant à sa formation. La complexité des conditions de précipitation de ce sel est la conséquence d'une propriété du système calco-carbonique $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. L'importance pratique de ce système impliqué dans l'entartrage des circuits alimentés en eaux naturelles et dans l'étude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium présente un intérêt exceptionnel tant pratique que théorique.

Le carbonate de calcium existe sous plusieurs formes de solubilités différentes. L'expérience montre que le seul dépassement du produit de solubilité de la calcite, forme la plus stable thermodynamiquement, n'induit pas systématiquement sa précipitation. Cet état de sursaturation est dit *métastable*. Une franche sursaturation par rapport aux conditions d'équilibre est alors nécessaire avant que la germination ne se produise. Cette germination dépend, non seulement, de l'état de déséquilibre de l'eau, mais également, de la nature des parois au contact de cette eau et de la nature des sels étrangers au système calco-carbonique présents.

A titre d'exemple, nous nous sommes intéressés à une eau de puits, de composition bien particulière, utilisée dans un circuit de refroidissement d'une installation industrielle dans le sud de la Tunisie. La salinité de cette eau dépasse 15 g.L^{-1} . Elle présente de fortes concentrations en ions responsables de la formation du carbonate de calcium. Elle contient, aussi, des ions étrangers dont les plus importants sont: le magnésium, le sulfate, le chlorure et

le sodium. Des dépôts de carbonate de calcium sont formés sur les parois des échangeurs empêchant la bonne conduction de la chaleur.

Depuis longtemps, l'entartrage a suscité la mise au point de méthodes et de tests afin de prévoir les risques de formation éventuelle du tartre dans une installation ou parfois plus simplement pour limiter le domaine de précipitation du carbonate de calcium. Lors de ce travail, nous avons utilisé différentes techniques chimiques et électrochimiques d'entartrage accéléré permettant une étude à la fois thermodynamique et cinétique. Nous avons ainsi pu obtenir des informations nouvelles sur les mécanismes de précipitation du carbonate de calcium.

La méthode chimique consiste à sursaturer l'eau en insufflant un gaz à faible pression en CO_2 . La méthode de l'entartrage électrochimique, consiste à provoquer la précipitation sur une paroi métallique par modification du pH local induit par la réduction de l'oxygène dissous au moyen de la polarisation cathodique du métal. Afin de les identifier, les précipités formés seront soumis à plusieurs tests : Microscopie électronique à balayage, microscopie optique et spectroscopie Raman. Les techniques d'entartrage et les méthodes d'analyse adoptées pour ce travail feront l'objet du deuxième chapitre de ce mémoire.

Nous nous sommes fixés, lors de cette étude, trois objectifs afin d'améliorer la compréhension du mécanisme de précipitation du carbonate de calcium :

- une approche de la précipitation basée sur les calculs des équilibres thermodynamiques en solution aboutissant à la proposition d'un mécanisme d'évolution du système calco-carbonique. C'est ce qui sera présenté dans le troisième chapitre.
- Nous développerons dans le chapitre IV une étude cinétique de la germination – croissance basée sur des modèles théoriques.
- L'étude du mode d'action des sels étrangers au système calco-carbonique, sur la cinétique de précipitation, la morphologie et la minéralogie du carbonate de calcium fera l'objet du cinquième chapitre.

✿ Jusqu'à présent, il y a eu peu de travaux qui s'intéressent à l'évolution du système calco-carbonique vers la précipitation. Dans le domaine métastable, trois formes de carbonate de calcium hydratées, autres que les formes anhydres habituellement rencontrées, ont été explicitées. Ces variétés sont le carbonate de calcium amorphe, le carbonate de calcium hexahydraté et le carbonate de calcium monohydraté. Etant donné que la technique de spectroscopie Raman permet d'identifier les variétés de carbonate de calcium au cours de précipitation, nous nous attacherons à déterminer les spectres Raman de ces formes hydratées qui sont jusqu'alors inconnues. A cet égard, avant de commencer notre étude thermodynamique, nous devons dans un premier temps synthétiser ces variétés et les caractériser par spectroscopie Raman. Ainsi, elles peuvent être reconnues si elles interviennent comme intermédiaires dans le processus de précipitation.

L'étude thermodynamique va nous permettre de montrer si la formation de paires d'ions CaCO_3° , largement évoquées dans la bibliographie comme forme intermédiaire au cours du processus de précipitation a eu lieu. Elle nous permettra aussi, de mettre en évidence l'effet des sels étrangers et des inhibiteurs d'entartrage sur l'étendue du domaine métastable.

En se basant sur le calcul des équilibres thermodynamiques et sur les analyses MEB et Raman nous réalisons une étude proposant en fin un mécanisme de précipitation du carbonate de calcium.

✿ Il y a une vingtaine d'années, la technique de précipitation du carbonate de calcium par voie électrochimique apparaissait pour la première fois. Afin de favoriser une maîtrise raffinée de la précipitation selon ce procédé, plusieurs techniques analytiques récentes, telles que la mesure gravimétrique par microbalance à quartz et les analyses par impédancemétrie ont été exploitées. La formation locale du carbonate de calcium, rend difficile la mesure des caractéristiques chimiques du petit volume d'eau au voisinage de l'électrode. Nous devons alors utiliser une technique électrochimique de mesure du pH interfacial. Cette technique récente sera utilisée, dans ce mémoire, pour l'étude de la phase de germination du carbonate de calcium le cas où l'électrochimie est le moyen de précipitation du tartre.

Des travaux récents ont permis de proposer des modèles cinétiques théoriques de la germination-croissance du carbonate de calcium précipité par voie électrochimique. Dans la

présente étude, nous allons contribuer à développer les modèles cinétiques de la germination et de la croissance cristalline de ce sel en nous basant sur une nouvelle technique d'analyse d'images enregistrées par caméra vidéo.

✿ Etant donné que les eaux naturelles contiennent, en plus des constituants du système calcocarbonique, des ions étrangers, nous allons essayer de mettre en évidence leur influence d'une part, sur la cinétique de précipitation, et d'autre part, sur la morphologie et la minéralogie des dépôts de tartre. Nous déterminerons également leurs modes d'action au moyen de la spectroscopie Raman et de la microscopie électronique à balayage.

Les résultats des deux techniques de précipitation, par dégazage et par voie électrochimique seront comparés. Nous terminerons par une étude de l'effet de la sursaturation et de la nature de la paroi, principaux paramètres faisant la différence entre ces deux techniques, sur la précipitation.

CHAPITRE I

LE PHENOMENE DE L'ENTARTRAGE

I. LES CAUSES DE L'ENTARTRAGE

Les eaux naturelles dissolvent le CO_2 au contact de l'atmosphère. Après hydratation et ionisation, celui-ci donne lieu à une réaction acide contribuant à l'altération chimique des carbonates présents dans les roches sédimentaires au travers desquelles elles s'infiltrent. Ainsi le CO_2 se dissout et passe en solution sous forme d'hydrogénocarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. A la suite d'altérations chimiques et de l'érosion des sols, les eaux contiennent de la matière en suspension et un certain nombre d'éléments dissous:

- des cations tels que Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , ...
- des anions tels que Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et HCO_3^- , NO_3^- , ...
- des gaz dissous, essentiellement CO_2 et O_2 ,
- des matières organiques tels que les acides humiques.

Si les matières en suspension ne présentent pas de problèmes majeurs car, d'une part, elles peuvent être éliminées par simple décantation, voir filtration et, d'autre part, si elles forment des dépôts ces derniers manquent de cohésion. Le cas des matières dissoutes est plus délicat. En effet, s'il n'y a pas un traitement préalable (deminéralisation par exemple), les eaux chargées provoquent la formation de dépôts cohérents sur les parois en contact. On parle alors de l'*entartrage*.

Ce phénomène est non seulement influencé par la qualité de l'eau mais aussi par les conditions auxquelles cette eau est soumise. Il touche de nombreux secteurs à savoir, les circuits de distribution d'eau potable et sanitaire, les circuits d'eau industrielle : aéroréfrigérants atmosphériques, échangeurs de chaleur, chaudières ..., les membranes utilisées pour le dessalement des eaux. Les conséquences de ces dépôts sont principalement de trois ordres : hydraulique par obstruction partielle ou totale des conduites, thermique à cause de leur mauvais coefficient de transfert thermique et mécanique.

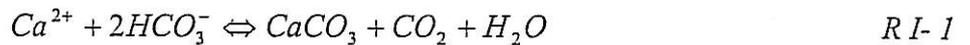
La nature chimique des tartres est variée et fonction des roches préalablement traversées par l'eau. Les tartres sont le plus fréquemment constitués de composés de [1] :

- sels de calcium (carbonates, sulfates),
- sels de magnésium (carbonates, hydroxydes),
- silice et silicates (silico-aluminates de calcium et de magnésium).

Cependant le composé majoritairement présent reste le carbonate de calcium. C'est pour cela que cette étude sera basée sur le comportement du système calco-carbonique.

II. DESCRIPTION DU SYSTEME CALCOCARBONIQUE

Parmi les différents éléments composant une eau naturelle, certains sont susceptibles de réagir entre eux au sein d'un système que l'on appelle *le système calco-carbonique* [2]. La réaction de base peut s'écrire:



La réaction (RI-1), correspond à un système *triphasé*: gaz (CO_2), liquide (eau) et solide (CaCO_3). On est donc en présence d'un système doublement hétérogène présentant deux interfaces d'échange à travers lesquels des transports de matière pourront s'effectuer.

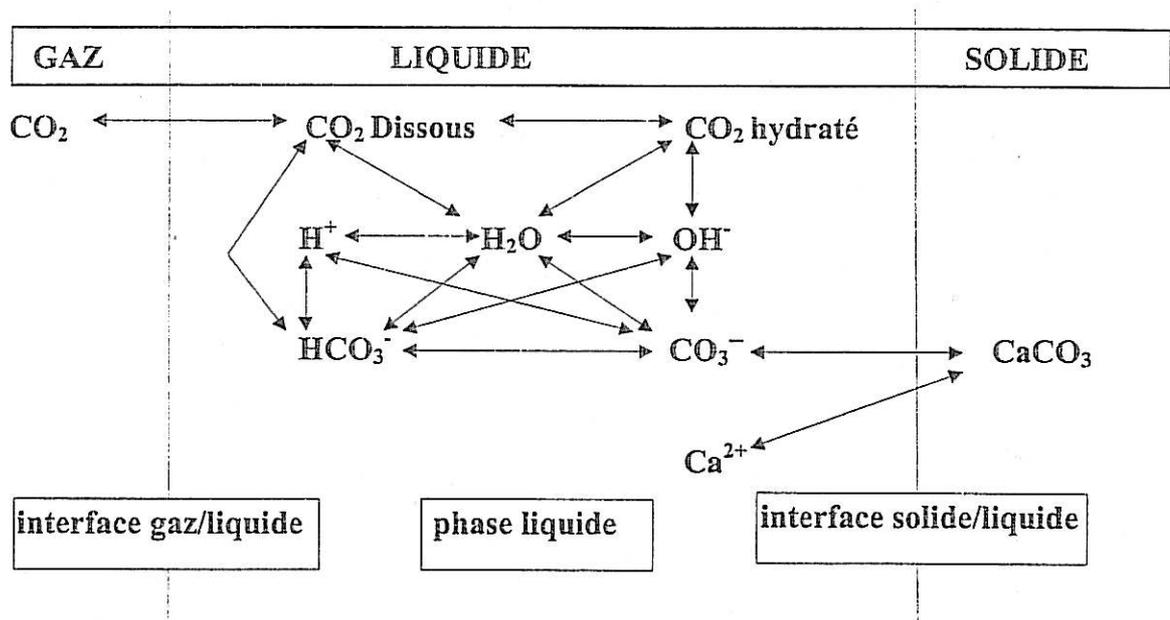


Figure I-1 : Interactions entre les trois phases du système CO_2 - H_2O - CaCO_3

Pour l'étudier nous devons connaître tous les équilibres qui s'établissent aux interfaces et dans la phase liquide.

II.1. LES EQUILIBRES

II.1.1. Interface gaz/liquide

A l'interface gaz/liquide, l'équilibre d'absorption-désorption du CO₂ est régi par la loi de Henry:

$$P_{CO_2} = H(CO_2) \quad \text{Eq. I-1}$$

Avec H: coefficient d'Henry, P_{CO₂}: pression de CO₂ et (CO₂): activité du CO₂.

Pour les eaux naturelles, les pressions partielles de CO₂ varient de 3.10⁻⁴ atm (P_{CO₂} atmosphérique), valeur avec laquelle se trouvent en équilibre toutes les eaux douces de surface, à des valeurs plus élevées correspondant à la P_{CO₂} d'eau profonde et à la P_{CO₂} rhizosphérique pour les eaux de nappes ou de circulation souterraine (P_{CO₂} ≅ 10⁻¹ atm.).

II.1.2. Phase liquide

Au sein de la phase liquide se développent les équilibres ioniques en solution concernant:

- la dissolution et l'hydratation du CO₂



En effet, le degré exact d'hydratation du CO₂ n'est pas connu. L'acide carbonique, sous la forme H₂CO₃, n'a jamais été isolé en solution aqueuse à température ambiante [2].

- la dissociation de l'acide carbonique ainsi obtenu:



La loi d'action de masse permet de relier entre elles les activités des différents ions impliqués dans chaque réaction équilibrée selon les expressions:

$$\frac{(HCO_3^-)(H^+)}{(CO_2)} = 10^{-K_1} \quad \text{Eq. I-2}$$

$$\frac{(CO_3^{2-})(H^+)}{(HCO_3^-)} = 10^{-K_2} \quad \text{Eq. I-3}$$

A partir des relations (Eq. I-2 et Eq. I-3), la répartition du carbonate entre les trois formes sous lesquelles on le rencontre en solution peut être déterminée :

$$(CO_2)\% = \frac{100}{1 + 10^{pH-K_1} + 10^{2pH-K_1-K_2}} \quad \text{Eq. I- 4}$$

$$(HCO_3^-)\% = \frac{100 \cdot 10^{pH-K_1}}{1 + 10^{pH-K_1} + 10^{2pH-K_1-K_2}} \quad \text{Eq. I- 5}$$

$$(CO_3^{2-})\% = \frac{100 \cdot 10^{2pH-K_1-K_2}}{1 + 10^{pH-K_1} + 10^{2pH-K_1-K_2}} \quad \text{Eq. I- 6}$$

- à $pH = (K_1 + K_2)/2$, la solution peut être assimilée à une solution d'hydrogénocarbonate,
- à $pH = K_1$, la solution comporte 50% de CO_2 dissous et 50% d'ion HCO_3^- ,
- à $pH = K_2$, la solution comporte 50% d'ion HCO_3^- et 50% d'ions CO_3^{2-} ,
- à $pH < 5$, elle contient essentiellement du CO_2 dissous.

En solution aqueuse, il faut aussi tenir compte des ions H^+ et OH^- dont les activités sont reliées par la relation classique du produit ionique de l'eau:



$$(H^+)(OH) = 10^{-K_w} \quad \text{Eq. I- 7}$$

Enfin, il convient de respecter la condition de neutralité électrique de la solution qui s'écrit:

$$2(Ca^{2+}) + (H^+) = 2(CO_3^{2-}) + (HCO_3^-) + (OH) \quad \text{Eq. I- 8}$$

- La formation de complexes: cette notion a été introduite [3] pour expliquer des anomalies constatées entre prédictions théoriques et observations expérimentales dans le cas de milieux très riches en ions étrangers. Les complexes de l'ion Ca^{2+} sont les plus étudiés, le $CaCO_3^o$ a fait l'objet de plusieurs études afin de mettre en évidence son influence sur les conditions d'équilibre et de calculer sa constante d'équilibre [4,5,6]. Cette paire d'ions de charges opposées peut être considérée comme une entité thermodynamique, en équilibre avec les ions libres de la solution, l'équilibre étant défini par une constante thermodynamique.



$$\frac{(CaCO^o)}{(CO_3^{2-})(Ca^{2+})} = 10^{-K_3} \quad \text{Eq. I- 9}$$

D'autres complexes d'ions sont également signalés comme $MgCO_3^\circ$ et $MgHCO_3^+$ [7,8], $NaHCO_3$, $Na(HCO_3)_2$, $CaSO_4^\circ$, $NaSO_4^-$, $MgSO_4^\circ$, dont THRAILKILL [9] donne quelques valeurs de constantes d'équilibre.

II.1.3. Interface solide/liquide

L'ion calcium est susceptible de réagir avec les anions présents en solution : l'ion hydroxyle, l'ion hydrogénocarbonate ou l'ion carbonate pour donner à l'interface liquide/solide l'un des trois précipités correspondants. Les trois produits de solubilité seront notés par définition:

$$(Ca^{2+}).(OH)^2 = P \quad \text{Eq. I- 10}$$

$$(Ca^{2+}).(HCO_3^-)^2 = B \quad \text{Eq. I- 11}$$

et $(Ca^{2+}).(CO_3^{2-}) = \pi \quad \text{Eq. I- 12}$

Le composé dont le produit de solubilité est le plus faible dans les conditions de travail utilisées, imposera la limite de solubilité régissant l'équilibre du système triphasé. Le carbonate de calcium est le seul composé que l'on pourra rencontrer dans les eaux naturelles.

II.2. RUPTURE DES EQUILIBRES

La rupture de ces équilibres peut résulter:

- d'un échange de CO_2 entre l'eau et la phase gazeuse au contact de laquelle cette eau est manipulée,
- d'un changement de température (échauffement) modifiant la valeur des constantes d'équilibre et des solubilité de différentes variétés de $CaCO_3$,
- d'une vaporisation partielle de la phase liquide,
- ou de l'association de plusieurs de ces causes.

II.3. CINETIQUE D'EVOLUTION

La seule rupture de l'état d'équilibre calco-carbonique, par rapport à la calcite, variété la plus stable du carbonate de calcium, ne conduit pas à la précipitation comme le prévoit la thermodynamique. Pour bien appréhender ce phénomène, il faut tenir compte, en plus de l'aspect thermodynamique, de l'aspect cinétique de l'évolution du système triphasé,

évolution induite par la rupture d'équilibre, qui peut être modélisée comme un processus multi-étapes [2].

- La première étape correspond à la cinétique d'échange du CO₂ à l'interface gaz/liquide qui obéit à la loi de transfert classique. Le transfert de CO₂ se fait par diffusion à travers deux couches limites situées côté gaz et côté liquide, de part et d'autre de l'interface. L'expression de la vitesse d'échange de CO₂ a la forme générale des équations de vitesses des phénomènes contrôlés par un processus de diffusion, ce qui s'écrit:

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = \frac{S}{V} k_T [(CO_2)^* - (CO_2)] \quad \text{Eq. I- 13}$$

où

- S est l'aire de l'interface
- V est le volume de la phase liquide
- k_T est un coefficient de transfert global.
- (CO₂)^{*} est la concentration en CO₂ dans le liquide qui serait en équilibre avec la P_{CO₂} caractérisant la phase gaz
- (CO₂) est la concentration réelle, au temps t, du CO₂.

La vitesse d'échange est d'autant plus grande que le rapport S/V est élevé, c'est-à-dire que le système est plus dispersé. Le coefficient de transfert k_T dépend du régime d'écoulement du fluide, de la température et de la géométrie de l'installation.

- La deuxième étape correspond aux réajustements ioniques en phase liquide. Sa vitesse de l'évolution peut s'expliquer par les lois de la cinétique en phase homogène. Le temps de réponse est de l'ordre de la seconde et elle ne saurait en aucun cas constituer l'étape cinétiquement limitante.

- A l'issue de cette deuxième étape, les concentrations ioniques en solution, et en particulier le produit (CO₃²⁻)(Ca²⁺), ont subi une évolution. Si le produit de solubilité du carbonate ou de l'une de ses trois variétés allotropiques, se trouve dépassé par ce produit ionique, un processus de cristallisation peut s'amorcer. Cette troisième étape, dont le temps de réponse peut aller de la seconde au mois, ou peut-être plus, est généralement l'étape cinétiquement limitante. Comme dans tous les processus de cristallogénèse, on distingue une étape de germination et une étape de croissance cristalline.

- **La germination** est un processus selon lequel les ions ou les molécules libres en solution se regroupent et s'organisent, formant ce qu'il est convenu d'appeler un germe. La germination peut se dérouler selon deux processus différents: *homogène* si les germes se développent au sein de la solution ou *hétérogène* si les germes se forment sur un support.
- **La croissance cristalline** est le développement des germes surcritiques qui aboutit à des cristaux. Elle intervient en fin de processus, au niveau des échanges de matière à l'interface liquide/solide, après l'étape de germination.

II.4. LES DIFFERENTES FORMES DE CARBONATE DE CALCIUM

Le carbonate de calcium existe sous différentes formes qu'on peut subdiviser en deux groupes :

- les formes anhydres: elles sont peu solubles et se distinguent par leur structure cristalline (Tableau I- 1), la calcite, la plus insoluble des trois, est thermodynamiquement la plus stable.
- Les formes hydratées sont : le carbonate de calcium amorphe, le carbonate de calcium monohydraté et le carbonate de calcium hexahydraté. Leurs caractéristiques seront détaillées dans le chapitre III.

Tableau I- 1 : La solubilité des variétés anhydres du carbonate de calcium

	Calcite	Aragonite	Vatérite
Structure cristalline	Rhomboédrique	Orthorhombique	Hexagonale
Solubilité (mg L ⁻¹) à 25°C	15.04	15.15	16.17
Solubilité (mg L ⁻¹) à 60°C	14.33	14.40	15.28

II.5. EXPRESSIONS THERMODYNAMIQUES DES CONDITIONS D'EQUILIBRE DU SYSTEME CALCOCARBONIQUE

L'ensemble des équations et des inconnues dont on dispose pour procéder à l'étude des équilibres du système est résumé dans le tableau suivant:

Tableau I- 2: Equations de l'équilibre calco-carbonique.

Equilibre considéré	Equations	Inconnues
Interface gaz/liquide	$P_{CO_2} = H.(CO_2)$	P_{CO_2} (CO_2)
Phase liquide	$(HCO_3^-)(H^+)/CO_2 = 10^{-K_1}$ $(CO_3^{2-})(H^+)/HCO_3^- = 10^{-K_2}$ $(H^+).(OH^-) = 10^{-K_w}$ $2(Ca^{2+}) + (H^+) = 2(CO_3^{2-}) + (HCO_3^{2-}) + (OH^-)$	(HCO_3^-) et (CO_3^{2-}) (H^+) et (OH^-) (Ca^{2+})
Interface liquide/Solide	$(Ca^{2+}).(OH^-)^2 = P$ ou $(Ca^{2+}).(HCO_3^-)^2 = B$ ou $(Ca^{2+}).(CO_3^{2-}) = \pi$	
	6 équations	7 inconnues

On constate qu'il y a 6 équations et 7 inconnues. Le système est bivariant, la variance $v = 2 + n - \varphi = 2$, puisque le nombre de constituants indépendants est $n = 3$ et le nombre de phases est $\varphi = 3$. Les équilibres du système seront décrits en considérant un couple de deux variables principales et en exprimant l'une en fonction de l'autre.

L'usage courant, issu de la pratique en traitement des eaux, est de travailler avec le pH et (Ca^{2+}) pour des raisons de commodité de mesure de ces deux paramètres. Ces variables concernent toutes deux la phase liquide. Il est impératif de s'assurer que cette dernière est bien à l'équilibre vis-à-vis de la phase gazeuse de travail. Cette vérification est possible si l'on se place dans le plan d'équilibre $\{P_{CO_2}, pH\}$ pour estimer, à partir du pH de la solution, si ces deux phases contribuent à cet équilibre [2]. Ce couple a été utilisé par plusieurs auteurs comme LANGELIER [10] et POURBAIX [11]. D'autres couples sont également utilisés, $\{(CO_2)_{\text{éq}}, (Ca^{2+})_{\text{éq}}\}$ [12], le triplet $\{(CO_2)_{\text{éq}}, (HCO_3^-)_{\text{éq}}, (CO_3^{2-})_{\text{éq}}\}$, $\{pH_{\text{éq}}, TAC_{\text{éq}}\}$ [13], $\{(CO_2)_{\text{éq}}, (HCO_3^-)_{\text{éq}}\}$ [14].

Dans notre travail, nous avons choisi le plan $\{P_{CO_2}, TCa\}^1$ utilisé par ROQUES [2]. L'une de ces variables représente le potentiel agressif ou entartrant de l'eau, l'autre représente la quantité de tartre pouvant être soit déposée soit dissoute par cette même eau.

¹TCa : titre calcique, représente la concentration en ion calcium d'unité le °F ($1^\circ F = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en Ca^{2+})

III. PARAMETRES INFLUENCANT L'ENTARTRAGE

III.1. LA COMPOSITION DE LA SOLUTION

Il est maintenant admis que les ions étrangers, les impuretés, les molécules organiques, qui font partie de la composition de l'eau, sont susceptibles de jouer un rôle important aussi bien sur la germination que sur la croissance du carbonate de calcium. Il y a deux modes d'action fondamentaux. Le premier en solution où les ions étrangers peuvent former des complexes avec les ions du système de base d'une part, et augmenter la force ionique donc l'état de sursaturation de la solution, d'autre part. Le second par l'adsorption des ions étrangers sur la surface du solide en cours de formation ce qui change sa tension de surface [15].

Etant donné son abondance dans les eaux naturelles, l'influence de l'ion magnésium sur la précipitation du tartre est la plus étudiée [7,16,17,18]. Les résultats montrent que la présence de cet ion retarde la vitesse de la germination – croissance et inhibe spécifiquement la formation de la calcite.

D'autres auteurs s'intéressent aussi aux aspects cristallographique et morphologique.

CAILLEAU et al. [16] ont étudié l'influence du Mg par une technique de dégazage. Vers des fortes teneurs en Mg^{2+} , une substitution partielle de Ca^{2+} par Mg^{2+} a lieu et la calcite devient de plus en plus «magnésienne». A partir d'une certaine concentration, l'ion Mg^{2+} inhibe la formation des cristaux de calcite et favorise la formation d'aragonite.

MUCCI et MORSE [19] ont montré que la quantité de Mg^{2+} incorporé pendant la précipitation de la calcite à partir d'eau de mer à 25°C est indépendante de l'état de saturation de la solution et de la cinétique de précipitation. Le mécanisme de la croissance cristalline est influencé par l'adsorption des cations à la surface de la calcite qui après déshydratation s'incorporent dans le réseau. Cette déshydratation peut être l'étape limitante qui contrôle la vitesse de précipitation.

KATZ [20], a étudié l'interaction du Mg avec la calcite durant la croissance cristalline entre 25 et 90°C. Le taux d'insertion de l'ion Mg^{2+} dans le réseau de calcite ($0,0573 \pm 0,0017$ à 25°C) augmente avec la température. Il est indépendant de la concentration absolue de l'ion Ca^{2+} ainsi que de la présence de NaCl.

FUCHTBAUER et HARDIE [21] ont précipité la calcite magnésienne par addition de Na_2CO_3 à une solution mixte en MgCl_2 - CaCl_2 à force ionique variable, tout en gardant le rapport des concentrations de Mg/Ca constant. Cette étude est effectuée dans un domaine de température de 13,5 à 50 °C. Le taux d'insertion de l'ion Mg^{2+} entre la calcite précipitée et la solution est indépendant des rapports de concentration Mg/Ca dans la solution ainsi que de la force ionique. La valeur du taux d'insertion de l'ion Mg^{2+} est de 0,031 ($\pm 0,005$).

L'étude de l'influence de cet ion, conduit FOLK [22] à proposer un mécanisme de l'inhibition de la croissance de la calcite par l'ion magnésium. Il suppose que la croissance du cristal perpendiculairement à l'axe c est empêchée à cause de la distorsion de la matrice de calcite suite à l'incorporation de l'ion Mg^{2+} . Ceci provoque un changement dans la morphologie des grains de calcite. L'avantage de ce modèle est qu'il tient compte simultanément des variations morphologiques et minéralogiques de CaCO_3 . Selon le modèle de FOLK, Mg^{2+} adsorbé sur les faces extérieures de la calcite et incorporé dans le cristal conduit à la distorsion de la matrice à cause de sa petite taille.

Les rayons ioniques du Ca^{2+} et Mg^{2+} dans une coordination à six sont respectivement de 0,99 et 0,65 Angström [23], alors que leurs rayons effectifs dans la solution sont de 3,21 et 4,65 Å. COTTON et WILKNISON [24] en concluent que l'ion Mg^{2+} hydraté semble être à l'intérieur d'une sphère d'hydratation renfermant 6 molécules d'eau. L'ion Ca^{2+} est supposé de la même manière entourée par 6 molécules d'eau. Dans la structure de la calcite chaque ion métallique est lié selon une coordination octaédrique à 6 ions carbonates. Selon l'axe c, chaque ion métallique est lié à trois carbonates du plan inférieur et trois carbonate du plan supérieur. La première étape de l'incorporation est l'adsorption à la surface du cristal par l'ion libre. Cet adsorption est visée comme un échange d'une molécule d'hydratation par un oxygène de la matrice de calcite.

Si l'ion magnésium conduit aux résultats les plus spectaculaires, il n'est pas le seul ion à agir à la fois sur le temps de germination et sur la variété de CaCO_3 cristallisée. D'autres ions sont aussi étudiés, tel que les ions sulfates. Ils influencent la cinétique de précipitation et orientent la cristallisation vers la forme calcite [16]. En contradiction avec FERUARY (cité par [2]) qui montre que ces ions inhibent la croissance de la calcite. MEYER [25], montre qu'une concentration de $3 \cdot 10^{-4}$ M de sulfate réduit la vitesse de croissance de CaCO_3 de 50%. ROQUES [2], montre que ces anions de grosse taille agissent en modifiant les formes

d'équilibre du cristal mais sans changer son système cristallin comme le fait PO_4^{3-} . A des concentrations proches de celles trouvées dans les eaux douces naturelles, jusqu'à 1 g/L, le NaCl semble inactif vis-à-vis de la germination et de la croissance cristalline de CaCO_3 [26, 27]. D'autres ions tels que Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} ... ont également été étudiés [2,25,28]

III.2. INFLUENCE D'UN TRAITEMENT ANTITARTRE

Les traitements des eaux en amont, c'est-à-dire avant utilisation, ou en aval, avant rejet dans le milieu naturel, sont nombreux et variés. Ceux qui sont destinés à prévenir la formation du tartre se classent schématiquement en trois catégories:

- physiques: ce sont les seuls à ne modifier ni la composition chimique de l'eau ni ses propriétés physico-chimiques ni ses critères de potabilité. Parmi ces traitements: les traitements électriques, magnétiques et électromagnétiques ont été particulièrement utilisés.
- chimiques tels la décarbonatation, la vaccination acide, la séquestration et l'adoucissement,
- physico-chimiques, c'est essentiellement le traitement par les tartrifuges. Ces derniers retardent le phénomène de germination et de croissance cristalline et favorisent la germination homogène aux dépens de la germination hétérogène. Des boues peu adhérentes sont alors obtenues et entraînées dans l'écoulement. Ces inhibiteurs chimiques ou tartrifuges sont regroupés en familles possédant une architecture ou un groupement commun : les phosphates condensés, les organo-phosphates, les acides phosphoniques ou leurs sels de sodium, les polyélectrolytes et certaines substances d'origine naturelle.

Les tartrifuges sont actifs à de très faibles concentrations. L'hypothèse d'un mode d'action par déplacement des équilibres calco-carboniques est donc à exclure. Ce mécanisme est connu sous le nom d'*effet de seuil*. Leur mode de fonctionnement, qui n'est pas encore expliqué de manière totalement satisfaisante, sera abordé dans les chapitres III et V.

Le choix du type de traitement doit s'adapter à la composition de l'eau et aussi à l'usage qui lui est destiné. Ces différents aspects sont largement développés par ROQUES [2].

IV. EXEMPLE D'EAU ENTARTRANTE

Nous nous sommes intéressés à une eau utilisée dans un circuit de refroidissement d'une usine d'industrie chimique placé au sud de la Tunisie. Etant donné que cette eau est très dure (voir Annexe), un problème de formation du tartre sur les paroi des échangeurs thermiques s'est manifesté. Dans la suite de notre travail, les eaux synthétiques étudiées sont préparées de manière que la composition en sels étrangers soit comparable à cette eau industrielle.

Bibliographie

- [1] BERNE F. *Traitement des eaux*, Ed. Tecnip, Paris, 1991
- [2] ROQUES H., *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux*. Technique et Documentation, Paris 1990.
- [3] GARRELS R.H & CHURUT C.L., *Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses*. Gauthier - Villars, Paris 1967.
- [4] ERIC J. REARDON & DONALD LANGMUIR, *Thermodynamic properties of the ion pairs $MgCO_3^\circ$ and $CaCO_3^\circ$ from 10 to 50°C*. American J. of Sci. Vol 274 599-612 1974.
- [5] PLUMMER L. N. et BUSENBERG E., *The solubility of calcite aragonate and vaterite in solutions between 0 and 90 °C and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3-CO_2-H_2O$* . Géochim. Cosmochimica Acta 46, 1011-1040, 1982.
- [6] GACHE N. & GAL J. Y., *Mécanismes de formation du tartre: sur l'existence du complexe non chargé $CaCO_3^\circ$* . Tribune de l'eau 596/6, 1998.
- [7] ROQUES H., *Sur une nouvelle méthode graphique d'étude des eaux naturelles*. Annales des spéléologie, 27, 1, 79-92 ; 1972.
- [8] REARDON E. J., JACOBSON R. L., LANGMUR D., *Dissociation constants of $CaHCO_3^+$ and $MgHCO_3^+$ ion pairs from 10 to 50°C*, EOS (Wash.D.C.), 54, 260, 1973
- [9] THRAILKILL J., J. of Geol., 79, 683, 1971
- [10] LANGELIER W. F., J. Am. Water Work Ass., 39 p169, 1936.

- [11] POURBAIX M., Bull. Soc. Chim. Belge, 54 p10, 1945
- [12] POIRIER G. & LEGRAND L., *Théorie des eaux naturelles*. Ed. Eyrolles, Paris. 1972
- [13] HALLOPEAU J. & DUBAIN., TSM, 1, p1, 1949
- [14] TILLMANS J., Am. Mineral., 60, 690. 1932
- [15] TUCKER M. E. & WRIGHT V. P., *Carbonate sedimentology*. Blackwell Sc. Dul., Oxford London. 1990.
- [16] CAILLEAU P., JAQUINC., DRAGONE D., GIROU A., ROQUES H., HUMBERT L., *Influence des ions étrangers et de la matière organique sur la cristallisation des carbonates de calcium*, Revue de l'Institut Français de Pétrole, Janvier-Février 1979.
- [17] REDDY M. M. & NANCOLLAS G. H., *The crystallization of calcium carbonate. I. Isotopic exchange and kinetics*. J. Colloid Interface Sci. 36, 166-172, 1971
- [18] BISCHOFF J. L., *Kinetics of calcite nucleation : magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis*. J. Geophys. Res, vol 73, p. 3315, 1968.
- [19] MUCCI A. MORSE J. W., *The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths. Influence of growth rate and solution composition*. Geochemica and cosmética Acta vol. 47. pp 217-233. 1983.
- [20] KATZ A. *the interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-90° C and one atmosphere*. Geochemica and Cosmética Acta vol. 37. pp 1563-1586, 1973.
- [21] FUCHTBAUER H., HARDI L. A., *Experimentally determined homogenous distribution coefficients for precipitated magnesian calcite*. Abs. Ann. Prog. Meet. Geol. Soc. Amer., 8, 877. 1976
- [22] FOLK R. L., *The natural history of crystalline calcium carbonate : effect of magnesium content and salinity*. J. Sediment. Petrol. 44, 40-53, 1974
- [23] EVANS R. C., *An introduction to crystal chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, Great Britain, 110, 1966.
- [24] COTTON F. A. & WILKNISON G., *Advanced inorganic chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 959, 1962.
- [25] MEYER H. J., *The influence of impurities on the growth rate of calcite*. J. of Cristal Grow., 66, 639-646, 1984
- [26] GABRIELLI C., KEDDAM M., KHALIL A., MAURIN G., PERROT H., ROSSET R. & ZIDOUNE M. *Quartz crystal microbalance investigation of electrochemical calcium carbonate scaling*. J. of the Electrochemical Soc. 145, 2386-2396, 1998

[27] ELFIL H., *Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud de la Tunisie: Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage*. Th. Doct. N° 507. INSA Toulouse. 1999

[28] TESORIERO A. J., PANKOW J. F., *Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} to calcite*. *Geochemica and Cosmética Acta* vol. 60. pp 1053-1063, 1996

CHAPITRE II

**METHODES D'ENTARTRAGE ACCELERE ET
TECHNIQUES D'ANALYSE**

I. INTRODUCTION

Comme nous l'avons déjà signalé, l'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez long à se manifester dans les installations industrielles ou domestiques. Plusieurs techniques, ont été développées, permettant d'apprécier, à l'échelle du laboratoire et dans un temps assez court, le pouvoir entartrant d'une eau, l'efficacité d'un traitement chimique ou physique ou l'influence de certains paramètres sur la précipitation des dépôts de carbonate de calcium. Elles sont toutes basées sur le même principe. Elles consistent à déstabiliser plus ou moins artificiellement une eau susceptible de donner un dépôt, de façon à hâter l'enchaînement des mécanismes qui conduit à ce dépôt. Dans la plupart des cas, cette déstabilisation sera provoquée par une hausse du pH de la solution.

Ces techniques peuvent être classées en trois grandes familles.

⊇ Les méthodes chimiques:

- mélange de deux solutions, le plus souvent le chlorure de calcium et un sel de carbonate ou d'hydrogénocarbonate, appelée par la suite double décomposition.
- dégazage de la solution à étudier par un gaz pauvre en CO₂, le plus souvent l'air atmosphérique [1], ou par simple agitation de la solution [2],
- ajout d'un réactif alcalin [3].

⊘ les méthodes thermiques où la précipitation est provoquée soit par chauffage de la solution à étudier [4,5] soit par l'élévation de la température d'une surface métallique en contact [6,7]

⊂ les méthodes électrochimiques: elles consistent à la formation contrôlée d'un dépôt de carbonate de calcium à une électrode indicatrice, par la réduction de l'oxygène dissous [8].

En ce qui nous concerne, dans le but d'avoir le plus d'informations qui nous permettent d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de la précipitation de carbonate de calcium, nous avons retenu deux classes de techniques. D'une part, les méthodes chimiques, en provoquant la précipitation soit par dégazage de la solution soit par la méthode de double décomposition. D'autre part, une technique électrochimique en provoquant une électroprécipitation analysée par la chronoampérométrie imaginée par LEDION [8] mais sous la forme développée par LIN [9], et la chronoélectrogravimétrie développée par KHALIL et col. [10].

L'exploitation des résultats obtenus au moyen de ces techniques, nous permet d'avoir, à la fois, une approche thermodynamique et cinétique de la précipitation du tartre.

Ces techniques sont, par contre, incapables de donner des informations ni sur la minéralogie ni sur la morphologie du précipité. Or ces trois aspects, thermodynamique, cinétique et morphologique, sont intimement liés les uns aux autres. Pour les appréhender nous avons fait appel à des techniques analytiques:

- La spectroscopie Raman, technique peu utilisée jusqu'à maintenant dans le domaine de l'entartrage. Elle s'est avérée bien adaptée pour étudier, *in situ* et *ex-situ*, la cristallographie et la morphologie du carbonate de calcium formé.
- La microscopie électronique à balayage, permettant une étude morphologique et une analyse élémentaire grâce à la micro-analyse aux Rayons X.
- Les méthodes d'analyse optique permettant de suivre *in situ* le processus de germination-croissance du carbonate de calcium.
- La mesure du pH interfacial: technique récente de mesure locale de pH à l'interface solution-paroi.

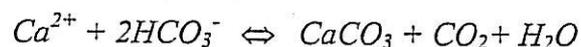
II. METHODES D'ENTARTRAGE UTILISEES

II.1. METHODES CHIMIQUES

II.1.1. Technique de dégazage

II.1.1.1. Principe

Cette technique a été mise au point par ROQUES en 1964 [1], puis elle a fait l'objet, au début des années 90, de divers compléments portant sur l'adjonction de techniques d'analyse récentes [11,12]. Cette technique vise à dissocier les différentes étapes pour isoler celle qui est le plus souvent cinétiquement limitante, c'est à dire le transfert de matière à l'interface liquide/solide [1]. Par ailleurs l'ensemble des manipulations s'effectue sous atmosphère gazeuse de composition connue de façon à contrôler parfaitement les variations de concentration en CO₂ dissous qui constitue le principal moteur d'une évolution du système conduisant à l'entartrage, comme le montre la réaction suivante :



R II- 1

II.1.1.2. Déroulement d'un essai

Le déroulement de l'expérience peut être représenté sur la Figure II- 1 dans le plan d'équilibre {PCO₂, TCa}. Sur ce graphe, la concentration en calcium est exprimée en titre hydrotimétrique (degré français) et notée TCa. La courbe d'équilibre par rapport à la calcite partage le plan en deux zones:

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

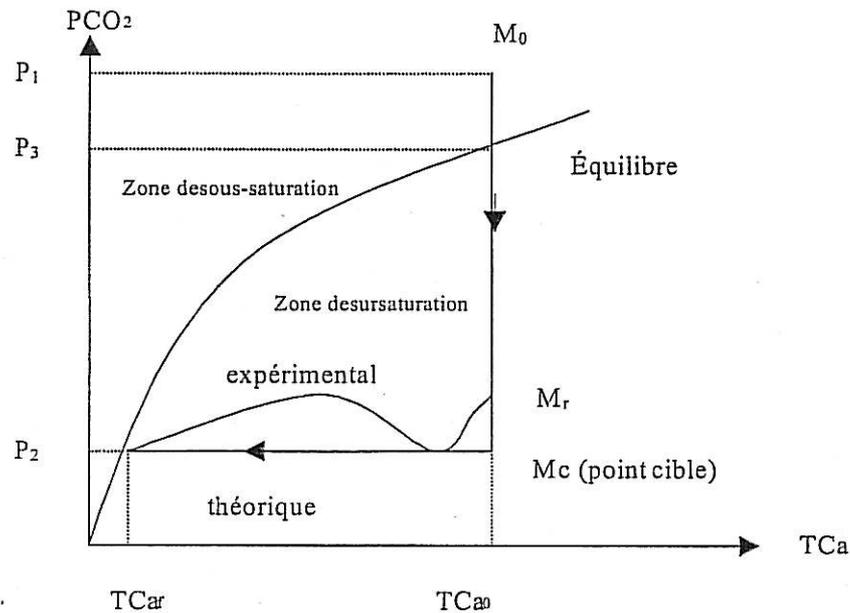


Figure II- 1: Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai.

Un titre calcique initial TCa₀ et un gaz de travail de P_{CO2} = P₁ sont choisis de telle façon que le point représentatif du système soit initialement en M₀ dans la zone de sous-saturation. Le plus simple est de faire barboter du CO₂ pur avant le début de l'expérience ce qui assure l'agitation pendant sa mise en température et prévient toute germination prématurée. En outre, en mesurant le pH d'équilibre, le bon calage des mesures de pH peut être vérifié. Le deuxième gaz de P_{CO2} = P₂ est choisi de telle façon qu'après dégazage et remise en équilibre de la solution vis-à-vis du deuxième gaz le point figuratif du système, M_c, soit situé dans la zone de sursaturation. Expérimentalement, la précipitation déclenche en M_r avant que le dégazage ne soit complet. Après l'étape de germination, la vitesse de formation de CO₂ suite à la réaction de précipitation R II-2 excède celle de dégazage ce qui explique l'augmentation de la P_{CO2} en solution sur la courbe expérimentale de la Figure II- 1.



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

$$\beta = \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{\pi} = \frac{\text{Produit ionique}}{\text{Produit de solubilité}}$$

β varie à partir de valeurs faibles (<1), en choisissant un point cible dans la zone de sous-saturation, jusqu'à des valeurs beaucoup plus importantes quand le point cible passe en dessous de la courbe d'équilibre. Au moment choisi comme origine des temps, on commut les circuits pour passer du gaz P_1 au gaz P_2 et les différentes variables: pH et concentration en calcium sont enregistrées en fonction du temps.

II.1.2. Méthode de la double décomposition

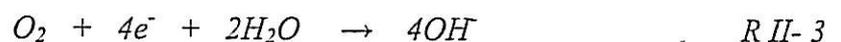
Les premières études menées pour élucider le mécanisme de la croissance du carbonate de calcium, ainsi que l'influence des additifs, reposent sur l'évolution spontanée de solutions très sursaturées obtenues par double décomposition [13,14].

Pour disposer de solutions sursaturées vis-à-vis du carbonate de calcium, une solution de $CaCl_2$ est mélangée avec une solution de Na_2CO_3 (ou bien de $Na_2CO_3 + NaHCO_3$). La solution contient donc, en plus des ions calcium et bicarbonate, des ions sodium et chlorure en concentration non négligeable.

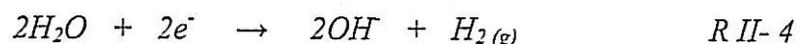
II.2. METHODE ELECTROCHIMIQUE

Cette méthode consiste essentiellement à réaliser la précipitation du carbonate de calcium à la surface d'une électrode inattaquable d'or ou de platine portée à un potentiel suffisamment réducteur pour observer les réactions électrochimiques suivantes :

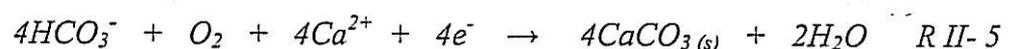
réduction de l'oxygène dissous



réduction de l'eau



LEDION [8] a montré que la présence d'oxygène est nécessaire si on opère à ~ -1 V/ECS ce qui privilégie la réaction (R II-3). La production des ions hydroxyles entraîne une élévation locale du pH ce qui conduit à la précipitation du carbonate de calcium sur l'électrode selon la réaction électrochimique :



l'avancement de la précipitation est suivi par chronoampérométrie et/ou par chronoélectrogravimétrie.

II.2.1. Chronoampérométrie (CA)

Le dépôt de carbonate de calcium recouvre peu à peu la surface métallique et isole progressivement le métal de l'eau ce qui entraîne une décroissance du courant de réduction de O_2 traversant l'électrode. L'enregistrement du courant en fonction du temps constitue le chronoampérogramme. Il permet d'évaluer un "temps d'entartrage" au bout duquel le courant résiduel est considéré comme négligeable.

II.2.2. Microbalance à quartz et Chronoélectrogravimétrie (CEG)

II.2.2.1. Introduction

C'est en 1910 que VOIGT [15] a, pour la première fois, présenté une étude théorique de l'effet piézo-électrique. Lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée à un cristal de quartz, il apparaît un potentiel électrique entre les surfaces déformées (ce qui est équivalent à l'apparition de charges de signes opposés sur celles-ci). Inversement une tension appliquée entre les deux faces d'un cristal provoque une déformation (en élongation ou en cisaillement) de celui-ci. Lorsque la tension est alternative, le cristal oscille mécaniquement et compte tenu des propriétés particulières du quartz, il existe une fréquence de résonance extrêmement précise. Les applications de ce phénomène ont été nombreuses. Parmi elles citons l'utilisation du quartz dans les circuits électriques (résonateur) ce qui a permis des avancées dans le domaine des télécommunications, de la métrologie, de l'horlogerie et de manière plus générale partout où une précision de la fréquence est exigée. C'est le cas de la mesure de la variation de masse à l'aide de la microbalance à quartz.

II.2.2.2. Principe

Le principe de la microbalance à quartz, utilisée pour les mesures électrogravimétriques, repose sur l'effet piézo-électrique. Cette technique a été développée en milieu électrolytique au Japon pour des techniques analytiques [16] puis aux Etats Unis [17, 18] 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 ces deux électrodes d'excitation, est inséré dans un oscillateur électronique dont la fréquence va se caler près de la fréquence de résonance du cristal de quartz. SAUERBREY [19] a montré que la fréquence de résonance f_0 dépend de la masse ajoutée sur une des électrodes

du quartz. Un accroissement Δm de masse, dû à la formation d'un dépôt, se traduit par une diminution, Δf , de fréquence suivant la relation:

$$\Delta f = -k_{th} \cdot \Delta m$$

avec :

$$k_{th} = \frac{2 f_0^2}{S \sqrt{d} v}$$

Δf : variation de fréquence due au dépôt et Δm : variation de masse.

k_{th} : coefficient de sensibilité théorique.

f_0 : fréquence de résonance initiale du quartz immergé dans l'électrolyte.

d : densité du quartz ; S : surface active du quartz.

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

En toute rigueur, cette équation n'est valable que pour un accroissement Δm de masse faible résultant d'une couche homogène sur toute la surface et qui lui est rigidement attachée. En outre, l'équation s'applique à une électrode de grande dimension. Pour une électrode de petite dimension, il a été mis en évidence que le coefficient local de proportionnalité entre Δf et Δm dépend également de la distance radiale [20]. La mesure de masse peut donc être faussée par une distribution irrégulière de la couche sur la surface active de l'électrode de la microbalance. Sur les deux faces d'un disque de quartz, deux électrodes d'or sont déposées par évaporation sous vide, elles ont un rôle double: d'une part, elles permettent de faire osciller le quartz et, d'autre part, l'une d'elles sert d'électrode de travail pour la mise en œuvre des méthodes électrochimiques.

II.2.3. Cellule à jet immergé

Le Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie du CNRS a réalisé un dispositif qui permet d'utiliser la microgravimétrie à cristal de quartz dans des conditions telles que l'électrode soit uniformément accessible aux ions de la solution, grâce à l'emploi d'une cellule à jet immergé. Le contrôle rigoureux des conditions hydrodynamiques est réalisé par un système composé d'une électrode fixe et d'un écoulement du liquide qui peut présenter diverses géométries [21]. Dans l'axe de l'électrode, le jet est délivré par un tube en verre à bord plat. Le diamètre intérieur est de 7 mm. Pour des conditions expérimentales données, on définit (Figure II- 2) un domaine appelé zone de stagnation où la surface est théoriquement uniformément accessible lorsque les valeurs de H/d , V et x/d restent dans certaines limites. Hors de cette zone l'épaisseur de la couche de diffusion augmente.

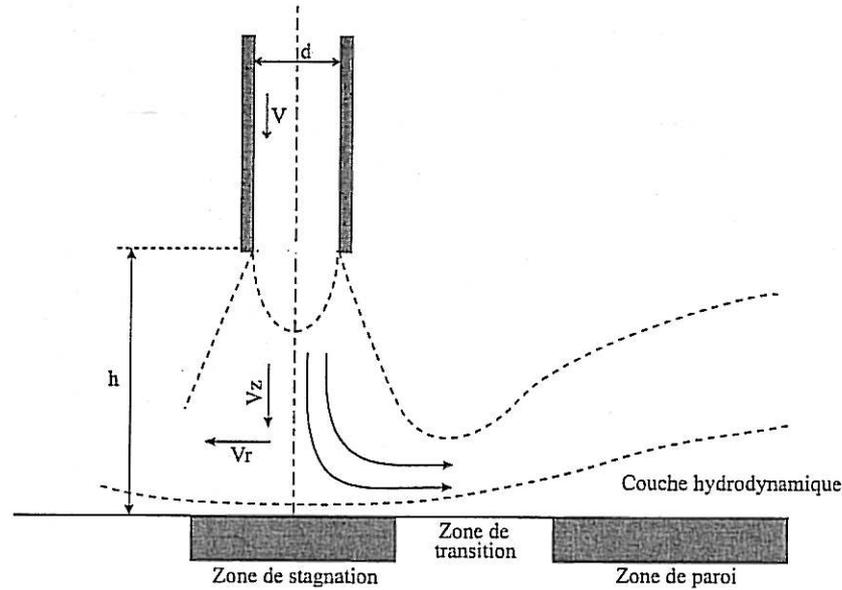


Figure II- 2: Caractéristiques de l'écoulement du dispositif du jet immergé.

Le transfert de matière dans la zone de stagnation, exprimé par le nombre de Sherwood, est donné par CHIN et TSANG [22].

$$Sh = \alpha . Re^{\frac{1}{2}} . Sc^{\frac{1}{3}} . g(Sc) . f\left(\frac{h}{d}\right)$$

α : coefficient sans dimension dépendant de la forme de la buse, du régime d'écoulement (laminaire ou turbulent) et du nombre de Schmidt.

Re : nombre de Reynolds caractérisant le flux dans le tube.

$$Re = \frac{\bar{V} d}{\gamma}$$

\bar{V} étant la vitesse moyenne ($\equiv Q/S$), Q étant le débit, S la section du tube et d le diamètre de la buse.

Sc: nombre de Schmidt $Sc = \gamma/D$ où γ étant la viscosité de l'eau et D le coefficient de diffusion.

$g(Sc)$: fonction exprimée par une série asymptotique de Sc, elle est proche de 1 pour des nombres de Schmidt élevés.

$F(h/d)$: est fonction de la hauteur relative de la buse.

La circulation de l'eau est assurée par une pompe à engrenages (Micropump) mise en rotation grâce à un moteur (CGE ALSTHOM RE 130E) asservi à une alimentation stabilisée. Le système de pompage et de raccordement assure un débit particulièrement régulier et stable (Figure II- 3), bien adapté à l'étude de l'entartrage. Il permet le contrôle du transport de masse

à l'électrode et le maintien de concentrations constantes de CO_2 et d' O_2 au cours de l'essai. Le débit est contrôlé par le biais d'un tachymètre.

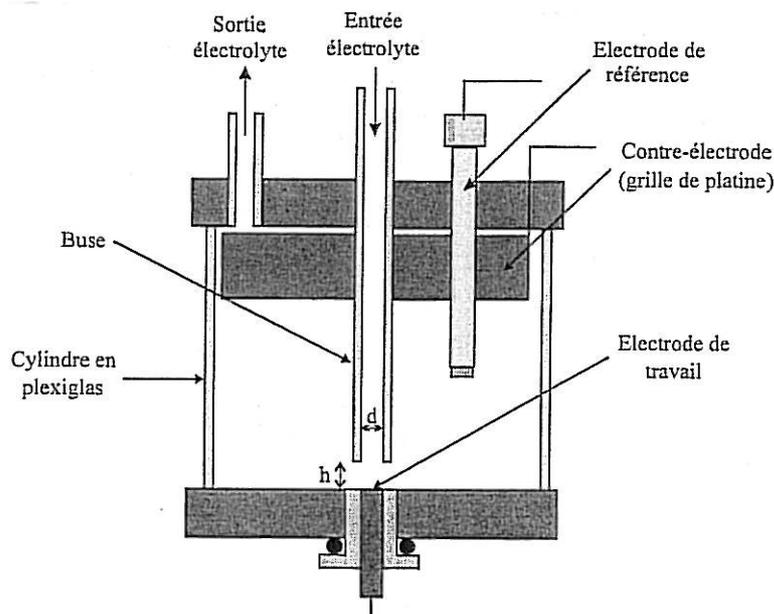


Figure II- 3: Schéma de la cellule à jet immergé.

Afin de réaliser le couplage des techniques CA et CEG, nous avons utilisé les appareils suivants pour mesurer et stocker les signaux décrivant les variations du courant, de la fréquence et de la masse :

- un potentiostat (Sotelem - Vinci PG - Stat Z1);
- un fréquencemètre (Sefram, compteur universel 2721);
- un micro-ordinateur (IBM-PC) qui permet, grâce à un logiciel (FRQM) développé au laboratoire, d'enregistrer les courbes expérimentales en pilotant le fréquencemètre.

L'électrode de travail est une des électrodes excitatrices du quartz. La fréquence nominale du quartz dans l'air est de 6 MHz ou de 9 MHz (Figure II- 4). Celui-ci est monté sur un support en résine époxy muni de pistes de cuivre étamé afin de pouvoir le connecter au circuit électronique d'oscillation (Figure II-5). Les connections électriques entre les électrodes d'or et le cuivre sont assurées par une résine chargée à l'argent. L'une des électrodes d'or (diamètre de 5 à 6 mm) déposée sur le cristal de quartz reste au contact du liquide. La deuxième électrode d'or assure la liaison avec l'oscillateur dont la fréquence f_t est lue grâce à un fréquencemètre (Sefram) et reste au contact d'une mince couche d'air. La contre-électrode est une grille en platine de grande surface. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. Le montage complet, cellule à jet et circuit hydraulique, est représenté sur la Figure II- 6.

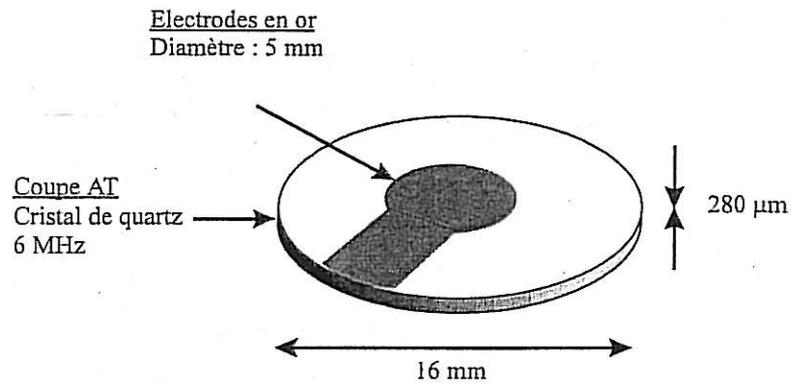


Figure II- 4: Vue en perspective d'un quartz (6 MHz) pour la microbalance.

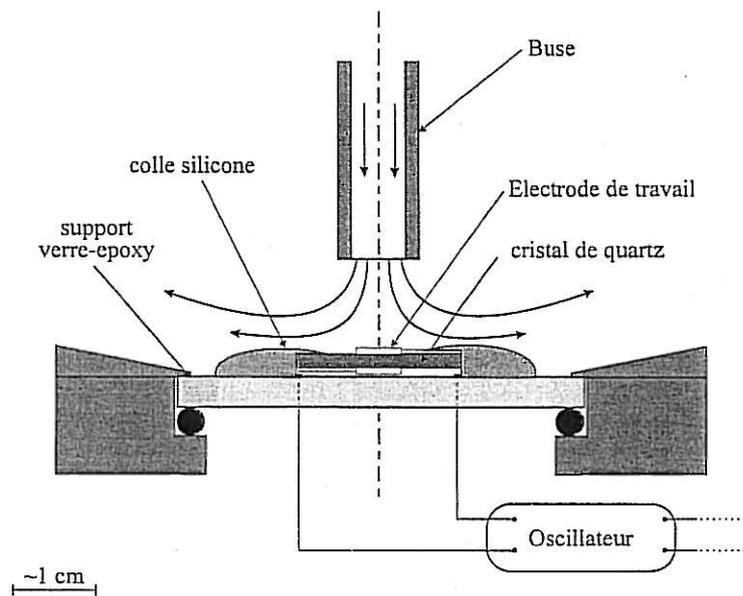


Figure II- 5: Fond de la cellule à jet immergé.

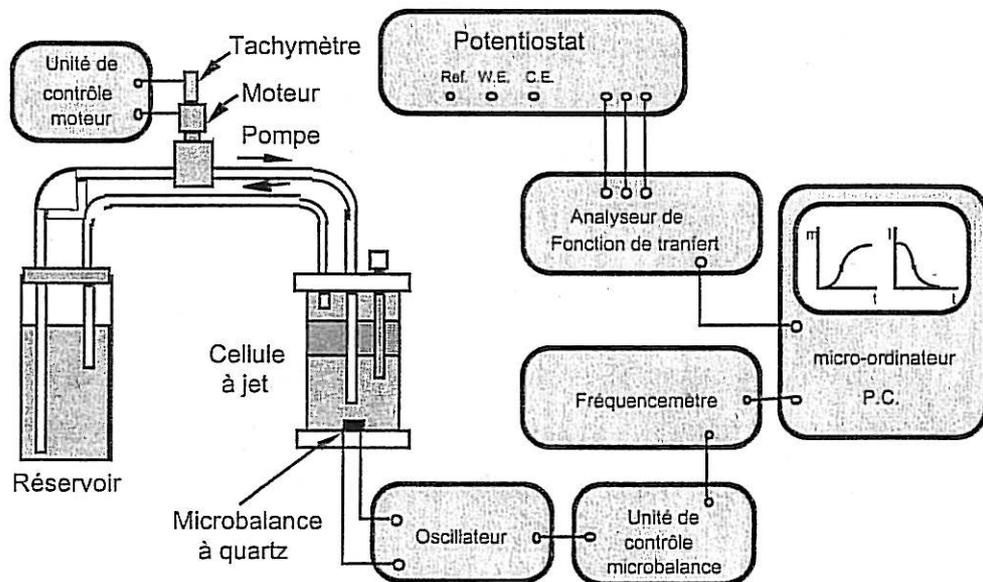


Figure II- 6: Montage expérimental.

III. TECHNIQUES DE MESURE

Comme nous venons de les décrire, les techniques électrochimiques, appliquées à l'étude de la précipitation du carbonate de calcium, ne cessent d'évoluer. Il y a une vingtaine d'années que l'évaluation du pouvoir entartrant d'une eau donnée par voie électrochimique apparaît pour la première fois par simple mesure du courant au cours de la précipitation. Ce paramètre semble insuffisant pour séparer les étapes de germination et de la croissance cristalline. Le couplage du courant à la masse, mesurée au moyen d'une microbalance à cristal de quartz, vers les débuts des années 1990 rend possible la séparation entre les deux étapes de précipitation. Cette précipitation est sensible à plusieurs paramètres (pH, T°, sels étrangers, transport de matière ...), nous avons donc intérêt à contrôler ces derniers d'une manière rigoureuse. A cet égard, la simple agitation mécanique de la solution est remplacée par un système de cellule à jet immergée, permettant de contrôler parfaitement l'hydrodynamique de la solution et par conséquent le transport de matière au sein de la solution vers la surface de l'électrode. Récemment, POINDESSOUS 1998 [23] a étudié et déterminé les lois de la germination-croissance du carbonate de calcium par couplage de techniques électrochimiques avec une technique d'analyse d'image *ex situ*. Dans ce travail, nous avons adapté une technique de mesure de pH local à l'étude de la germination du carbonate de calcium. Nous avons également exploité la technique d'analyse optique d'image *in situ* mise au point par DEVOS et col. [24] pour une étude cinétique et morphologique de la germination – croissance du carbonate de calcium.

III.1. MESURE DU pH INTERFACIAL

Cette grandeur, facilement mesurable dans les méthodes d'entartrage chimique, par simple immersion d'une électrode de pH dans la solution, reste difficile à déterminer dans les méthodes électrochimiques où le phénomène s'effectue localement à l'interface électrode-solution.

Plusieurs méthodes de mesure du pH interfacial ont été développées pour l'étude de l'électrodéposition des métaux. OVRAI et ROTINYAN [25] ont utilisé une micro-électrode de verre pour suivre le pH interfacial durant l'électrodéposition du nickel. HIGASHI et col. [26] ont utilisé ce même dispositif au moyen d'une microélectrode d'antimoine pendant l'électrodéposition de l'alliage Zinc-Cobalt. HESSAMI et TOBIAS [27] ont conçu une électrode à disque-anneau rotative qui permet l'évaluation de la quantité de H⁺ produite lors de la co-

déposition de l'alliage NiFe. KING et col. [28] ont mesuré le pH interfacial au cours de la réduction de l'oxygène par une électrode à anneau en Bi₂O₃.

Dans le domaine de l'entartrage ce paramètre reste mal défini, et s'il y a des auteurs qui ont procédé à des calculs théoriques du pH interfacial lors de la réduction cathodique de l'oxygène dissous [29,30], les mesures expérimentales restent quasi inexistantes. Le seul travail dans ce contexte est celui de TOUZAIN [31], qui a déterminé le pH interfacial lors de la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau de mer.

La connaissance de la valeur du pH à l'interface électrode-solution permet de calculer les concentrations en CO₂ dissous, HCO₃⁻, CO₃²⁻ et Ca²⁺. Le coefficient de sursaturation et l'état de la solution par rapport à l'équilibre calcocarbonique peuvent, donc, être déterminés facilement, par calcul et par conséquent des interprétations plus claires de la précipitation du carbonate de calcium par voie électrochimique peuvent être recueillies.

La technique que nous adapterons à cette étude est celle conçue pour la première fois par DESLOUIS et col. [32].

III.1.1. Principe

Le pH interfacial, entre l'électrode et la solution, est différent de celui du sein de la solution quand un processus électrochimique intervient pour produire ou consommer des ions hydroxydes. Pour l'estimer, nous produisons des OH⁻ par la réduction de l'oxygène dissous sur une grille d'or servant d'électrode de travail est plaquée contre une électrode de pH à fond plat.

Durant la polarisation de l'électrode de travail (la grille d'or), il y a réduction de l'oxygène selon R.II-2. Sur le plateau de réduction de l'oxygène la densité de flux de l'O₂ à l'interface électrode-solution est donnée dans l'approximation de NERNST par :

$$N_{O_2} = \frac{D_{O_2}}{\delta_{O_2}} ([O_2]_{\infty} - [O_2]_0) \quad \text{Eq. II- 1}$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i en cm²s⁻¹. δ_i l'épaisseur de la couche de diffusion de NERNST de l'espèce i en cm. [i] la concentration de l'espèce i en mol.dm⁻³, les

indices ∞ et 0 correspondent respectivement au sein de la solution et à la surface de l'électrode.

Cette densité du flux est égale au flux cinétique selon:

$$N_{O_2} = k \times [O_2]_0 \quad \text{Eq. II- 2}$$

où k est la constante de vitesse apparente de réduction qui dépend du potentiel.

Ainsi à partir des équations Eq.II-1 et Eq.II-2:

$$[O_2]_0 = [O_2]_\infty \frac{1}{1 + k \frac{\delta_{O_2}}{D_{O_2}}} \quad \text{Eq. II- 3}$$

La conservation du flux à la surface de l'électrode peut être écrite comme suit :

$$n \times N_{O_2} = N_{OH^-} = \frac{D_{OH^-}}{\delta_{OH^-}} ([OH^-]_0 - [OH^-]_\infty) \quad \text{Eq. II- 4}$$

où n est le nombre d'électrons transférés.

La concentration de OH^- au sein de la solution peut être négligée devant celle existant au niveau de l'électrode.

Dans la cellule à jet l'expression de l'épaisseur de la couche de diffusion d'une espèce i est proportionnel à $D_i^{\frac{1}{3}} Re^{-\frac{1}{2}}$

$$\delta_i = 1.6386 \times D_i^{\frac{1}{3}} \gamma^{\frac{1}{3}} Re^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. II- 5}$$

A partir des équations Eq. II-3, Eq. II-4 et Eq. II-5, la concentration en OH^- à l'interface peut être déterminée selon :

$$[OH^-]_0 = n \times [O_2]_\infty \left(\frac{D_{O_2}}{D_{OH^-}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. II- 6}$$

III.1.2. Dispositif expérimental

Par rapport au montage de la Figure II- 6, nous avons remplacé l'électrode à cristal de quartz par une grille d'or (Figure II- 7). Le diamètre de la buse, d , de la cellule à jet est de 12 mm. Elle est à une distance, $h = 20$ mm de l'électrode (Figure II- 8). Ces paramètres sont choisis de manière à avoir une accessibilité uniforme pour le transfert de masse sur une électrode de travail de diamètre 12 mm. L'électrode de travail est une grille d'or à 82x82 fils/pouce (Goodfellow, diamètre de fil: 0,06 mm, surface couverte: 65%). La connexion électrique est

assurée par un fil d'or de diamètre 0,5 mm soudé sur la périphérie de la grille. Cette grille est au contact d'une électrode de pH (METLER TOLEDO InLab 426). Elle est fixée sur les parois latérales de cette électrode par une bande de téflon. La mesure du pH est assurée par un pH-mètre HANNA HI 931401.

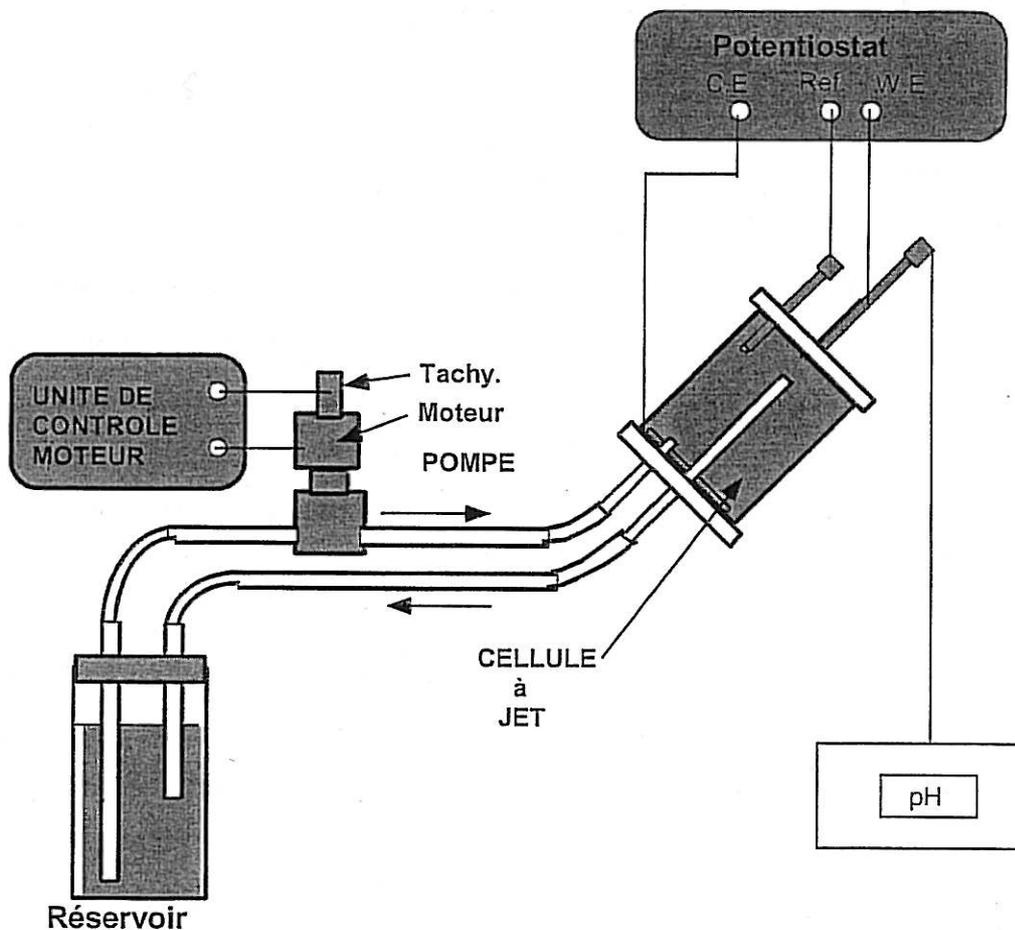


Figure II- 7 : Dispositif expérimental de mesure du pH interfacial

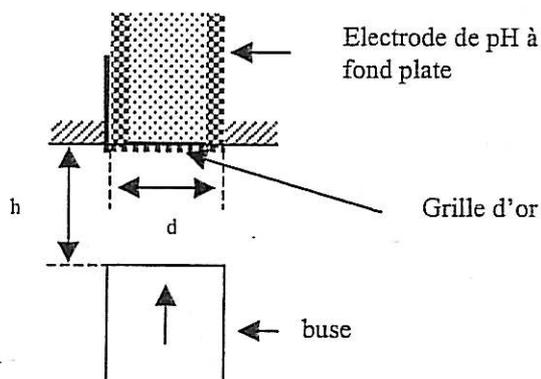


Figure II- 8 : Représentation schématique de la zone de l'électrode de travail

III.2. OBSERVATION DIRECTE DE LA GERMINATION PAR MICROSCOPIE OPTIQUE

III.2.1. Montage

Le montage expérimental est représenté sur la Figure II- 9. La partie électrochimique est une cellule à jet à trois électrodes. Elle comporte une électrode de référence au calomel saturé, une contre électrode en platine et une microbalance à quartz *transparente* positionnée verticalement. La partie optique est constituée d'un microscope placé directement derrière la surface de l'électrode transparente. L'objectif du microscope est relié à une caméra CDD (1/3" SONY XC-ST 70) connectée à un PC. L'acquisition et l'analyse d'images enregistrées *in situ* sont effectuées par le logiciel Visilog. Un travail précédent mené par EUVRARD et col. [33], a montré des images enregistrées à partir d'un microscope placé face à l'électrode de travail conduisant à focaliser le microscope à l'interface cristal-solution. L'utilisation d'une électrode de travail transparente nous a conduit à focaliser le microscope sur l'interface cristal-électrode ce qui a permis de mesurer la surface réellement recouverte de l'électrode.

Au cours des premiers travaux utilisant cette technique [24], l'électrode de travail était une lame de quartz polioptique recouverte d'une fine couche (~ 200 nm) d'oxyde d'étain SnO_2 , semi-conducteur transparent, dont la surface au contact de la solution était modifiée chimiquement afin d'appliquer un potentiel de $-1\text{V}/\text{ECS}$ sans être réduite en étain métallique. Les premiers résultats obtenus à l'aide de cette électrode ont montré un comportement différent de ceux obtenus à l'aide d'une microbalance à quartz commerciale. L'utilisation d'une surface métallique en or a notamment montré une cinétique de germination plus rapide que dans le cas d'une surface oxydée [23]. Afin de se rapprocher des conditions métalliques nous avons cherché un compromis transparence / épaisseur de la couche métallique (or).

Dans l'impossibilité de déposer une couche d'or adhérente directement sur le quartz, nous avons préalablement déposé une couche de chrome. Les deux couches sont déposées par vaporisation sous vide (10^{-9} bar) des deux métaux. Nous avons pris soin que la chambre sous vide ne soit pas ouverte entre les deux dépôts pour ne pas oxyder la couche de chrome et donc risquer d'avoir une mauvaise adhérence de l'or. Des essais préliminaires à différents temps de dépôt suivis de mesures de transparence nous ont permis de fixer l'épaisseur des couches à environ 50 \AA pour le chrome et 200 \AA pour l'or. Sur la deuxième face du quartz, qui sera au contact de l'air, nous avons gardé la couche transparente de SnO_2 pour assurer la mesure de la masse (Figure II- 10).

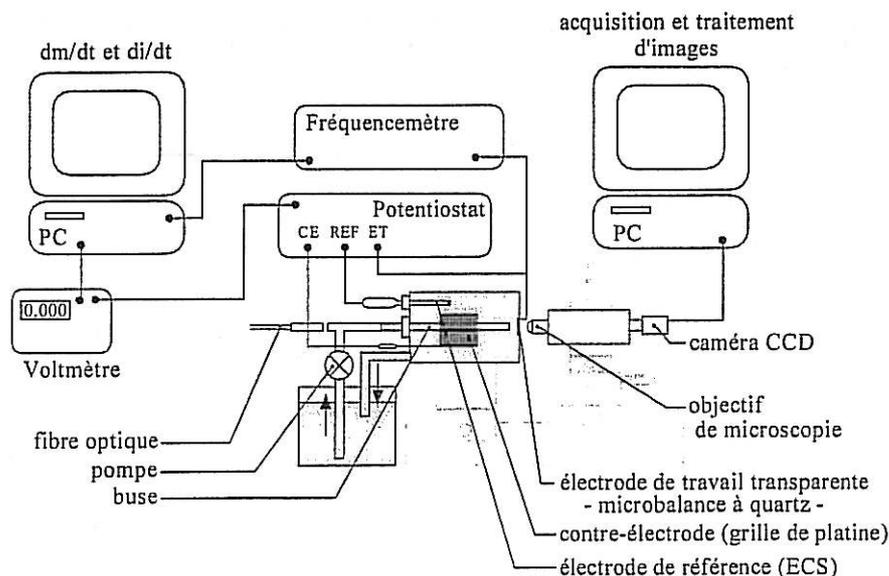


Figure II- 9 : Montage expérimental de la technique d'analyse d'image *in situ*

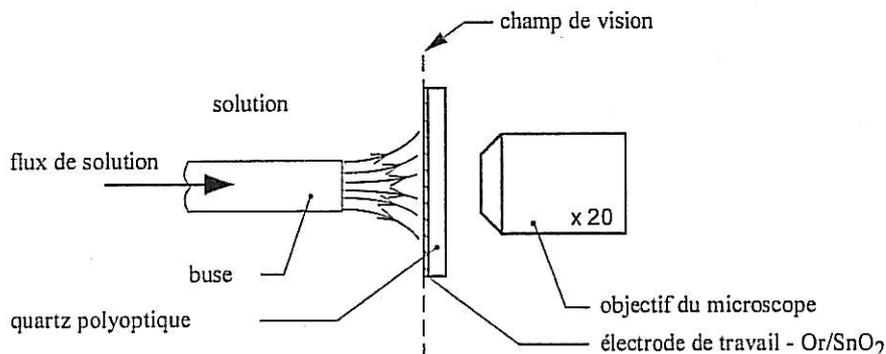


Figure II- 10 : Schéma de l'électrode transparente à cristal de quartz

III.2.2. Principe

En plus des mesures de courant et de masse, l'analyse optique nous a permis d'observer *in situ* les germes au cours de leur formation et de leur croissance.

Deux objectifs de grossissements de 4 fois et 20 fois (NACHET MS 98) sont utilisés. Le premier permet d'observer un champ de 1,5 mm x 0,8 mm est utilisé pour le suivi de la surface recouverte en fonction du temps. Le second qui permet d'observer une surface de 500 μm x 300 μm est utilisé pour une analyse plus fine de l'étape de germination-croissance.

Avec ce dernier objectif, la surface de l'électrode reste trop grande pour être observée entièrement. A cet égard, nous avons motorisé le déplacement de la caméra. Avant le début de

chaque expérience, trois zones sont choisies sur l'électrode et le temps de cycle est fixé. Chaque champ d'observation est enregistré numériquement puis analysé au moyen du logiciel de traitement d'image Visilog.

Au moyen de cette technique, et à la différence de l'analyse d'image *ex situ* [23], différentes grandeurs peuvent être déterminées pour un même dépôt:

- la cinétique de germination par comptage des germes en fonction du temps,
- la vitesse de croissance *in situ* d'un germe individualisé de calcite, de vaterite ou d'aragonite. Cette mesure est accessible pour la première fois,
- le taux de recouvrement de l'électrode en fonction du temps [24],
- l'épaisseur de la couche de tartre déposée [24].

III.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le MEB utilise un faisceau d'électrons émis par une cathode dans un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr. Les électrons sont accélérés sous une tension de quelques dizaines de keV (jusqu'à 40 keV). Le faisceau d'électrons est rendu convergent par un système de diaphragmes. Des lentilles de balayage contrôlent le déplacement ligne par ligne du faisceau d'électrons qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon produit différents types de particules: électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X, etc. Il permet d'obtenir des images avec une très grande profondeur de champ.

L'appareillage utilisé est un MEB numérique LEO STEREOSCAN 440 de LEICA avec filament de tungstène équipé d'un détecteur d'électrons secondaires ou rétrodiffusés. L'ensemble est contrôlé par un micro-ordinateur. Le balayage suivant les axes X,Y et Z est motorisé, l'inclinaison peut aller jusqu'à 90° et la rotation jusqu'à 360° . La préparation des échantillons isolants est effectuée par évaporation d'or (plasma) ou carbone (thermique) pour diminuer les effets de charges.

III.4. SPECTROMETRIE DE DIFFUSION RAMAN

Dans son application pour l'étude des minéraux, la spectroscopie Raman est une méthode relativement récente qui fournit des informations sur les vibrations des atomes dans un réseau cristallin. Ces vibrations sont identifiées par différentes fréquences de la lumière visible ou

ultraviolette émise. Elles dépendent de la cristallographie du minéral, en particulier de sa géométrie «moléculaire», fournissant ainsi des indications sur l'état de cristallinité du matériau étudié, sur son degré d'ordre et parfois sur sa composition chimique.

La microspectrométrie Raman présente le grand avantage d'être non destructive. De plus, alors que les autres techniques nécessitent parfois de longues préparations du matériau, la technique Raman, par un simple nettoyage des échantillons, peut être directement utilisée sur des échantillons bruts, ainsi que pour l'étude de phases minérales de l'ordre du micron.

Dans les meilleurs cas, la microspectrométrie Raman fournit des spectres dont l'allure générale permet dans un premier temps de caractériser le groupe minéral du matériau étudié et, dans un deuxième temps, en fonction de la position en nombres d'onde et de l'intensité relative des principales bandes Raman, de déterminer l'espèce minérale et éventuellement son orientation cristallographique. Ce travail s'effectue à partir des spectres de référence enregistrés à partir d'échantillons étalon.

La microspectrométrie Raman est également utilisée pour fournir une appréciation semi-quantitative de la composition chimique des minéraux qui sont des solutions solides, en proportions variables, des différentes pôles (compositions extrêmes) d'une série minérale.

Comme l'émission Raman a un très faible rendement par rapport à la lumière excitatrice monochromatique, qui doit être fournie par un laser, l'utilisation de la microspectrométrie Raman est essentiellement réservée à l'étude des minéraux peu absorbants dans la lumière visible.

III.4.1. Principe

Quand la lumière monochromatique visible ou invisible arrive sur la surface d'un minéral, plusieurs phénomènes physiques distincts peuvent se passer simultanément. Une première partie de la lumière est réfléchiée par la surface ou les premières couches d'atomes. Une seconde partie est transmise suivant les règles classiques d'angle et de vitesse dans les cristaux isotropes et anisotropes. Une troisième partie est absorbée et transformée en chaleur tandis qu'une quatrième partie, moins connue, est diffusée dans toutes les directions.

Si une molécule est dans un état vibrationnel stationnaire (ex : $\nu = 0$), elle peut acquérir une certaine quantité d'énergie à partir d'un photon incident, d'énergie $h\nu_0$, pour passer dans un état excité d'énergie $h\nu_1$ transitoire qu'elle ne conserve pas car elle tend à retomber sur des niveaux d'énergie inférieurs (ex.: $\nu = 3, 2$ ou 1) pour cela il existe trois possibilités (Figure II-11). Si la longueur d'onde de la lumière diffusée qui sort du cristal est la même que celle de la lumière incidente, on dit qu'elle correspond à une *diffusion élastique* ou *diffusion Rayleigh*, ce qui est le cas de presque toute la lumière diffusée. Cependant, une infime portion, de 10^{-6} à 10^{-9} photons de la lumière incidente, est soumise à la *diffusion inélastique* ou *diffusion Raman* et sort du cristal avec une longueur d'onde différente. Dans ce dernier cas, si la molécule gagne de l'énergie ($\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$), la fréquence du photon diffusé sera supérieure à la fréquence du photon excitateur, c'est la diffusion Raman Stokes. Au contraire, si la molécule perd de l'énergie ($\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$), la fréquence du photon diffusé sera supérieure à la fréquence du photon excitateur, c'est la diffusion Raman antiStokes.

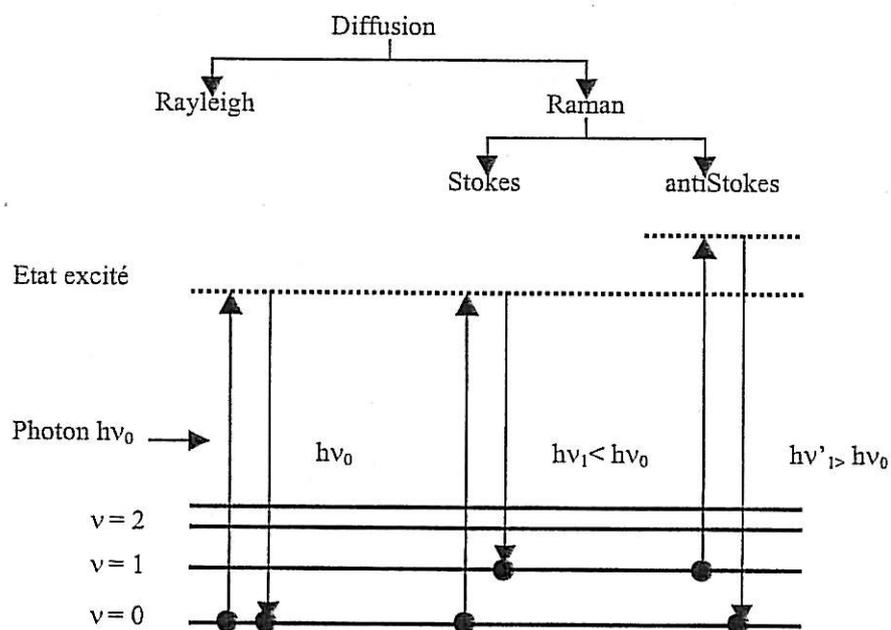


Figure II- 11 : Les trois mécanismes des diffusions Rayleigh, Raman Stokes et Raman antiStokes.

Cette lumière qui sort du cristal peut être séparée, par un réseau optique, en ses différentes longueurs d'onde et présentée sous forme d'un spectre où chaque bande (raie ou pic) correspond à une vibration moléculaire particulière. Ces pics ne correspondent donc pas à un seul atome ou ion, mais à une partie de la structure composée de deux atomes ou plus qui ressemble à une molécule mais qui n'en est pas strictement une.

Les vibrations Stokes et anti-Stokes se distribuent symétriquement par rapport à l'excitatrice de fréquence ν_0 . Les raies Stokes sont les plus puissantes et sont donc utilisées pour étudier l'effet Raman (Figure II- 12).

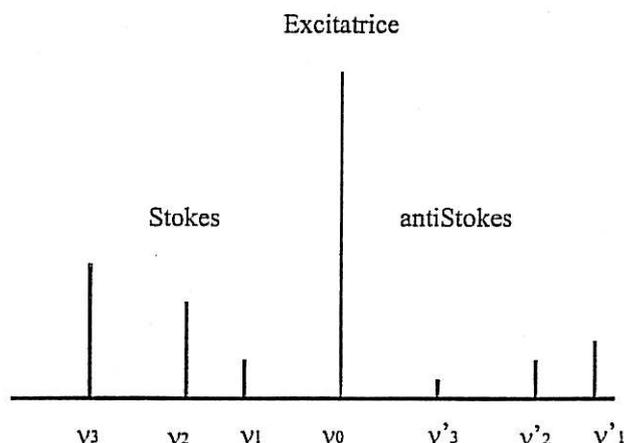


Figure II- 12: Symétrie de la séquence des bandes Raman Stokes et anti-Stokes de part et d'autre de l'excitatrice

Cette émission Stokes est indépendante de la longueur d'onde de la lumière incidente et au lieu de longueur d'onde on parle de la différence entre la longueur d'onde de la raie excitatrice et celle de la raie Raman qu'on étudie. Cette différence est traduite conventionnellement en *nombre d'onde*.

III.4.2. Appareillage et conditions de l'analyse Raman

Pour toute les analyses Raman, nous avons utilisé la technique de microRaman en configuration de rétrodiffusion. Deux spectromètres ont été utilisés : DILOR OMARS 89 et LABRAM-JOBIN YVON.

Le rayonnement incident est fourni par un Laser à Argon, pour le spectromètre OMARS, qui délivre plusieurs raies monochromatiques dont deux très intenses, une raie verte à 514.5 nm et une raie bleue à 488 nm. Dans ce travail, seule la raie verte sera utilisée. Pour le spectromètre LABRAM, le faisceau est un Laser He-Ne, de longueur d'onde de 632.8 nm.

La puissance du Laser lors des expériences *ex situ* sur le spectromètre LABRAM est de 11W soit 9.7 mW à la sortie de l'objectif du microscope.

Pour l'analyse *in situ*, nous avons, plutôt, utilisé le spectromètre OMARAS dont la puissance du Laser est fixée à 100 mW soit 10 mW à la sortie de l'objectif. La cellule conçu pour ces expériences est représentée sur la Figure II- 13.

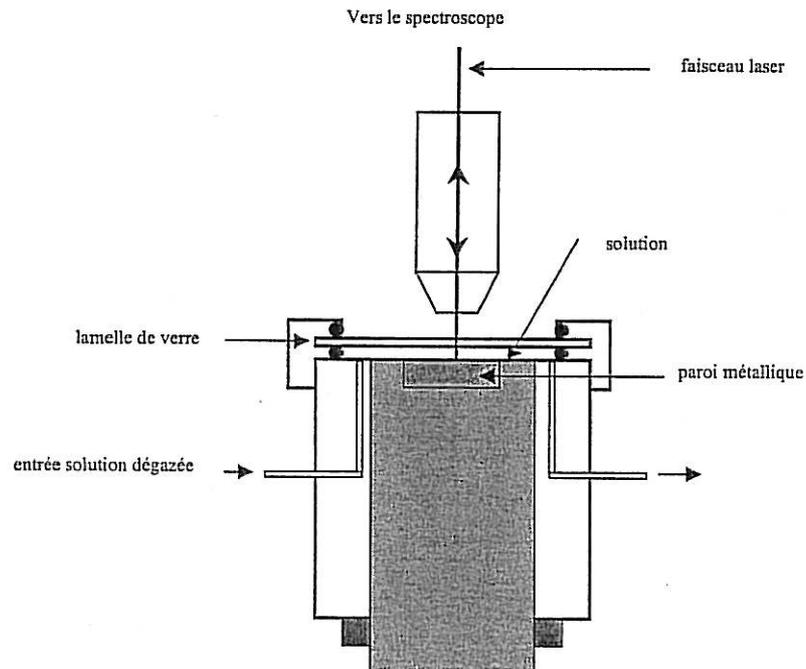


Figure II- 13: Cellule fermée à circulation pour la spectroscopie Raman

Une circulation de la solution soumise au dégazage est assurée par une pompe micro-volumétrique à engrenage. Le faisceau Laser incident est focalisé sur la surface étudiée par l'intermédiaire d'un objectif de microscope ULWD x80 d'Olympus. La faible distance de travail (4mm = distance focale de l'objectif) impose l'utilisation d'une lamelle de verre de faible épaisseur ($\approx 130 \mu\text{m}$) et d'une épaisseur de solution de 2 mm environ. La taille minimale des cristaux analysable est de $1 \mu\text{m}$.

Bibliographie

- [1] ROQUES H., *Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes gaz carboniques-eau-carbonate de calcium*. Th. Doct. d'Etat, Toulouse. 1964.
- [2] LEDION J., FRANCOIS B., VIENNE J., *Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par Précipitation Contrôlée Rapide*. Journal Européen d'Hydrologie, Vol 28, fasc. 1. 1997.
- [3] COUFFIN N., DEDIEU L., MARTIN-DOMINGUEZ A. et ROQUES H., *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 3^{ème} partie : Evaluation du risque d'entartrage par la méthode de pH critique*. Tribune de l'eau, 48 (N°577), 3-12. 1995.
- [4] HORT C., MARTIN-DOMINGUEZ A., ROLA M. & ROQUES H., *Contribution à l'étude des mécanismes de l'entartrage. 4^{ème} partie : Etude de l'étape de germination*. Tribune de l'Eau, 6/95, 3-27, 1995.
- [5] WALHA K., *Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien*. Th. Doct. Univ. de Sfax. 1999.
- [6] ROSSET R., ZIDOUNE M., GABRIELLI C., KEDDAM M., MAURIN G., PERROT H., *Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique au moyen d'une sonde thermique*. C. R. Acad. Sci. Paris SIIb, 335-341. 1996.
- [7] ANDRITSOS N., KARABELAS A. J., & KOUTSOUKOS P. G., *Morphology and structure of CaCO₃ scale layers formed under isothermal flow conditions*. Langmuir, 13, 2873-2879. 1997.
- [8] LEDION J., *Obtention et étude de dépôt minéraux protecteurs formés par voie électrolytique sur des surfaces métalliques*. Thèse de Doctorat d'Etat. Univ. Paris IV, 1977.
- [9] LIN W., *Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et de sa modification par un procédé électrolytique*, Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie, 1991.
- [10] KHALIL A., SASSIAT P., COLIN C., GABRIELLI C., KEDDAM M., ROSSET R., *Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz*. C. R. Acad. Sci. t. 314. Série II. P. 145-149. 1992.
- [11] DEDIEU L., HORT C., MARTIN-DOMINGUEZ A., ROLA M. et ROQUES H., *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1^{ère} partie : Généralités et méthodes d'étude LCGE*. Tribune de l'eau, 48 (N°571), 3-19. 1994.
- [12] HORT C., MARTIN-DOMINGUEZ A., RABUT C., ROQUES H., *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 2^{ème} partie: Les cinétiques de croissance cristalline*. Tribune de l'eau. vol.48. N°573. p. 31-46. 1995.
- [13] XYLA A. G., GIANNIMARS E. K., KOUTSOUKOS P. G., *Colloids and Surfaces*, 53, 241-255, 1991.
- [14] VERDOES D., KASCHIEV D., VAN ROSMALEN G. M., *J. of Crist. Growth*, 118, 401-413. 1992.

- [15] VOIGHT, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Stuttgart, 1928.
- [16] NOMURA T., NAGAMURNE T., *Analytica Chimica Acta*, 155, 231-234. 1989.
- [17] KANAZAWA K. K., *The oscillation frequency of quartz resonator in contact with liquid*. *Analytica Chimica Acta*, 175, 99. 1985
- [18] BRUCKENSTEIN S. and SHAY M., *Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution*. *Electrochimica Acta*, 30/10, 1295. 1985.
- [19] SAUEURBREY G. Z. Z. *Phys.*, 115, 206. 1959.
- [20] GABRIELLI C., KEDDAM M., & TORRESI R., *Calibration of the electrochemical quartz crystal microbalance*. *J. Electrochem. Soc.*, 138, 9, 2657-2660. 1991.
- [21] BOUET V., *Interaction particules isolantes / électrode : Mise en œuvre de méthodes électrochimiques. Application aux revêtements composites électrolytiques*. Thèse de Doctorat, Univ. Paris VI. 1994.
- [22] CHIN D. T. and TSANG C. H., *J. Electrochem. Soc.* 125, 1461. 1978.
- [23] 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. Univ Paris 6. 1998.
- [24] CACHET H., DEVOS O., FOLCHER G., GABRIELLI C., PERROT H., TRIBOLLET B., *In situ investigation of crystallisation process by coupling of electrochemical and optical measurements*, *Electrochemical and solid-state Letters*, 4, 23-25. 2001.
- [25] OUVRAI E. & ROTINYAN A. I., *Sov. Electrochem.*, 6, 516. 1970.
- [26] HIGASHI K. K., FUKUSHIMA H., URAKAWA T., *J. Electrochem. Soc.* 128, 2081. 1981.
- [27] HESSAMI S. & TOBIAS C. W., *AIChE J.* 39, 149. 1993.
- [28] KING F., LITKE C. D. & TANG Y., *J. Electroanal. Chem.*, 384, 189. 1983.
- [29] ENGELL H. J. & FORCHAMMER P., *Corros. Sci.*, 5, 475. 1965.
- [30] DEXTER S. C. & LIN S. H., *Effect of marine bacteria on calcareous deposition*. *Materials performances*, 30, 4, 16-21. 1991.
- [31] TOUZAIN S., *Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens formés en présence d'écoulements. Application à la protection cathodique en milieu marin*. Thèse de Doctorat, Univ. de la Rochelle. 1996.

[32] DESLOUIS C., FRATEUR I., MAURIN G., TRIBOLLET B., *Interfacial pH mesurment during the reduction of dissolved oxygen in a submerged imprining jet cell*. J. of Appl. Electrochem., 27, 482-492. 1996.

[33] EUVRARD M., FILIATRE C., CRAUSAZ E. J., *A cell to study in situ electrocrystallisation of calcium carbonate*. J. of Cryst. Growth. 216, 466. 2000.

CHAPITRE III

ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA PRECIPITATION DU CARBONATE DE CALCIUM

I. INTRODUCTION

Les travaux concernant l'étape de croissance cristalline du CaCO_3 sont relativement nombreux [1,2,3], alors que, ceux concernant l'étape de germination sont beaucoup plus rares. Ceci est dû, d'une part au fait que les méthodes d'étude utilisées pour ces systèmes ne permettent pas, ou mal, de séparer les deux étapes des échanges de matière à l'interface solide-liquide. Ceci est particulièrement manifesté lorsque la précipitation se fait par double décomposition d'un sel de calcium et d'un carbonate alcalin suivi d'un ensemencement par du carbonate de calcium. D'autre part, la modélisation mathématique de la germination a été beaucoup moins étudiée que la phase de croissance cristalline.

Comme nous l'avons déjà signalé, le phénomène de germination a deux aspects, thermodynamique et cinétique. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'aspect thermodynamique. La précipitation du carbonate de calcium est provoquée par la technique de dégazage de la solution. Les résultats obtenus sont comparés aux calculs théoriques des équilibres thermodynamiques des différents équilibres en solution. Les techniques d'analyse Raman et MEB sont utilisées pour l'identification des différentes phases de carbonate de calcium.

II. ASPECT THEORIQUE DE LA GERMINATION

La formation d'une nouvelle phase solide à partir d'une phase liquide ou gaz ne peut avoir lieu que si un degré de sursaturation est atteint par le système. Ce degré de sursaturation qui est la mesure de la déviation d'un système par rapport à l'état d'équilibre ou l'état de sursaturation, est un paramètre conditionnant tout le processus de cristallisation [4].

Comme nous l'avons rapidement évoqué au paragraphe I.2.3 du chapitre I le processus de germination peut avoir lieu selon deux voies: homogène et hétérogène.

II.1. GERMINATION HOMOGENE.

La germination dite homogène peut se produire au sein de la solution sursaturée si les hasards du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique crée une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal. C'est un phénomène fortement improbable mais l'expérience montre que sa probabilité est non nulle et que cela finit toujours par se produire. Les premiers modèles de la germination homogène ont été développés pour interpréter la

formation de gouttelettes liquides dans une vapeur sursaturée. Considérant une petite sphère de rayon r dans sa phase vapeur de pression P , KELVIN [5] montre qu'à l'équilibre, la pression de vapeur est reliée au rayon r par l'expression :

$$\text{Ln} \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{2 \sigma \Omega}{r k_b T} \quad \text{Eq. III- 1}$$

où P_0 est la pression d'équilibre, P la pression de vapeur sursaturée, σ est la tension superficielle, Ω le volume atomique et k_b la constante de Boltzmann.

La théorie classique de VOLMER [6] permet de prédire l'évolution du rayon de la gouttelette dans la phase vapeur de pression P . L'enthalpie libre ΔG d'une goutte est la somme d'une énergie superficielle

$$\Delta G_s = 4 \pi r^2 \sigma \quad \text{Eq. III- 2}$$

qui tend à dissocier l'agrégat et d'une énergie en volume

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 G_v^0 \quad \text{Eq. III- 3}$$

qui assure la cohésion de l'agrégat. G_v^0 représente l'écart d'enthalpie libre par unité de volume correspondant à la sursaturation $\frac{P}{P_0}$.

$$G_v^0 = - \frac{k_b T}{\Omega} \text{Ln} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Eq. III- 4}$$

d'où
$$\Delta G = 4 \pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r^3 G_v^0 \quad \text{Eq. III- 5}$$

Ces deux contributions étant de signe opposé, ΔG passe par un maximum comme le montre la Figure III- 1. Ainsi, lorsque le rayon du noyau est très petit, le terme en r^2 est prépondérant et ΔG augmente avec r . Au dessus d'une certaine taille critique, la contribution volumique qui varie en r^3 domine et l'enthalpie libre diminue avec le rayon. La valeur de cette taille critique est donnée par la résolution de l'équation suivante :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = -8 \pi \sigma r + 4 \pi r^2 G_v^0 = 0 \quad \text{Eq. III- 6}$$

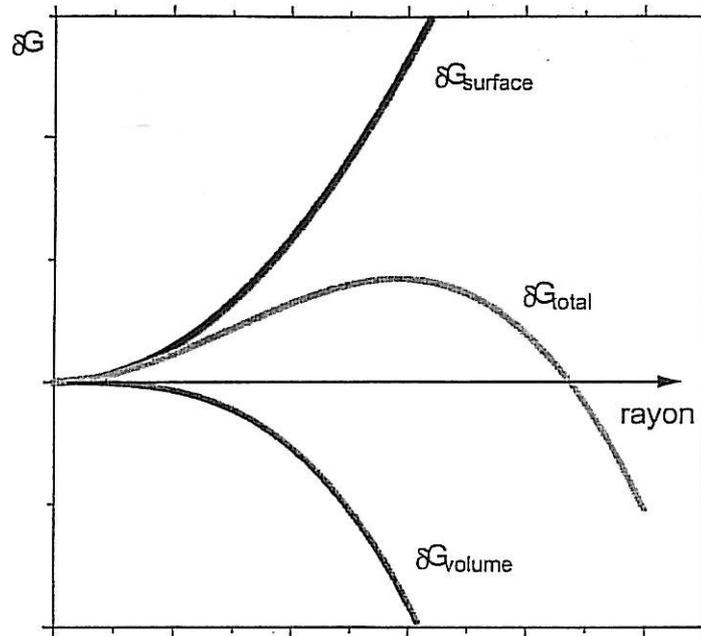


Figure III- 1: Energie libre d'une goutte en fonction de son rayon

d'où

$$r_c = -\frac{2\sigma}{G_v^0} \quad \text{Eq. III- 7}$$

Si $r < r_c$, alors $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} > 0$ et le germe tend à disparaître.

Si $r \geq r_c$, alors $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \leq 0$, le germe croît spontanément.

L'enthalpie libre nécessaire à la formation d'un germe stable s'obtient en remplaçant r par r_c dans l'équation (III.5) :

$$\Delta G_{\max} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{(G_v^0)^2} = \frac{4}{3} \pi \sigma (r_c)^2 \quad \text{Eq. III- 8}$$

A partir de l'expression III-8 et de l'équation III-1, GIBBS [7] montre que le rayon critique et l'enthalpie libre de formation de l'agrégat sont des fonctions de la sursaturation $\frac{P}{P_0}$. Ceci montre que plus la sursaturation est grande, plus le rayon critique d'un agrégat qui doit croître est petit. De même, l'enthalpie libre de formation de l'agrégat diminue lorsque la sursaturation augmente (Figure III- 2). La germination est donc d'autant plus aisée que la sursaturation est importante.

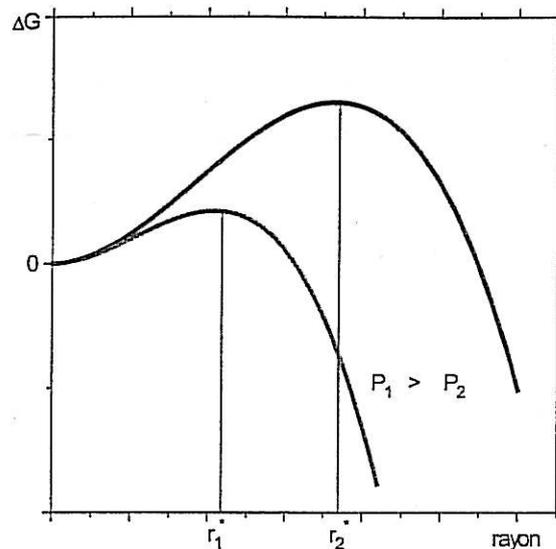


Figure III- 2 : Diagramme d'enthalpie libre de formation en fonction du rayon d'une goutte pour plusieurs sursaturations.

II.2. GERMINATION HETEROGENE

Dans le cas où la germination s'effectue sur un corps étranger (substrat, particules étrangères) la germination est dite hétérogène. Le même type de calcul de l'enthalpie libre développé dans le cas de la germination homogène peut être repris, mais au lieu de définir l'énergie de surface par une seule quantité thermodynamique σ , il faut tenir compte des différentes contributions dues au substrat étranger. En notant (1) la phase condensée, (2) le substrat et (3) la phase mère, une tension de surface est définie pour chaque interface σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} . Pour un germe ayant la forme d'une calotte hémisphérique (Figure III- 3) de rayon r et dont le contact avec le substrat est défini par un angle de mouillage ϕ , la condition d'équilibre des tensions de surface s'écrit :

$$\sigma_{23} = \sigma_{12} + \sigma_{13} \cos \phi \quad \text{Eq. III- 9}$$

Pour une calotte hémisphérique ainsi définie, on peut calculer :

- son rayon de base : $r \sin \phi$
- sa circonférence : $2 \pi r \sin \phi$
- son aire : $2 \pi r^2 f_1(\phi)$
- son volume : $\frac{4}{3} \pi r^3 f_2(\phi)$

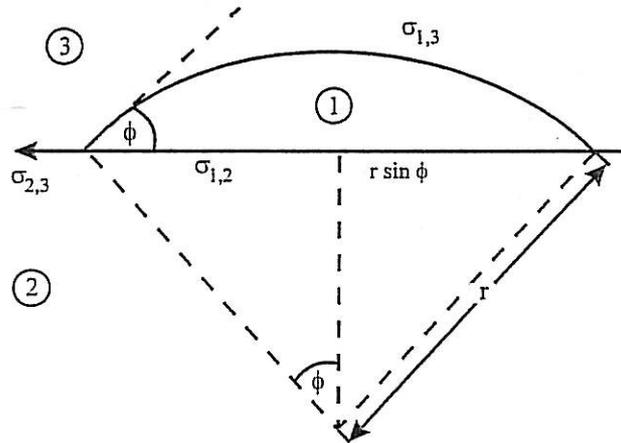


Figure III- 3: Représentation du germe sous forme de calotte hémisphérique de rayon r et d'angle de mouillage ϕ .

où $f_1(\phi) = \frac{1}{2} (1 - \cos \phi)$

$$f_2(\phi) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi)$$

L'enthalpie libre de surface s'exprime sous la forme suivante :

$$\Delta G_S = 4 \pi r^2 f_1(\phi) \sigma_{13} + \pi r^2 \sin^2(\phi) (\sigma_{12} - \sigma_{23}) \quad \text{Eq. III- 10}$$

Soit en tenant compte de l'équation (III.1.1) :

$$\Delta G_S = \pi r^2 \sigma_{13} (2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi) \quad \text{Eq. III- 11}$$

L'enthalpie libre de volume a pour expression :

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} G_V^0 \pi r^3 f_2(\phi) \quad \text{Eq. III- 12}$$

L'enthalpie libre de formation d'une calotte hémisphérique est la somme de ces deux contributions :

$$\Delta G_{(het)} = \Delta G_S + \Delta G_V \quad \text{Eq. III- 13}$$

$$\Delta G_{(het)} = \frac{\pi}{3} r^3 G_V^0 (2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi) + \sigma_{13} \pi r^2 (2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi)$$

On obtient le rayon critique r_c en minimisant cette énergie, soit :

$$\frac{\partial}{\partial r} (\Delta G_{(het)})_{r=r_c} = 0 = \pi (2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi) [G_v^0 r_c^2 + 2 \sigma_{13} r_c] \quad Eq. III- 14$$

d'où :

$$r_c = - \frac{2 \sigma_{13}}{G_v^0} \quad Eq. III- 15$$

L'enthalpie libre nécessaire pour la formation d'un germe hémisphérique de rayon r_c s'écrit donc:

$$\Delta G_{(max,het)} = \frac{4}{3} \pi \sigma_{13}^3 \frac{(2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi)}{(G_v^0)^2} \quad Eq. III- 16$$

c'est-à-dire en exprimant $2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi$ en fonction de $f_2(\phi)$:

$$\Delta G_{(max,het)} = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma_{13}^3}{(G_v^0)^2} f_2(\phi) \quad Eq. III- 17$$

En comparant l'expression (Eq.III-17) avec l'équation Eq.III-8, on remarque que l'enthalpie libre correspondant à une germination hétérogène d'un germe de taille critique ne diffère de l'enthalpie libre correspondant à une germination homogène que d'un facteur angulaire $f_2(\phi)$. Cette fonction est tracée sur la Figure III- 4. Comme le facteur angulaire $f_2(\phi)$ est toujours inférieur ou égal à 1, l'enthalpie libre de formation hétérogène est plus petite que l'enthalpie libre correspondant à une germination homogène. En diminuant la hauteur de la barrière d'énergie libre à franchir, le facteur angulaire facilite la germination hétérogène. On peut souligner que si $\phi = 0$, $f_2(\phi)$ est nulle et ΔG_{max} tend vers zéro: pour un mouillage parfait, la germination hétérogène est fortement favorisée. Si $\phi = 180^\circ$, $f_2(\phi)$ est égale à l'unité pour une surface qui n'est absolument pas mouillante, la germination hétérogène ne peut se faire et on se retrouve dans des conditions similaires à celles d'une germination homogène.

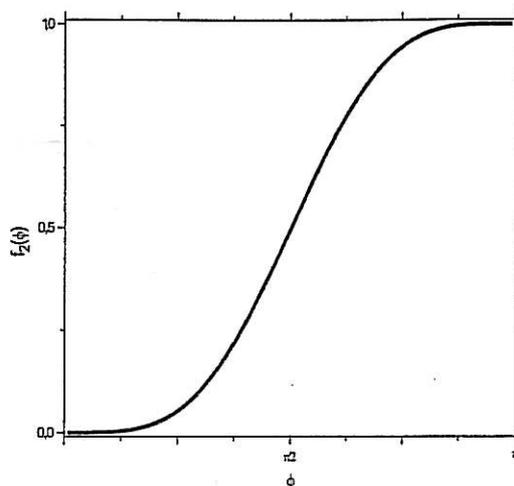


Figure III- 4: Représentation graphique de $f_2(\phi)$.

II.3. CINÉTIQUE DE LA GERMINATION.

Une fois que l'énergie nécessaire pour former un germe stable est atteinte, le processus de germination a lieu. Puisque la taille critique ne peut être atteinte que par une dépense ou un accroissement d'enthalpie libre, le processus de formation d'un noyau de taille critique procède d'un écart à l'équilibre thermodynamique classique. Les germes de rayon inférieur au rayon critique sont instables et appelés à se redissoudre, par contre les germes de rayon supérieur au rayon critique sont appelés à se développer et à former les futurs cristaux. En considérant qu'un germe de taille critique est formé de n atomes, FARKAS [8] puis BECKER et DÖRING [9] définissent la vitesse de germination J comme la fréquence de passage des agrégats de l'état critique à l'état surcritique par l'adsorption d'un atome ou encore comme la fréquence de passage des germes de l'état critique à l'état surcritique par suite de collisions entre les germes critiques et les nouveaux atomes incidents. Si N_1 est le nombre d'atomes par unité de volume dans la phase mère, la fréquence $J = A_C N_C \omega$ dépend :

- de la densité des germes critiques $N_C = N_1 \exp(-\Delta G_{\max} / kT)$.
- de la surface A_C de ces germes : pour un germe hémisphérique $A_C = 2 \pi (r_C)^2$
- de la fréquence de collision, ω , des atomes qu'on évalue, dans le cas d'un gaz, à partir de la théorie cinétique:

$$\omega = \frac{P}{\sqrt{2 \pi m k T}}$$

On obtient ainsi l'équation de VOLMER-WEBER-BECKER- DÖRING :

$$J = \frac{P}{\sqrt{2 \pi m k T}} 4 \pi N_1 (\bar{r}_c)^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\max}}{kT}\right) \quad \text{Eq. III- 18}$$

Cependant, ZELDOVITCH [10] tient compte en outre de la probabilité pour un germe critique de retourner à l'état sous critique par perte d'un atome. Aussi corrige-t-il l'équation (Eq.III-18) par un facteur multiplicatif Z d'équilibre :

$$Z = \sqrt{-\frac{1}{2 \pi k T} \left(\frac{\partial \Delta G_{n,\max}}{\partial n^2} \right)} \quad \text{Eq. III- 19}$$

où ΔG_n est l'enthalpie libre d'un agrégat de n atomes.

Dans le même esprit TURNELL (cité par [11]) a proposé l'expression suivante pour la fréquence J de germination :

$$J = A \exp\left(-\left(\Delta G_d + \Delta G_c\right) \frac{1}{KT}\right) \quad \text{Eq. III- 20}$$

où J s'exprime en nombre de moles formées par unité de temps et de volume, ΔG_d est l'énergie d'activation de diffusion, ΔG_c est l'enthalpie libre correspondant au rayon critique, et A est une constante.

A partir de cette équation (Eq.III-20) HIDALGO [12] a relié le temps de germination à la fréquence de germination. Il définit, le temps de germination théorique, Θ , comme l'inverse de J tel que:

$$\log \Theta = -\log A + \frac{\Delta G_d + \Delta G_c}{KT} \quad \text{Eq. III- 21}$$

Revenons sur les équations donnant l'enthalpie libre de la germination, dans le cas de la formation d'un solide à partir d'un liquide, le G_v° de l'équation (Eq.III-8) peut être calculé à partir des potentiels chimiques μ_s et μ_l du soluté respectivement, dans le solide (germe) et dans le liquide.

En effet, $G_v^\circ = -(\mu_s - \mu_l) \frac{\rho}{M}$ si ρ est la masse volumique du solide et M sa masse molaire.

D'autre part, l'activité a_s du soluté dans le solide et a_l du soluté dans le liquide peuvent être défini par :

$$\mu_s = RT \text{Log } a_s \text{ et } \mu_l = RT \text{Log } a_l \quad \text{Eq. III- 22}$$

Il vient finalement :

$$\Delta G_s = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho RT}{M} \text{Log } \frac{a_l}{a_s} \quad \text{Eq. III- 23}$$

ainsi
$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho RT}{M} \text{Log } \frac{a_l}{a_s} \quad \text{Eq. III- 24}$$

Le rayon critique prend alors l'expression

$$r_c = \frac{2\sigma M}{\rho RT \text{Log } \frac{a_l}{a_s}} \quad \text{Eq. III- 25}$$

A température constante $\text{log } \Theta = B + \frac{C}{\text{Log}^2 \frac{a_l}{a_s}}$ où B et C sont deux constantes.

D'autre part, le cristal formé s'écrit en équilibre avec la solution saturante, dans le cas du carbonate de calcium, donc : $a_s = (\text{Ca}^{2+})_{\text{éq}}$ et $a_l = (\text{Ca}^{2+})_0$ donc $\text{log } \frac{a_l}{a_s} = \text{log } \alpha$ et l'équation III-

25 s'écrit
$$\text{log } \Theta = B + \frac{C}{\text{Log}^2 \alpha} \quad \text{Eq. III- 26}$$

avec α la sursaturation.

Cette expression indique que les trois paramètres contrôlant la vitesse de germination sont: la sursaturation α , la température T et la tension de surface σ .

L'équation III-26 donne la relation entre T_G et α si on admet que T_G est proportionnel à Θ .

Le tracé de cette fonction dans le plan $\{\text{log } T_G, \frac{1}{\text{log}^2 \alpha}\}$ permet de déterminer l'énergie de

surface σ à partir de la pente, qui a pour expression, $C = \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{3^2 R^2 T^3 K}$

Tout composé étranger susceptible de s'adsorber sur la surface cristalline est susceptible de modifier σ et par conséquent de changer le temps de germination. Ceci est important par la suite pour expliquer le mode d'action des sels étrangers et des inhibiteurs chimiques.

III. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA GERMINATION DU CaCO_3 – L'ETAT METASTABLE.

Les conditions d'équilibre du système calco-carbonique $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ et de la précipitation du carbonate de calcium ou tartre, ont fait l'objet de nombreuses études. Elles montrent l'existence d'un domaine de sursaturation où la précipitation de CaCO_3 , bien que thermodynamiquement prévue, n'est pas observée. Ainsi, que ce soit au laboratoire [13,14,15] ou en milieu naturel [16,17] des solutions sursaturées par rapport à la calcite peuvent être conservées dans cet état de sursaturation, dit *métastable*, sans que n'apparaissent de cristaux.

Dans ce domaine métastable trois formes de carbonate de calcium hydratées, autres que les formes anhydres habituellement rencontrées, calcite, aragonite et vaterite, ont été décrites. Ces variétés, carbonate de calcium amorphe, carbonate de calcium hexahydraté $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et carbonate de calcium monohydraté $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ont été considérées comme les précurseurs de formation des formes anhydres. La rupture de l'état métastable étant supposé avoir lieu quand le produit de solubilité de l'une des formes, qui sert alors de précurseur, est dépassé.

Nous avons, dans un premier temps, cherché à caractériser ces phases de façon à pouvoir détecter leur formation au cours du processus de germination.

III.1. CONTRIBUTION A L'ETUDE DES FORMES HYDRATEES DU CARBONATE DE CALCIUM

III.1.1. Analyse bibliographique

Les innombrables travaux sur la cristallogénèse du carbonate de calcium ne tiennent compte, le plus souvent, que des formes anhydres: calcite, aragonite et vaterite. Les formes hydratées sont beaucoup moins étudiées, probablement à cause de leur faible stabilité dans les conditions ordinaires, leur existence est même souvent contestée. La forme la plus instable est le carbonate de calcium amorphe CCaA, elle contient une molécule d'eau par molécule de CaCO_3 [18]. Les variétés hexahydratée $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nommée également Ikaïte du nom du Fjord Ika où elle a été découverte pour la première fois dans le milieu naturel [19], et monohydratée $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ semblent plus stables et peuvent conserver cet état à des températures voisines de 0°C pendant quelques jours.

III.1.1.1. Le carbonate de calcium hexahydraté

Le $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ peut être synthétisé au laboratoire et est aussi rencontré en milieu naturel. Il y a, environ, deux siècles que DANIEL (1819, cité par MACKENZIE [20]) a pu synthétiser ce minéral par injection de CO_2 dans une solution de chaux en présence d'une quantité de saccharose mais il n'a pas précisé si le degré d'hydratation était penta ou hexa. Ce n'est qu'en 1908 que BUTSCHLI (cité par MACKENZIE [20]) a confirmé l'existence de l'hexahydrate au dépend du pentahydrate, généralement admis jusqu'alors. En 1916 JOHNSTON et col. [21] ont formé ce minéral par une autre technique: mélange de solutions de CaCl_2 et Na_2CO_3 à 0,1M en présence de 0.3% d'une solution de NaOH à 0°C. MACKENZIE [20] a déterminé la température, 17°C, au dessus de la quelle le $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, synthétisé selon l'expérience de DANIEL, n'existe plus. BROOKS [22] augmente ce domaine d'apparition de l'hexahydrate à 21°C par addition de 25 mg.L⁻¹ d'hexamétaphosphate de sodium lors du mélange de solutions de carbonate de sodium et de chlorure de calcium. Ce minéral est également stabilisé par ajout de 400 mg.L⁻¹ de polyphosphate de sodium pour une étude aux rayons X sur monocristal [23]. Ainsi, il a pu déterminer les paramètres de la maille, la multiplicité et le système cristallin (Tableau III- 1).

En milieu naturel ce minéral a été identifié pour la première fois par PAULY [19] dans les eaux froides de Fjord Ika sous l'aspect de colonnes de 12 mètres de hauteur et par SLACK [24] dans l'installation industrielle de la Société Essex lors de l'adoucissement d'eau d'origine fluviale par la chaux. SUESS et col. [25] ont découvert ce minéral dans les sédiments du détroit de Bransfield à 1900 mètres de profondeur sous forme de cristaux bipiramidaux.

CLARKSON [26], Bischoff [27] et BRECEVIC [28] se sont intéressés à la détermination de sa constante de solubilité (π_{CCaH}) en fonction de la température, ainsi ils proposent, respectivement, les expressions suivantes:

$$\log \pi_{\text{CCaH}} = \frac{1696}{T} + 0.9336 \quad 277 < T < 312 \quad T \text{ en K}$$

$$\log \pi_{\text{CaCH}} = -\frac{2011.1}{T} + 0.15981 \quad 0 < T < 25 \quad T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

$$-\log \pi_{\text{CCaH}} = 7.1199 + 0.011756 \cdot T + 0.000075556 \cdot T^2 \quad T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

Le carbonate de calcium hexahydraté cristallise dans le système monoclinique (Tableau III-1). Plusieurs faciès ont été décrits, le plus répandu est celui d'une fine plaquette [28]. Il peut

également se présenter sous forme de prisme [24] de 250 μ m de long ou de cristaux de 2 mm de diamètre [23].

III.1.1.2. Le carbonate de calcium monohydraté

Le carbonate de calcium monohydraté, lui aussi, a été identifié au laboratoire avant d'être découvert en milieu naturel. KRAUSS et SCHRIEVER [29] l'ont obtenu par déshydratation des cristaux d'ikaïte dans un milieu exempt de tout additif. Bien que le $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ néoformé soit instable, il est néanmoins mis en évidence en tant que produit de dégradation transitoire en carbonate de calcium hexahydraté en l'absence de tout additif.

Par la méthode de double décomposition en milieu magnésien le carbonate de calcium monohydraté se forme à partir d'un gel amorphe [23,30,31]. Les mêmes observations sont faites lors de l'ajout d'une solution de carbonate de sodium à l'eau de mer riche en magnésium [32]. Les polyphosphates sont également utilisés, comme le magnésium, pour stabiliser le monohydrate [22,23].

En milieu naturel, ce composé semble se former de préférence dans les milieux fortement magnésiens. Différentes études ont tenté de relier l'apparition de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à la valeur du rapport $[\text{Mg}]/[\text{Ca}]$ de la solution mère, et de fait, l'eau du lac de Fellmongery dont le rapport $R = [\text{Mg}]/[\text{Ca}]$ est le plus élevé ($16 < R < 34$) est celle qui produit le carbonate de calcium monohydraté le plus pur [33,34].

La solubilité du monohydrate est déterminée par KRALJD et BRECEVIC [31] entre 10 et 50°C :

$$-\log \pi_{\text{CCaM}} = 7.05 + 0.000159 \cdot T_2 \quad T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

GACHE [35] a donnée des valeurs comparables de la solubilité du monohydrate entre 10 et 60°C.

Le $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système hexagonal dont les paramètres de maille sont présentés sur le Tableau III- 1. Il semble invariablement précipiter sous forme de sphérulites d'un diamètre voisin de 100 μ m [30,35].

Tableau III- 1 : Structures cristallines des formes hydratées du carbonate de calcium

Variété	Système cristallin	Paramètres de la maille			
		a / Å	b / Å	c / Å	$\beta / ^\circ$
Hexahydraté	Monoclinique [23]	8.87	8.23	11.02	110.2
Monohydraté	Hexagonal [36]	10.55	-	7.54	-
	[33]	10.54		7.56	

III.1.1.3. Le carbonate de calcium amorphe

En plus des formes mono et hexahydrate du carbonate de calcium cristallisé une variété hydratée et amorphe est aussi décrite [21]. Ce composé est décrit comme la première phase lors de la précipitation du carbonate de calcium à partir d'une solution fortement saturée en carbonate de calcium. DUPUIS et col. [37] utilisent deux méthodes, soit par lyophilisation de solution de bicarbonate de calcium à une température inférieure à 15°C, soit par injection de CO₂ dans une solution de chaux. BRECEVIC et NIELSEN [18] l'obtiennent par mélange rapide de deux solutions de chlorure de calcium et bicarbonate de sodium dans un milieu de chlorure de sodium. Le précipité est peu soluble en milieu aqueux, il se transforme, à 2°C, en hexahydrate et en une ou plusieurs formes anhydres à 14°C [20]. La stabilisation de l'amorphe en milieu aqueux est possible après addition dans le milieu réactionnel de réactifs tels que, ceux qui possèdent un groupement phosphate [26,22]. Les premiers ont stabilisé l'amorphe jusqu'à 16°C où il se décompose en hexahydrate puis en calcite et vaterite à partir de 22°C en présence de tripolyphosphate de sodium, ou d'un sel de magnésium [30].

En milieu naturel, DUPUIS et col. [37] ont parlé de sa participation à l'édification de structures géologiques calcaires nouvelles. Ils l'identifient comme la forme initiatrice de l'encroûtement sous galet. Sa formation ne semble que transitoire et sa persistance occasionnelle tributaire de la présence de substances étrangères [32].

Comme pour l'hexahydrate, CLARCKSEN et col. [26] ont déterminé sa constante de solubilité, π_{CCaA} , entre 0 et 50°C :

$$-\log \pi_{CCaA} = 10.224 - \frac{1247}{T} \quad T \text{ en K}$$

De même, BRECEVIC et NIELSEN [18] proposent l'équation suivante :

$$-\log \pi_{CCaA} = 6.1987 + 0.005336.T + 0.0001096.T^2 \quad T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

Ce composé ne possède pas de forme cristalline, il est souvent décrit sous la forme de sphérulites de diamètre inférieur au micromètre [18,26,38].

III.1.2. Les méthodes d'identification des formes hydratées

Dans le but de les identifier, les formes hydratées décrites ci-dessus, qu'elles soient synthétisées au laboratoire ou rencontrées en milieu naturel, sont analysées principalement au moyen de deux techniques, la spectroscopie Infra-Rouge et/ou la diffraction des rayons X selon la quantité de l'échantillon. La microscopie électronique à balayage ou optique est souvent associée à ces analyses.

La spectroscopie Raman largement utilisée dans d'autres domaines, n'a pas été bien exploitée dans le domaine de l'entartrage. Très peu de références utilisent cette technique pour l'identification du carbonate de calcium. Ces travaux [39,40,41] s'intéressent aux formes anhydres du carbonate de calcium. Une seule référence [26] donne les longueurs d'onde des 2 vibrations de CO_3^{2-} ν_1 et ν_4 (Tableau III- 2) des formes hydratées.

Tableau III- 2: Longueur d'onde des vibrations de CO_3^{2-} des formes hydratées d'après [26]

	ν_1	ν_4
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1069	725
$\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1073	722
CCaA	1083	n.o.

Nous nous sommes proposés de synthétiser les différentes formes hydratées du carbonate de calcium et de donner les spectres Raman complets dans le paragraphe suivant. Ce qui a pour but de disposer d'une base de donnée pouvant être utilisée pour l'étude *in situ* de la précipitation du tartre.

III.1.3. Caractérisation des formes hydratées

III.1.3.1. Le carbonate de calcium monohydraté

Le carbonate de calcium monohydraté est préparé selon la méthode de KRALJ et BRECEVIC [42] avec quelques modifications. Dans un bécher contenant 250 mL d'eau nous avons

dissous du chlorure de magnésium $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($5,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), du chlorure de sodium NaCl ($5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) et du chlorure de calcium $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). 0,3 g de carbonate de potassium sont ensuite ajoutés progressivement et la solution est agitée jusqu'à dissolution complète. La solution est ensuite conservée dans une chambre froide ($3 < T < 5$ °C). Après 48 heures le carbonate recueilli au fond du bécher est analysé par spectroscopie Raman et microscopie électronique à balayage.

Seuls quelques cristaux sphériques de grande taille sont visibles sur la plaque de verre disposée au fond du bécher au milieu de cristaux de calcite magnésienne et d'aragonite secondaire (Photo 1). L'analyse de l'échantillon par microspectrométrie permet de sélectionner correctement le cristal que l'on veut étudier et d'être sûr que le spectre n'est pas relatif à un mélange. La Figure III- 5 montre le spectre Raman obtenu sur une sphérulite de grand diamètre ($>100\mu\text{m}$). Il correspond à la Photo 1 et l'analyse élémentaire représentée dans la Figure III-6.

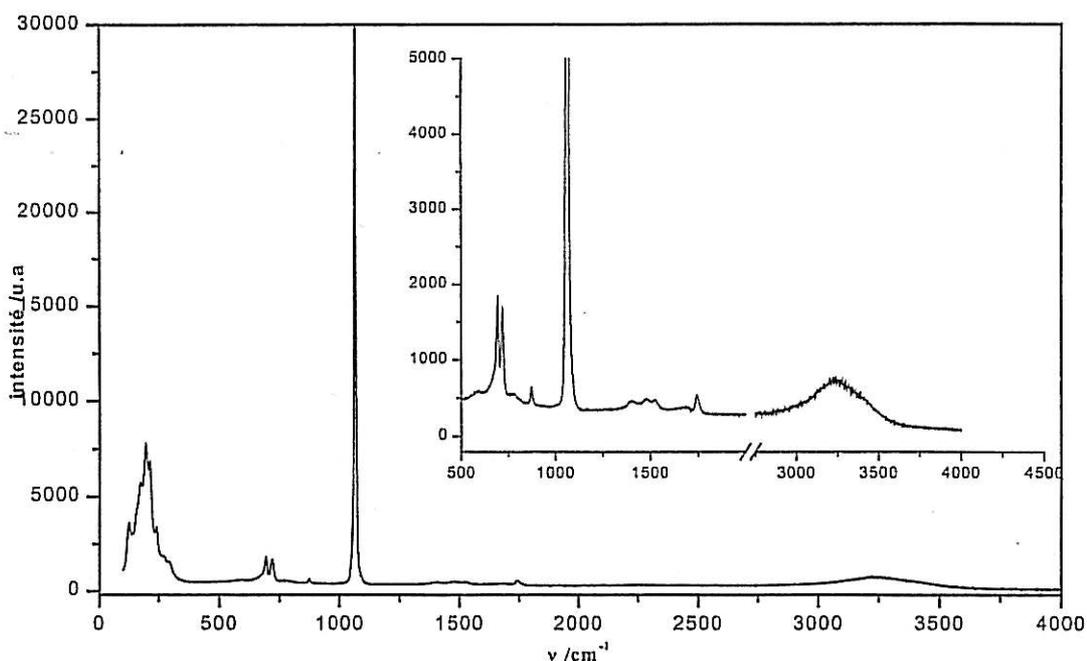


Figure III- 5: Spectre Raman du carbonate de calcium monohydrate correspondant à la photo MEB (Photo 1). La figure insérée est l'agrandissement du spectre.

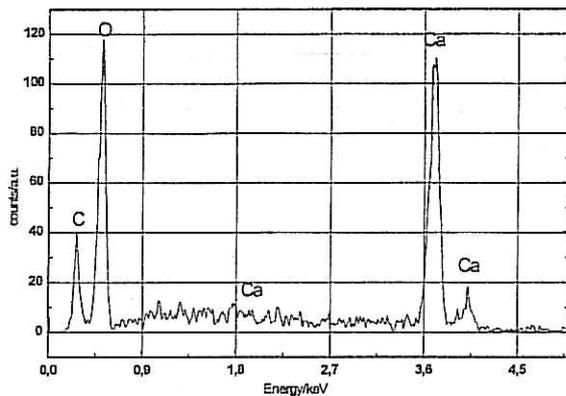


Figure III- 6 : Analyse élémentaire des sphérulites de monohydrate

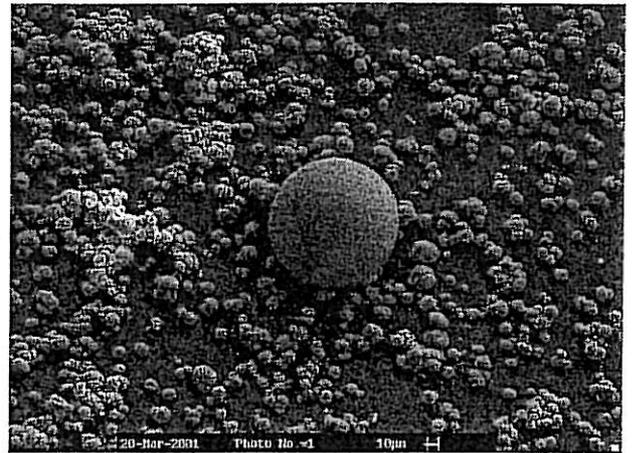


Photo 1: Carbonate de calcium monohydraté

Les nombres d'onde des raies Raman sont reportés sur le Tableau III- 4 avec celles des spectres IR déjà publiés pour ce composé [35,36,43]. La coïncidence des raies observées dans les spectres IR et Raman pour toutes les bandes attribuées à l'anion du carbonate avec la levée de la dégénérescence pour les vibrations ν_3 et ν_4 sont en faveur d'un site C_2 pour l'anion carbonate, site qui est déjà prédit par la structure publiée pour ce composé [36,43]. En effet, l'analyse des corrélations site/groupe pour ce type de symétrie donné par FATELEY [44] représenté sur le Tableau 3 montre que la dégénérescence de ν_3 et ν_4 est levée et que l'on doit observer les mêmes vibrations en Raman et IR.

Tableau III- 3: Tableau de corrélation de l'ion carbonate dans la structure du monohydrate

	D_{3h}	C_2 (R and i.r.)
ν_1	A'_1 (R)	A
ν_2	A''_2 (i.r.)	B
ν_3, ν_4	E' (R, i.r.)	A+B

La présence d'eau dans la structure est caractérisée par les bandes larges à 3416 cm^{-1} , et à 3230 cm^{-1} d'étirement symétrique et antisymétrique ainsi qu'à 1677 cm^{-1} de déformation. Les vibrations 780 cm^{-1} et 590 cm^{-1} correspondent quant à elles à la libration de l'eau de cristallisation comme l'ont déjà signalé de nombreuses études sur des composés hydratés [45, 46].

La morphologie déjà décrite pour cette variété du monohydrate, l'analyse élémentaire aux rayons-X qui montre une formule pure de CaCO_3 , sans magnésium ou sodium, et la

coïncidence de spectre avec celui attendu pour la structure est en faveur d'une détermination précise du spectre Raman de ce composé.

Dès qu'elle est formée, cette variété est stable pendant quelques heures. Exposée à température ambiante ou après passage sous vide dans la chambre du MEB le spectre n'est pas modifiée. Par contre, une recristallisation lente (48 heures) vers l'aragonite secondaire est observée à température ambiante.

III.1.3.2. Le carbonate de calcium hexahydraté

Ce minéral est préparé à partir de la même solution que celle utilisée pour le monohydrate, mais au lieu de laisser la solution pendant 48 heures dans la chambre froide, nous l'y avons laissé séjourner une semaine. Par la méthode de double décomposition du carbonate de sodium et du chlorure de calcium en présence de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de polyphosphate de sodium, DICKENS et BROWN [23], ont signalé les mêmes constatations: formation du carbonate de calcium monohydrate après une semaine et de l'hexahydrate en quelques mois.

La Figure III- 7 montre le spectre Raman obtenu correspondant à la Photo 2. La première évidence est que les trois raies principales correspondant aux vibrations de la molécule du carbonate sont identiques à celles obtenues pour la structure de la calcite avec des valeurs de nombre d'onde nettement modifiées, 718, 1070, et 1410 cm^{-1} pour l'hexahydrate et 712, 1085, et 1434 cm^{-1} pour la calcite.

Ce minéral n'est stable qu'à basse température. Ainsi, après une heure à température ambiante et pression atmosphérique la structure commence à se modifier comme le montre le spectre représenté sur la Figure III- 8.

Après une déshydratation plus poussée sous vide dans la chambre de MEB où la pression est de l'ordre de 10^{-6} atm. ou pendant un temps plus long (3 heures) à température ambiante, ce minéral conserve sa morphologie mais il présente le spectre donné sur la Figure III- 8. Par conséquent il est difficile d'obtenir le vrai spectre de l'hexahydrate.

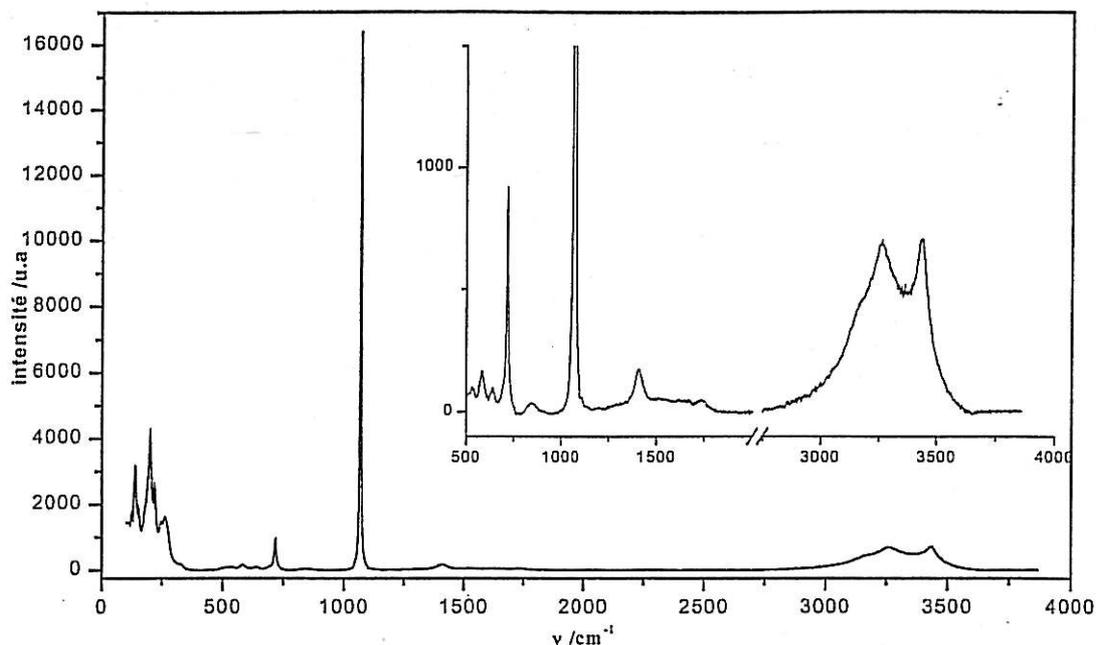


Figure III- 7 : Spectre Raman du carbonate de calcium hexahydraté $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ correspond à la photo MEB (Photo 2). La figure insérée est un agrandissement.

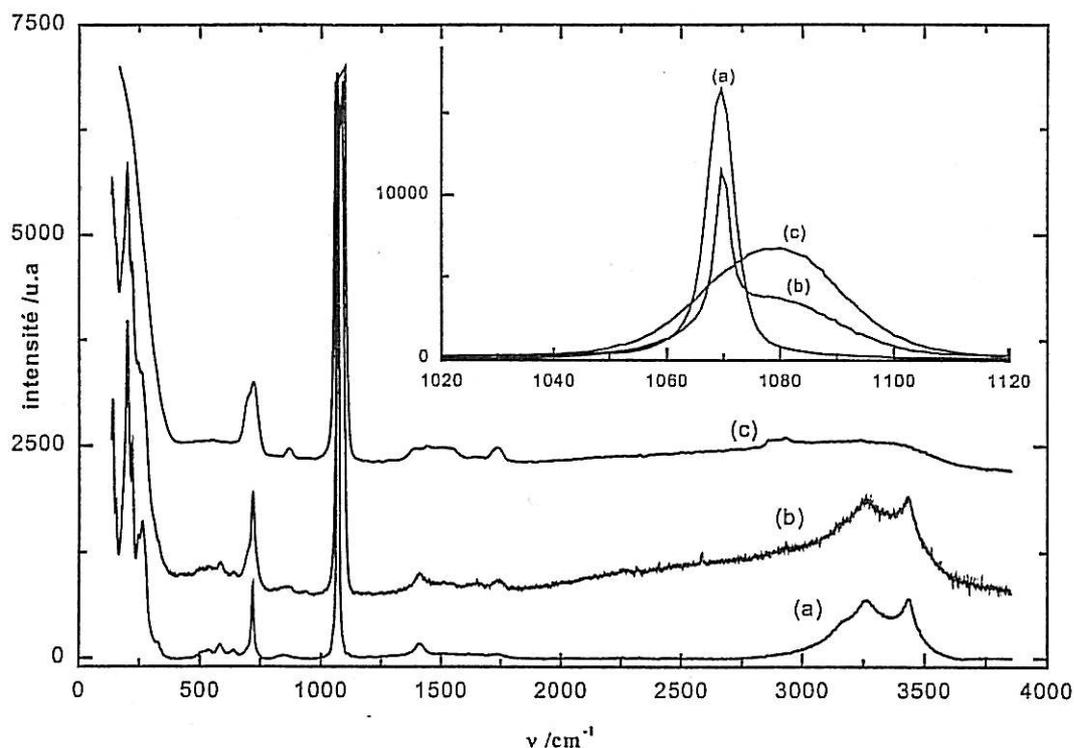


Figure III- 8 : (a) Spectres Raman de l'hexahydrate $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) partiellement déshydraté 1 heure à température ambiante; (c) totalement déshydraté après 3 heures à température ambiante.

La présence, dans le premier spectre de la Figure III- 7, des bandes correspondantes à l'eau à 3120, 3270 et 3434 cm^{-1} , aussi bien que les 4 bandes à 534, 583, 638 et 846 cm^{-1} attribuées à l'eau de coordination permet de s'assurer que ce spectre est représentatif d'une forme hydratée. L'analyse élémentaire montre la présence d'une très faible concentration en ions Na^+ et Cl^- qui peuvent être adsorbés à la surface du cristal (Figure III- 9). Toutefois ces valeurs excluent la possibilité que le minéral obtenu soit la gaylussite de formule $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. En effet, ce dernier composé cristallise en plaquette rectangulaire [47] et pourrait être confondu morphologiquement avec l'hexahydrate.

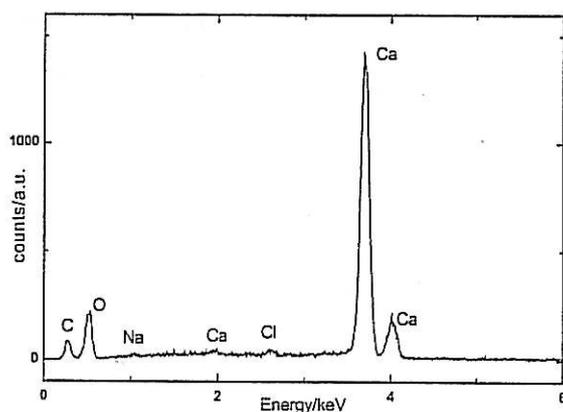


Figure III- 9 : Analyse élémentaire des prismes de $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

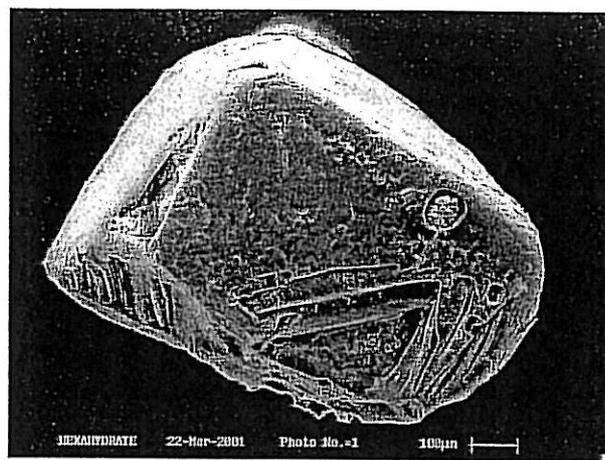


Photo 2 : Carbonate de calcium hexahydraté

Nos résultats coïncident avec la structure proposée par DICKENS et BROWN [23]. L'ion carbonate garde sa symétrie trigonale et est lié à un seul ion calcium pour former des paires séparées « CaCO_3 » dans la structure. Chaque paire est entourée par 18 molécules d'eau: 6 H_2O sont liées au calcium et 8 sont liées au carbonate par liaison hydrogène. Les 4 dernières étant liées à l'eau des paires adjacentes « CaCO_3 ». Les nombreuses bandes de l'eau présentes dans le spectre sont en accord avec les différents types des molécules d'eau décrites. La symétrie trigonale de l'ion carbonate est respectée avec les trois raies ν_1 , ν_3 et ν_4 . Nous avons donc décrit parfaitement le spectre Raman de l'hexahydrate pur.

Les spectres IR décrits dans la bibliographie [28,47] ne peuvent pas être comparés avec le spectre Raman que nous avons obtenu, les auteurs signalent chaque fois la présence d'impuretés dans leurs composés (généralement de la calcite).

III.1.3.3. Le carbonate de calcium amorphe

Pour la synthèse du carbonate de calcium amorphe nous avons utilisé la méthode de précipitation par double décomposition. Deux solutions de carbonate de sodium Na_2CO_3 (0.1M) et de chlorure de calcium $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1M), sont préparées avec de l'eau désionisée. Nous avons maintenu leur température entre 0 et 3°C dans une chambre froide. A 100 mL de la deuxième solution nous avons ajouté, progressivement, un volume égal de la première solution. Le mélange est fait à basse température, le b cher contenant la solution est immergé dans de l'eau glacée. Une précipitation spontanée est déclenchée dès les premiers instants de l'ajout de la solution du carbonate. Le précipité appar it sous forme d'un gel massif. Le mélange est effectué sans agitation mécanique pour éviter le risque de cristallisation du gel. Ce dernier est filtré directement après sa formation sur filtre Millipore de 0.45 m. Au moment de la filtration, une quantité d'acétone froid est ajouté.

Un échantillon est analysé par spectroscopie Raman et un autre passé au MEB. Le spectre Raman obtenu et la photo MEB sont représentés, respectivement, en Figure III- 10 et photo 3.

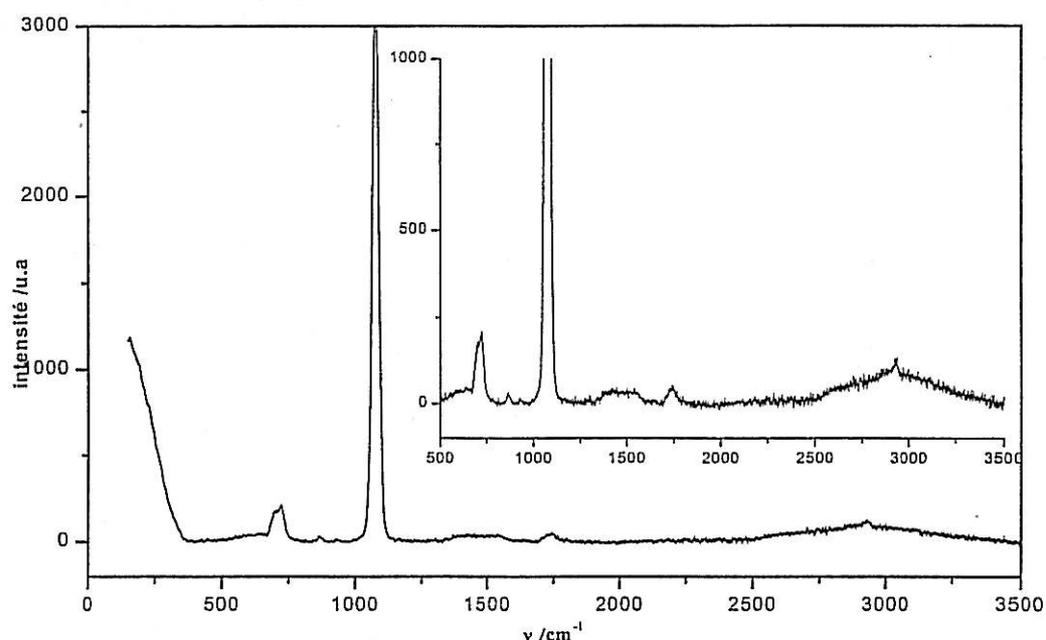


Figure III- 10 : Spectre Raman du carbonate de calcium amorphe correspond à la photo MEB (Photo 3)

Par comparaison avec le spectre du monohydrate, les raies obtenues pour cette variété de carbonate de calcium sont plus larges. Ainsi, pour la même vibration ν_1 de l'ion carbonate la

largeur, à mi-hauteur, du pic est de 18 cm^{-1} alors qu'elle n'est que de 3 cm^{-1} pour le monohydrate ce qui prouve qu'on est en présence d'une phase non ou mal cristallisée. Le pic à 2900 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C-H de l'acétone utilisée pendant la filtration. Les bandes de l'eau sont à peine visibles dans le spectre.

Comme dans le cas du monohydrate, le spectre est caractérisé par une vibration ν_1 unique, une levée de dégénérescence de ν_3 et ν_4 et par l'apparition de ν_2 .

Cette grande ressemblance entre les spectres de l'amorphe et du monohydrate vis-à-vis des raies de vibration de l'ion carbonate (Figure III- 11), même pour la raie non attribuée à 1528 (monohydrate) et 1540 (gel amorphe) montre qu'une recristallisation lente du gel conduit à la forme monohydrate. La présence d'inhibiteur de cristallisation de la forme calcite comme le magnésium ou le polyphosphate favorise la formation de ce composé et sa stabilisation, alors qu'une cristallisation rapide conduit aux variétés anhydres même à basse température.

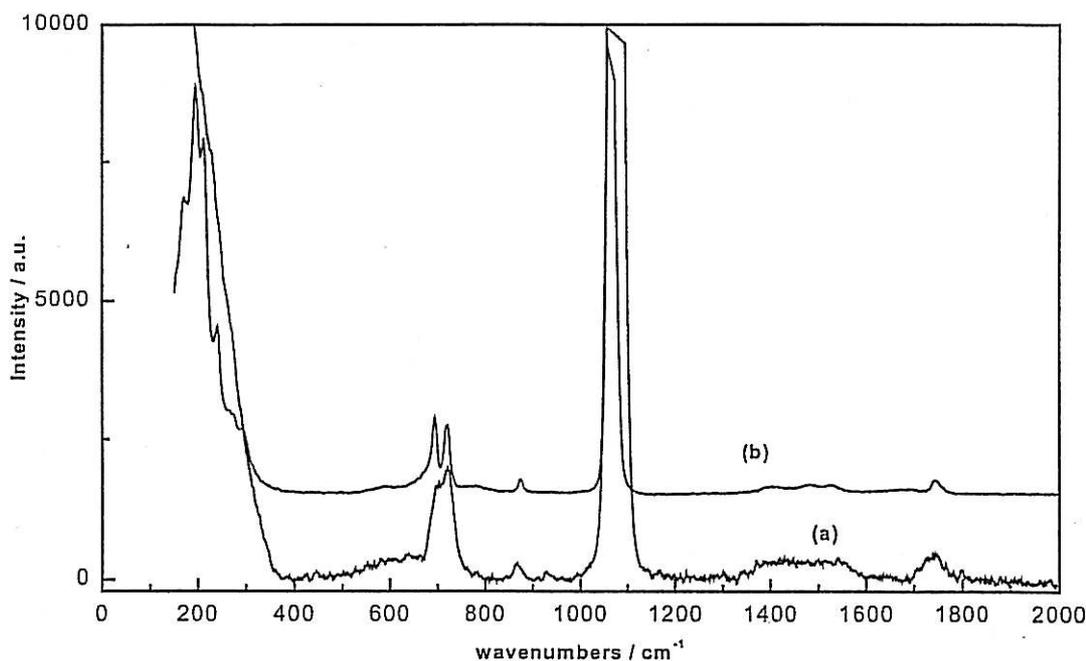


Figure III- 11 : Spectres Raman des variétés (a) amorphe et (b) monohydraté

Il est à noter qu'il y a une grande ressemblance entre les spectres de l'hexahydrate en cours de déshydratation et de l'amorphe. Cette transformation est thermodynamiquement possible car, à la différence des basses températures où l'amorphe est la forme la moins stable et dans ces conditions cette transformation est impossible, température ($>32^\circ\text{C}$) elle est possible et

l'hexahydrate devient moins stable que la variété amorphe comme le montre la Figure III- 12 calculée à partir des expressions des produits de solubilité des variétés amorphe et hexahydraté données par CLARKSON ET col. [26].

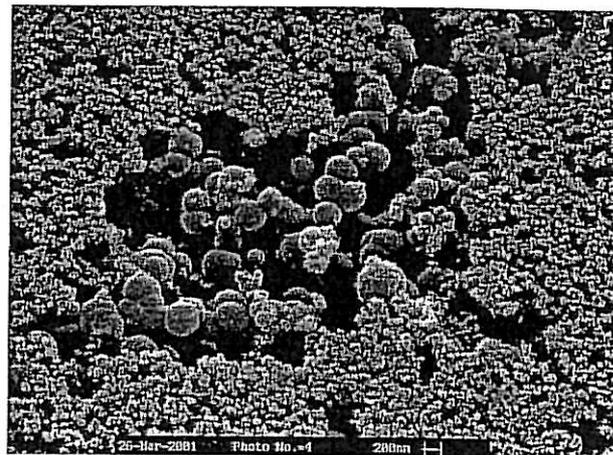
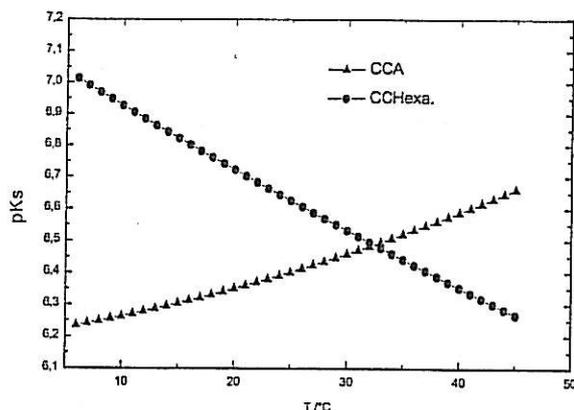


Figure III- 12 : Constantes de solubilité de l'hexahydrate et de l'amorphe en fonction de la température

Photo3 : Sphérulite de CCA $\phi < 1 \mu\text{m}$

Tableau III- 4 : Longueurs d'onde des formes hydratées du carbonate de calcium

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	$2*\nu_2$	H ₂ O stretching	H ₂ O bending	Lattice H ₂ O libration or translation
CaCO ₃ .H ₂ O R	1066	873	1403 1480	694 719	1746	3230, 3416	1677	590,780
CaCO ₃ .H ₂ O IR	1063	872	1407 1486	700 726		3232, 3319	1694	590,674, 765
CaCO ₃ .6H ₂ O R	1070		1410	718	1739	3120, 3270, 3434	1620, 1664	507, 534, 583, 638, 846
Amorphe R	1077	868	1390 1460	698 723	1738	3430	1650	932

R : Raman ; IR : InfraRouge

III.1.4. Discussion

Nous avons montré, par spectroscopie Raman, que les formes hydratées, comme les formes anhydres, sont facilement discernables et qu'elles ne sont stables qu'à température voisine de zéro et qu'à partir de solutions de composition bien particulière où la nature des ions, magnésium ou phosphate, joue un rôle important dans leur stabilisation. De nombreux essais hors de la présence du magnésium n'ont pas conduit même à basse température à la formation

du mono ou de l'hexahydrate. Ces variétés hydratées du carbonate de calcium sont préparées dans des conditions où l'écart à l'équilibre thermodynamique est très important, c'est à dire à partir des solutions fortement sursaturées en carbonate de calcium.

D'après les données obtenues, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'hexahydrate serait un précurseur de formation de la calcite. En effet, l'ion carbonate est dans une symétrie qui permet par déshydratation rapide de retrouver la configuration D_{3h} du carbonate dans le réseau de la calcite.

Par contre l'hexahydrate partiellement déshydraté, l'amorphe et le monohydrate présentent la même symétrie de site pour l'ion carbonate. Cette symétrie est plus proche des variétés aragonite ou vatérite.

La connaissance des spectres Raman va nous permettre par la suite de coupler l'étude thermodynamique aux mesures spectroscopique in-situ dans le but de mieux comprendre le mécanisme de précipitation du carbonate de calcium.

III.2. LIMITE DE L'ETAT METASTABLE – MISE EN EVIDENCE DES PRECURSEURS DE PRECIPITATION

La courbe d'équilibre par rapport à la calcite partage le plan $\{P_{CO_2}, T_{Ca}\}$ en deux domaines :

- domaine de sous-saturation au dessus,
- domaine de sur-saturation au dessous.

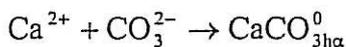
Dans ce dernier domaine, se trouve l'état métastable, où malgré la sursaturation on ne détecte pas de germes de tartre, et le domaine de précipitation où la sursaturation est suffisante pour déclencher la germination. On peut définir la limite inférieure du domaine métastable comme étant la sursaturation par rapport à la forme la plus stable du carbonate de calcium, à savoir, la calcite où $\beta = 1$. La limite supérieure de sursaturation est associée aux conditions dans lesquelles l'eau est manipulée. Certains auteurs [13,15,48] associent cette limite à l'amorçage de la précipitation homogène spontanée. Ce pendant, la précipitation spontanée est influencée par la nature de la paroi au contact de l'eau [35,49,50]. La part de la germination hétérogène est donc non négligeable, même si la réaction semble avoir lieu en phase homogène.

D'autres paramètres peuvent avoir, également, une influence sur le domaine de sursaturation telle que la présence de tartrifuges qui à été étudiée par la méthode de pH critique dans le plan {pH, β } [50]. L'influence de la température a été étudiée dans le plan { P_{CO_2} , TCa} à 50°C [51], 30 et 60°C [52] par la méthode de dégazage.

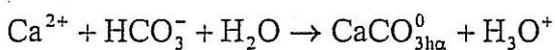
Tous ces travaux s'accordent sur l'existence d'un domaine de sursaturation au-delà duquel la formation d'un précipité de carbonate de calcium est rapidement observé quelque soit la nature de la germination qui conduit à la précipitation, homogène ou hétérogène.

Des précurseurs de précipitation vont se former dans la solution sursaturée pour induire la rupture de cette métastabilité. Ainsi, TARITS [48] a repris le modèle proposé par KAHLWERT qui repose sur le calcul de la probabilité d'apparition de germes critiques. Ce modèle suppose que le germe critique serait obtenu à partir d'ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} associés en micelles de type $(CaCO_3)$, $(CaCO_3)_2$, $(CaCO_3)_3$, ... dont la complexité augmente avec la sursaturation. Le calcul de la probabilité d'apparition de micelles d'ordre n dont la taille correspond à celle de la taille critique conduit TARITS à prévoir la précipitation spontanée homogène de la calcite à 25°C, à raison de 1 germe.cm⁻³.s⁻¹ pour un taux de sursaturation de 52. L'inconvénient de ce modèle de précipitation est qu'il ne tient pas compte des formes hydratées décrites ci-dessus comme intermédiaires de formation des variétés anhydres.

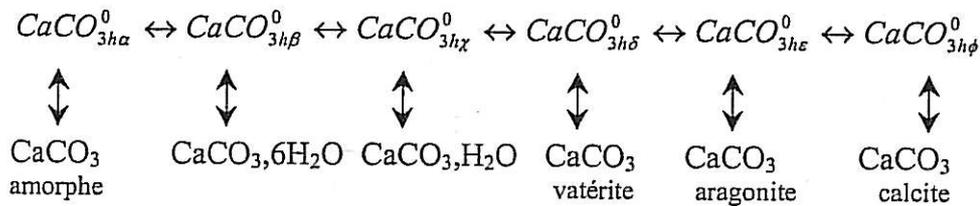
GAL et GACHE [53], ont proposé une nouvelle approche de la germination du carbonate de calcium. Ce modèle s'intéresse dans un premier temps au mode d'association des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} en solution hors de toute considération sur la possibilité de former une phase solide du carbonate de calcium. Ils considèrent que les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont entourés d'une gangue de molécules d'eau que l'association sous forme de $CaCO_3^0$ entame partiellement. Ces paires, fortement hydratées et désordonnées, vont se regroupées en amas. Une fois formées, ces paires se déshydratent progressivement pour donner des formes solides de $CaCO_3$. Le schéma du modèle proposé est représenté ci-dessous:



ou selon le pH



et ensuite:



La solubilité S de ces précurseurs hydratés décroît du gauche à droite :

$$S_{\alpha} > S_{\beta} > S_{\chi} > S_{\delta} > S_{\epsilon} > S_{\phi}$$

Ce modèle d'évolution du système calco-carbonique semble plus complet, il tient compte à la fois des formes hydratées de CaCO_3 et des complexes non chargés CaCO_3^0 . Par contre, les auteurs ne montrent pas clairement le lien entre précurseurs, formes hydratées et formes anhydres.

Toutes les études du domaine métastable déjà citées ne sont réalisées qu'avec des solutions calco-carboniques pures ou des solutions préparées à partir d'un sel de calcium, le plus souvent, CaCl_2 et d'un carbonate alcalin NaHCO_3 dont les concentrations en ions étrangers (Cl^- et Na^+) au système calco-carbonique restent faibles.

Nous nous proposons dans ce paragraphe d'étudier le domaine métastable pour déterminer sa limite supérieure, limite à partir de laquelle la précipitation du carbonate de calcium aura lieu. Nous pouvons ainsi mettre en évidence l'influence des sels étrangers et des inhibiteurs d'entartrage sur la germination et de chercher le chemin réactionnel qui mène à la formation des formes anhydres du carbonate de calcium.

Après avoir calculé les courbes d'équilibre par rapport à différentes formes de carbonate de calcium dans le plan $\{\text{P}_{\text{CO}_2}, \text{TCa}\}$, dans les mêmes conditions que l'expérience (température, concentrations en sels, ...), nous avons exploité le résultat de ces calculs pour déterminer l'état thermodynamique de chaque solution étudiée au moment de la germination.

A cette étude thermodynamique nous avons associé une étude *in situ* de la germination - croissance au moyen de la spectroscopie Raman afin de déterminer la nature des précurseurs de précipitation de CaCO_3 .

III.2.1. Calcul et tracé des courbes d'équilibres

III.2.1.1. Calcul des courbes d'équilibres

Plusieurs plans d'étude ont été proposés pour la représentation de l'état d'équilibre du système $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (§ chapitre I). Le plan du couple de variables $\{P_{\text{CO}_2}, \text{TCa}\}$ a été choisi pour ce travail.

A partir de l'expression de la neutralité électrique déjà présentée (Eq. I-8) :

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

l'expression analytique de la courbe d'équilibre peut être déterminée dans le plan $\{P_{\text{CO}_2}, \text{TCa}\}$. Cette expression (Eq. I-8) ne tient compte que des ions de base du système calcocarbonique exempt de toute présence d'ions étrangers.

Les équations des équilibres de la première (Eq. I-2) et de la deuxième dissociation (Eq. I-3) de l'acide carbonique, le produit ionique de l'eau (Eq. I-7) et l'équation de produit de solubilité (Eq. I-13) conduisent à :

$$\text{Eq. I-13} \Leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\pi}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad \text{Eq. III- 27}$$

$$\text{Eq. I-2 divisée par Eq. I-3} \Leftrightarrow [\text{HCO}_3^-] = \frac{10^{\frac{K_2 - K_1}{2}}}{f_{\text{HCO}_3^-}} \sqrt{\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot \pi}{H[\text{Ca}^{2+}] f_{\text{Ca}^{2+}}}} \quad \text{Eq. III- 28}$$

Le produit des relations Eq. I-2 et Eq. I-3 conduit avec l'Eq. I-7 a :

$$\Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{\frac{K_2 + K_1 - K_w}{2}}}{f_{\text{OH}^-}} \sqrt{\frac{H \cdot \pi}{P_{\text{CO}_2} [\text{Ca}^{2+}] f_{\text{Ca}^{2+}}}} \quad \text{Eq. III- 29}$$

En reportant les relations (Eq. III-27 – Eq. III-29) dans Eq. I-8 on obtient en négligeant H^+ :

$$2[Ca^{2+}] = \frac{2\pi}{[Ca^{2+}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{CO_3^{2-}}} + \frac{10^{\frac{K_2 - K_1}{2}}}{f_{HCO_3^-}} \sqrt{\frac{PCO_2 \cdot \pi}{H[Ca^{2+}] f_{Ca^{2+}}}} + \frac{10^{\frac{K_2 + K_1}{2} - K_w}}{f_{OH^-}} \sqrt{\frac{H \cdot \pi}{PCO_2 [Ca^{2+}] f_{Ca^{2+}}}} \quad \text{Eq. III- 30}$$

Le coefficient d'activité f dépend des concentrations de toutes les espèces chimiques en solution. On définit cette intervention par la force ionique de la solution I telle que :

$$I = \frac{1}{2} \sum v_i^2 C_i \quad \text{avec } v_i \text{ valence de l'ion de concentration molaire } C_i$$

Les coefficients d'activité se déduisent alors de I par une relation de type $\log(f_i) = f(I)$. La fonction $f(I)$ est variable selon les auteurs et selon les domaines d'application. Nous retiendrons celle de DEBYE et HUCKEL modifiée de manière empirique par DAVIES [54] :

$$\log(f_i) = -A \cdot v_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad \text{Eq. III- 31}$$

avec $A = 1,82 \cdot 10^6 (\varepsilon \cdot T)^{-\frac{3}{2}}$ où ε : constante diélectrique de l'eau ; T : température en K

Cette expression permet d'avoir une correction d'activité convenable pour une force ionique comprise entre 0.003 et 1 mol.L⁻¹. L'ensemble des solutions qui font l'objet de cette étude ont une force ionique de valeur comprise dans cet intervalle.

L'équation III-30 peut être encore simplifiée. Ainsi, dans l'équation I-8 on peut négliger $[CO_3^{2-}]$ devant $[HCO_3^-]$ si le système CO_2 - H_2O - $CaCO_3$ est considéré dans un intervalle de pression de $3 \cdot 10^{-4}$ à 10^{-1} atm. de CO_2 où le pH est inférieur à $\frac{K_1 + K_2}{2}$. De plus, comme le pH est aussi inférieur à 9 on peut négliger $[OH^-]$. Il ne reste donc que deux termes, ce qui conduit à :

$$PCO_2 = \frac{4 \cdot H \cdot 10^{K_1 - K_2}}{\pi} [Ca^{2+}]^3 f_{Ca^{2+}}^2 f_{HCO_3^-} \quad \text{Eq. III- 32}$$

Comme nous l'avons déjà signalé, cette équation n'est valable que pour des solutions dont la dureté calcique est égale au titre alcalimétrique complet, c'est à dire pour des eaux carboniquements purs. Or, les quantités de sels dans l'eau étudiée (Tableau I-3. Chap.I) sont

suffisamment importantes pour ne pas être négligées pour le calcul des équilibres carbonique et calco-carbonique. A cet égard, pour plus de généralité les calculs seront menés dans le cas où la ¹dureté permanente est différente de zéro ($TCa - TAC \neq 0$).

Les sels libérant un ion identique aux ions présents dans le système de base sont soit des sels de calcium soit des carbonates autres que le $CaCO_3$. L'obtention des divers équilibres, et en particulier le respect des différents produits de solubilité, se faisant indifféremment vis-à-vis des ions propres au système de base ou vis-à-vis des ions introduits par les sels. La quantité limite de $CaCO_3$ solubilisable pour atteindre l'équilibre dépend de la nature et de la concentration des sels étrangers.

L'expression de la neutralité électrique de la solution devient, alors, en tenant compte de tous les sels présent, et en négligeant H^+ [11]:

$$2[Ca^{2+}] + \sum \nu_c C_c = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] + \sum \nu_a C_a \quad \text{Eq. III- 33}$$

Sachant que: TAC (°F) = $10^{-4} \left\{ \frac{1}{2} [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + \frac{1}{2} [OH^-] \right\}$

et TCa (°F) = $10^{-4} [Ca^{2+}]$

il vient $2[Ca^{2+}] + Y = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]$ Eq. III- 34

avec $Y = -\frac{TCa - TAC}{5.10^3}$

l'expression (Eq. III-30) en tenant compte de Y donne :

$$2[Ca^{2+}] - \frac{TCa - TAC}{5.10^3} = \frac{2\pi}{[Ca^{2+}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{CO_3^{2-}}} + \frac{10^{\frac{K_2 - K_1}{2}}}{f_{HCO_3^-}} \sqrt{\frac{PCO_2 \cdot \pi}{H[Ca^{2+}] f_{Ca^{2+}}}} + \frac{10^{\frac{K_2 + K_1}{2} - K_w}}{f_{OH^-}} \sqrt{\frac{H \cdot \pi}{PCO_2 [Ca^{2+}] f_{Ca^{2+}}}} \quad \text{Eq. III- 35}$$

¹ la dureté permanente correspond aux ions Ca^{2+} liés aux ions étrangers au système de base, numériquement elle est égale au titre calcique TCa - titre alcalimétrique complet TAC .

Posons $\sqrt{PCO_2} = X$ et multiplions par $-X$, il vient :

$$X^2 \frac{10^{\frac{K_2-K_1}{2}}}{f_{HCO_3^-}} \sqrt{\frac{\pi}{H[Ca^{2+}]f_{Ca^{2+}}}} - X \left\{ 2[Ca^{2+}] - \frac{TCa - TAC}{5.10^3} - \frac{2\pi}{[Ca^{2+}]f_{Ca^{2+}}f_{CO_3^{2-}}} \right\} + \frac{10^{\frac{K_2+K_1}{2}-K_w}}{f_{OH^-}} \sqrt{\frac{H\pi}{[Ca^{2+}]f_{Ca^{2+}}}} = 0 \quad \text{Eq. III- 36}$$

Posons dans l'équation III-36:

$$a = \frac{10^{\frac{K_2-K_1}{2}}}{f_{HCO_3^-}} \sqrt{\frac{\pi}{H[Ca^{2+}]f_{Ca^{2+}}}}$$

$$b = \left\{ 2[Ca^{2+}] - \frac{TCa - TAC}{5.10^3} - \frac{2\pi}{[Ca^{2+}]f_{Ca^{2+}}f_{CO_3^{2-}}} \right\}$$

$$c = \frac{10^{\frac{K_2+K_1}{2}-K_w}}{f_{OH^-}} \sqrt{\frac{H\pi}{[Ca^{2+}]f_{Ca^{2+}}}}$$

l'équation III-36 est une équation de second degré de la forme

$$aX^2 + bX + c = 0 \quad \text{avec } X = \sqrt{PCO_2}$$

avec :

$$a \equiv \frac{[HCO_3^-]}{\sqrt{PCO_2}} \quad \text{toujours } > 0$$

$$b \equiv -\left([HCO_3^-] + [OH^-]\right) \quad \text{toujours } < 0$$

$$c \equiv [OH^-] \sqrt{PCO_2} \quad \text{toujours } > 0$$

et par conséquent elle a :

- deux racines positives si $b^2-4ac > 0$: $\sqrt{PCO_2} = -\frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$
- 1 racine double (minimum de solubilité) si $b^2-4ac = 0$
- 0 racine réelle (sous-saturation) si $b^2-4ac < 0$

Le calcul de cette expression analytique de la courbe d'équilibre (Eq. III-36) est donné par Roques [11] où il met en évidence l'influence de Y en traçant les courbes d'équilibre avec des valeurs supérieures, inférieures et égales à zéro dans le plan {pH, TCa}. Une seule fois cette expression est présentée dans le plan {PCO₂, TCa} sans être utilisée pour le calcul des courbes d'équilibre équivalentes à des solutions dont le Y≠0 [55]. Dans notre cas, cette expression aura un rôle primordial étant donné la composition des solutions que nous allons étudier où la valeur de Y est non nulle et variable.

La résolution numérique de l'équation III-36 va nous permettre de tracer les courbes d'équilibre. Les valeurs des constantes utilisées dans les calculs (Tableau III- 5) sont déterminées à partir des équations des différents équilibres carbonique et calco-carbonique.

Tableau III- 5: Les valeurs à 30°C des constantes utilisées pour le calcul des courbes d'équilibre.

K ₁	K ₂	K _w	K ₃	H	π _{calcite}	π _{aragonite}	π _{CCaM}	π _{CCaA}
6,33	10,28	13,83	3,27	33,32	3,098.10 ⁻⁹	4,28.10 ⁻⁹	6,41.10 ⁻⁸	3,48.10 ⁻⁷

avec [56]:

$$-\log(\pi_{calcite}) = 171,9065 + 0,077993.T - \frac{2839,319}{T} - 71,595.\log(T) \quad 0 < T < 90 \text{ K}$$

$$-\log(\pi_{aragonite}) = 171,9773 + 0,077993.T - \frac{2903,293}{T} - 71,595.\log(T) \quad 0 < T < 90 \text{ K}$$

$$-\log(K_3) = 1228,732 + 0,299444.T - \frac{35513,75}{T} - 485,818.\log(T) \quad 0 < T < 90 \text{ K}$$

et [11]:

$$K_1 = \frac{17,052}{T} + 215,21.\log(T) - 0,12675.T - 545,56 \quad 0 < T < 50 \text{ °C}$$

$$K_2 = \frac{2909,10}{T} + 6,498 - 0,02379.T \quad 0 < T < 50 \text{ °C}$$

III.2.1.2. Tracé des courbes d'équilibre

Avant d'entamer l'interprétation des résultats expérimentaux, état de la solution au moment de la germination, par rapport aux calculs des équilibres thermodynamiques, nous présentons dans ce paragraphe la résolution graphique de l'équation III-36 dans le plan $\{P_{CO_2}, TCa\}$. Elle nous permet de tracer les courbes d'équilibre des différentes variétés du carbonate de calcium, d'une part, et de montrer par le calcul l'influence sur ces équilibres de la force ionique et des complexes qui peuvent se former en solution, d'autre part.

III.2.1.2.1. Cas d'une solution calco-carbonique

Le tracé des courbes d'équilibre des différentes variétés, anhydres et hydratées, du carbonate de calcium sont représentées sur la Figure III- 13 dans le plans $\{P_{CO_2}, TCa\}$ calculées à partir de l'équation III-36 en tenant compte à chaque fois du produit de solubilité π de la variété correspondante.

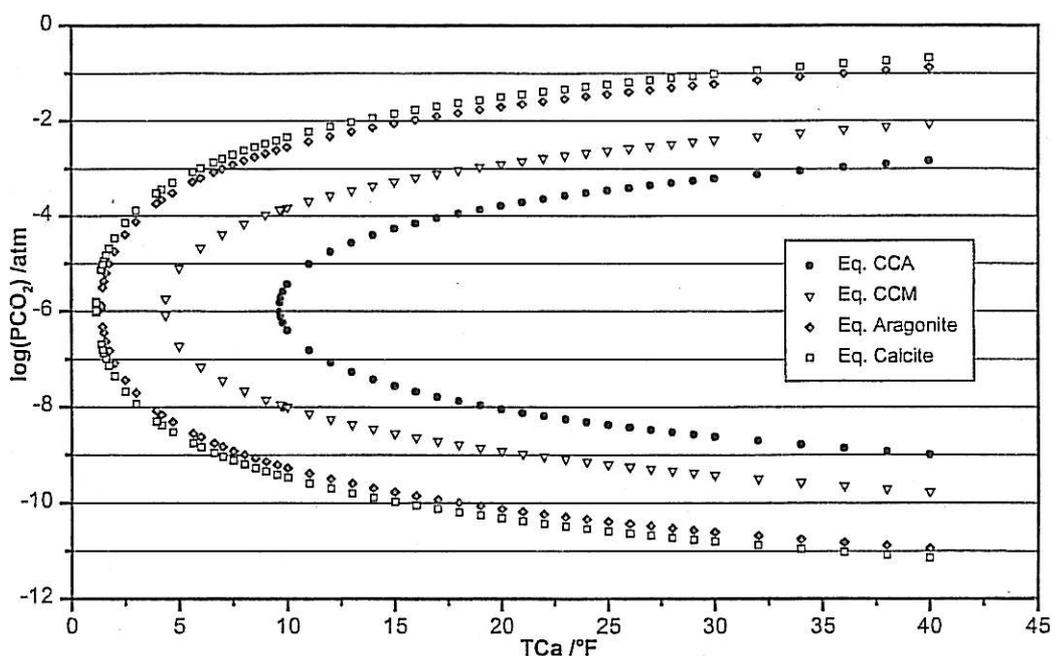


Figure III- 13: Courbes d'équilibres des différentes formes de carbonates de calcium à 30°C

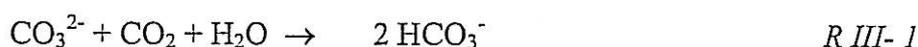
Considérons particulièrement le cas de la racine double : $b^2 - 4ac = 0$, qui correspond à :

$$\left\{ [HCO_3^-] + [OH^-] \right\}^2 = 4 \left\{ \frac{[HCO_3^-]}{\sqrt{PCO_2}} \right\} \cdot \left\{ [OH^-] \sqrt{PCO_2} \right\}$$

En développant, on trouve $\{[\text{HCO}_3^-] - [\text{OH}^-]\}^2 = 0$ c'est à dire $[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-]$ ce qui est une relation connue au minimum de solubilité [11]. Ceci permet de préciser la signification physique des différentes parties de la courbe d'équilibre.

Le minimum de solubilité correspond à la solubilité de CaCO_3 pur dans de l'eau pure lorsqu'il n'y a pas d'échange de CO_2 entre la solution et le milieu extérieur. La pression de CO_2 équilibrante est alors de l'ordre de 10^{-6} atm. Elle est la même pour toutes les variétés allotropiques.

La branche supérieure de la courbe d'équilibre correspond à des systèmes qui reçoivent de plus en plus de CO_2 de la phase gaz ($P_{\text{CO}_2 \text{ eq}} > P_{\text{CO}_2 \text{ min}}$) quand on se déplace vers la droite, donc pour lesquels de plus en plus d'ions CO_3^{2-} primitifs provenant de la dissolution de CaCO_3 ont été transformés en HCO_3^- selon:



Toutes les eaux naturelles se situent sur cette branche supérieure et tous nos résultats expérimentaux seront interprétés vis-à-vis de cette branche.

La branche inférieure de la courbe d'équilibre correspond à des systèmes qui, partant du minimum de solubilité c'est-à-dire de la solubilité dans l'eau pure de CaCO_3 , ont donné du CO_2 à la phase gaz à la suite de l'hydrolyse de CO_3^{2-} selon :



Une autre façon de parcourir cette portion de la courbe d'équilibre est d'apporter des ions OH^- au système, soit directement par addition de réactif alcalin soit indirectement par génération électrochimique [55].

III.2.1.2.2. Cas d'une solution contenant des ions étrangers

A côté des ions de base du système calcocarbonique, calcium, carbonate et hydrogénocarbonate, les eaux naturelles contiennent des ions dissous. Les plus fréquents sont les ions Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ et Mg^{2+} . Si les concentrations en sels étrangers sont importantes, l'influence sur l'état d'équilibre du système calcocarbonique ne sera pas négligeable [57]. Les concentrations en ions sont inspirés de l'eau réelle utilisée à des fins industrielles comme fluide caloporteur dans les échangeurs thermiques (Annexe).

Les compagnons de cristallisation interviennent, d'une part, pour augmenter la force ionique de la solution, donc diminuer les coefficients d'activité de tous les ions du système de base ceci se traduisant par une augmentation de Ca^{2+} à l'équilibre. D'autre part, pour former certains complexes de type MeCO_3° ou MeHCO_3^+ (Me: Mg, Ca, ...) qui sont envisagés par de nombreux auteurs [18,53,56,57,58,59]. Les complexes de l'ion Ca^{2+} sont les plus étudiés. Le CaCO_3° a fait l'objet de plusieurs études afin de mettre en évidence son influence sur les conditions d'équilibre ainsi que de calculer sa constante d'équilibre [56,58,59]. Récemment GACHE [35,53] a montré, au moyen de la technique de pH critique, qu'au voisinage des courbes d'équilibre du carbonate de calcium amorphe et monohydrate la sursaturation devient suffisamment importante pour que le complexe CaCO_3° ne puisse plus être négligé. Ainsi, cette paire d'ions sert de précurseur des formes solides.

III.2.1.2.1.1. Influence de la force ionique sur les courbes d'équilibre

Dans l'équation III-36 la force ionique représentée par les coefficients d'activité ionique f_i influence, pour un TCa fixe, la P_{CO_2} . Dans le but de mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur l'état d'équilibre du système calcocarbonique nous avons calculé dans le plan $\{P_{\text{CO}_2}, \text{TCa}\}$ les courbes d'équilibre de différentes variétés pour deux concentrations en calcium 40°F (Figure III- 14) et 240°F (Figure III- 15) et un TAC = 40°F.

Dans chaque cas, nous avons augmenté la valeur de la force ionique, sans modifier les concentrations des ions calcium et carbonate, de 0,03 (qui est équivalent à l'ajout dans la solution de départ de 100°F en MgCl_2) et de 0,06 (qui est équivalent à l'ajout dans la solution de départ de 200°F en Na_2SO_4).

L'influence de la force ionique est plus importante sur les courbes d'équilibre de l'amorphe alors qu'elle est beaucoup plus faible pour la calcite. Dans le premier cas (Figure III- 14) où la concentration en calcium est faible (TCa-TAC = 0), pour un ΔI de 0,03 le TCa équilibrant au niveau de l'équilibre de l'amorphe est décalé de 4,5°F et de 7,5°F pour $\Delta I=0,06$ alors qu'elle n'est que de 1°F sur l'équilibre de la calcite pour le même ΔI . Dans le deuxième cas où la concentration en calcium est forte (Figure III- 15), la force ionique perd son effet même aux fortes sursaturations sur les courbes d'équilibre de l'amorphe.

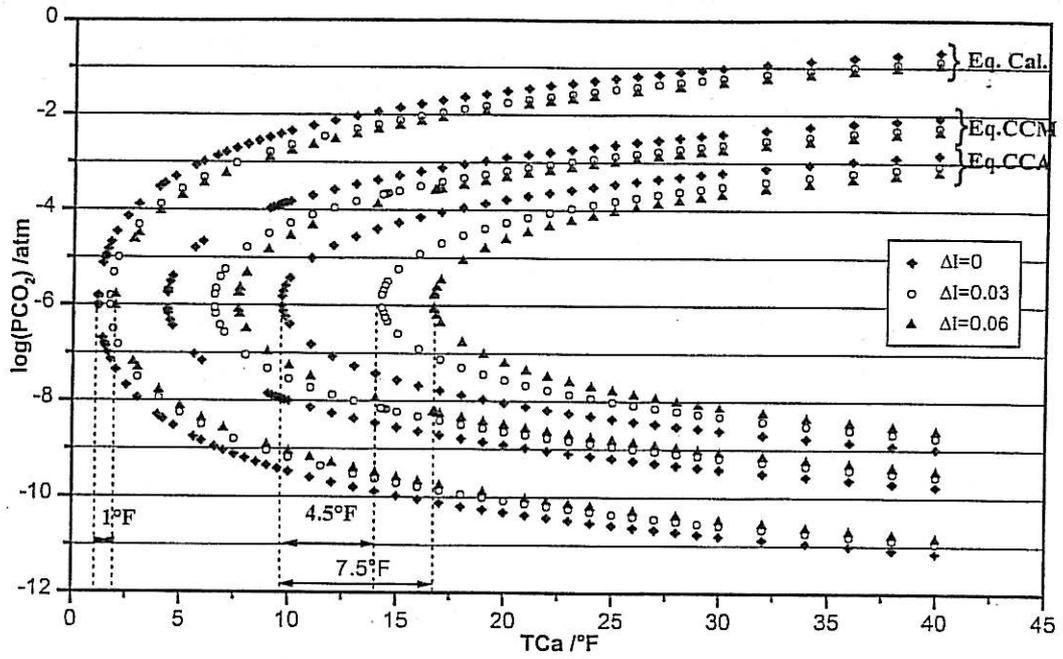


Figure III- 14 : Influence de la force ionique sur les équilibres du monohydrate et de l'amorphe à $T_{Ca}=T_{AC} = 40 \text{ }^{\circ}\text{F}$.

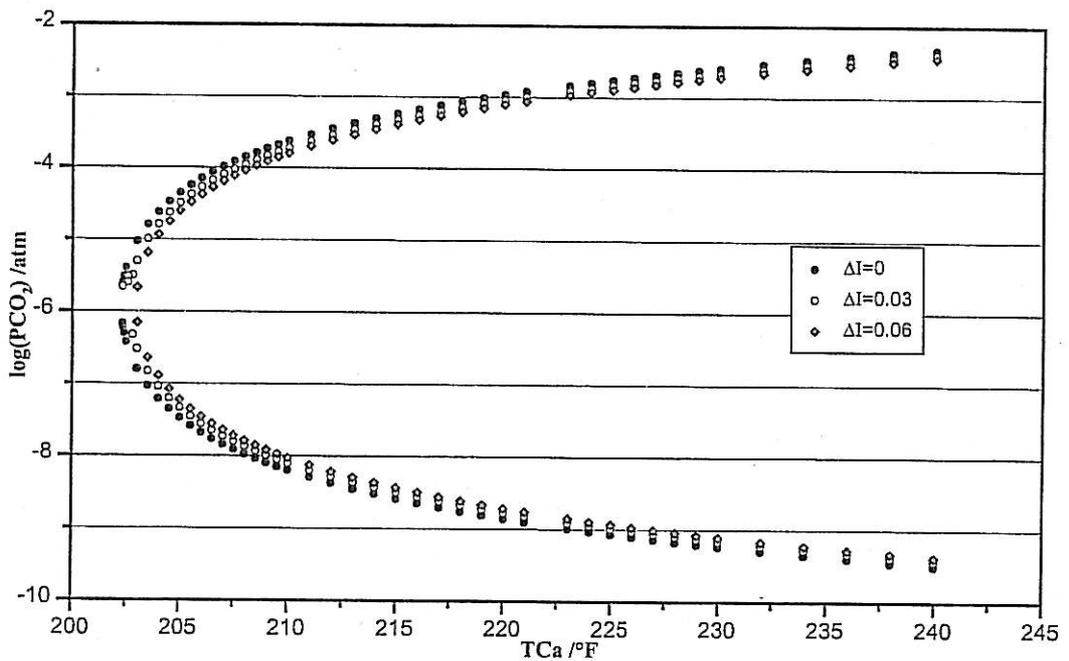


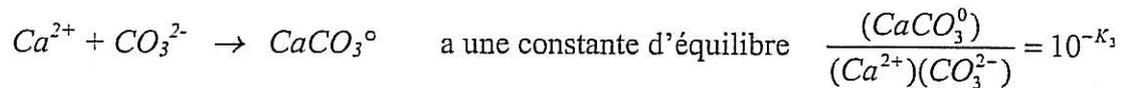
Figure III- 15: Influence de la force ionique à forte concentration en calcium $T_{Ca} = 200 \text{ }^{\circ}\text{F}$ et $T_{AC} = 40 \text{ }^{\circ}\text{F}$ sur les courbes d'équilibres de l'amorphe.

La force ionique intervient pour réduire la mobilité des ions formateurs du futur cristal, le coefficient d'activité ionique décroît quand la force ionique croît (Eq.III-31), et par conséquent elle diminue la probabilité d'arrangement de ces ions. Ceci se traduit sur les courbes d'équilibre par un décalage de TCa équilibrant et donc par une baisse de la P_{CO_2} .

III.2.1.2.1.2. Prise en compte de $CaCO_3^0$ dans le calcul des courbes d'équilibre

Dans le tracé des courbes d'équilibre nous avons également repris une suggestion récente de GACHE [53] concernant une hypothèse ancienne de GREENWALD [60] qui a introduit le concept d'association de paires d'ions sous la forme de «complexes» $CaCO_3^0$ en solution.

A la différence de la force ionique qui perd son effet sur l'état d'équilibre thermodynamique en présence d'une forte concentration en calcium (Tableau III- 10), la prise en compte de la paire d'ions de $CaCO_3^0$ dans les calculs apporte une correction des courbes d'équilibre d'une manière constante quelle que soit la concentration du calcium en solution. La formation de ce complexe en solution selon l'équation:



Le long d'une courbe d'équilibre le produit d'activité ionique $(Ca^{2+})(CO_3^{2-}) = \text{constante}$ est égale au produit de solubilité de l'espèce à considérer. Donc le long d'une courbe d'équilibre, $(CaCO_3^0)$ est constante est égale à $10^{-K_1} \times \pi_i$. L'association $CaCO_3^0$ n'est pas chargée électriquement elle n'a donc aucune influence sur la force ionique. Dans l'expression de la P_{CO_2} (Eq.III-36), nous pouvons remplacer la valeur de $[Ca^{2+}]_{\text{total}}$ par $[Ca^{2+}]_{\text{libre}}$ soit :

$$[Ca^{2+}]_{\text{libre}} = [Ca^{2+}]_{\text{Total}} - [CaCO_3^0]$$

Les courbes avec et sans prise en compte de cette paire d'ions sont représentées sur la Figure III- 16.

Au voisinage de la courbe d'équilibre de la variété amorphe, l'introduction de cette paire d'ions dans le calcul décale le TCa équilibrant de 6,5°F, alors que son effet est moins important pour des coefficients de sursaturation plus faibles. La courbe relative au monohydrate, par exemple, n'est décalée que de 1,15 °F.

Dans la suite de ce travail nous ferons intervenir l'existence de CaCO_3° dans les calculs. Ce ci nous permettra de comparer les résultats expérimentaux dans les deux cas avec et sans la prise en compte de cette paire d'ions et de savoir si elle intervient dans le processus de précipitation de CaCO_3 .

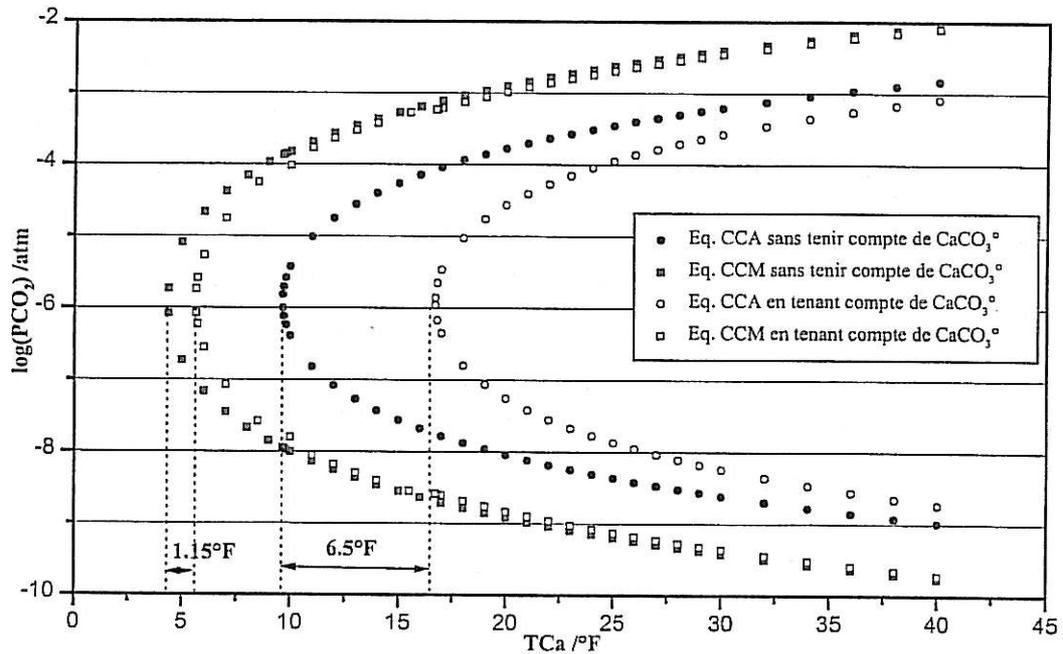
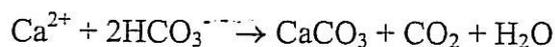


Figure III- 16: Influence de la paire d'ion CaCO_3° sur les équilibres amorphe et monohydrate ($\text{TCa}=\text{TAC}=40^\circ\text{F}$).

III.2.2. Etude expérimentale

III.2.2.1. Technique d'étude

Nous avons choisi la méthode de dégazage de ROQUES [14], améliorée par DEDIEU et col. [61], dont le montage et le principe sont présentés au paragraphe. du chapitre II, pour précipiter le carbonate de calcium par déplacement de l'équilibre calco-carbonique en provoquant un dégazage du CO_2 en insufflant un gaz pauvre en CO_2 , l'air atmosphérique dans tous nos essais, selon :



Cette technique permet de séparer nettement la phase de germination de la phase de croissance cristalline. Le temps de germination ainsi mis en évidence est un temps de

germination défini par rapport aux techniques utilisées pour suivre l'évolution de la solution telles que le dosage du calcium par l'EDTA et la mesure du pH.

Plusieurs études concernant les conditions de germination du carbonate de calcium à partir des eaux calco-carboniques ont été effectuées au moyen de cette technique, pour mettre en évidence l'influence de la température et de la P_{CO_2} dans la phase de dégazage sur la germination – croissance du $CaCO_3$ [14,49,51,52,].

III.2.2.2. Conditions opératoires

Pour tous nos essais nous avons fixé la température à 30°C. La pression de CO_2 du début de chaque essai est égale à 1 atm obtenue en barbotant du CO_2 pur dans la solution. Le gaz de travail est l'air atmosphérique de $P_{CO_2} = 3.10^{-4}$ atm.

III.2.2.3. Choix du plan d'étude

Les pressions de CO_2 dans la solution sont comprises, pendant un essai, entre 1 atm., pression du début de l'expérience obtenue suite à un barbotage de CO_2 pur, et 3.10^{-4} atm., pression de CO_2 dans l'air atmosphérique utilisé comme gaz de dégazage. La solution de l'équation III-36 qui donne des valeurs dans cet intervalle des P_{CO_2} est :

$$\sqrt{P_{CO_2}} = -\frac{b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \text{Eq. III- 37}$$

Les solutions étudiées ont des valeurs de Y et des forces ioniques différentes et comme nous nous intéressons uniquement aux instants de la germination, nous avons calculé au moyen de l'équation III-37 pour chaque TCa la P_{CO_2} correspondante, ces couples de variables (P_{CO_2} , TCa)_{cal} caractérisent l'état d'équilibre par rapport a différentes variétés de $CaCO_3$. A partir des mesures de pH et TCa, nous avons déterminé les points expérimentaux (P_{CO_2} , TCa)_{exp} aux moments de la germination.

Dans le plan $\{P_{CO_2}, TCa\}$, nous proposons une nouvelle représentation graphique de l'état d'équilibre du système calcocarbonique en présence de sels étrangers (Figure III- 17) .

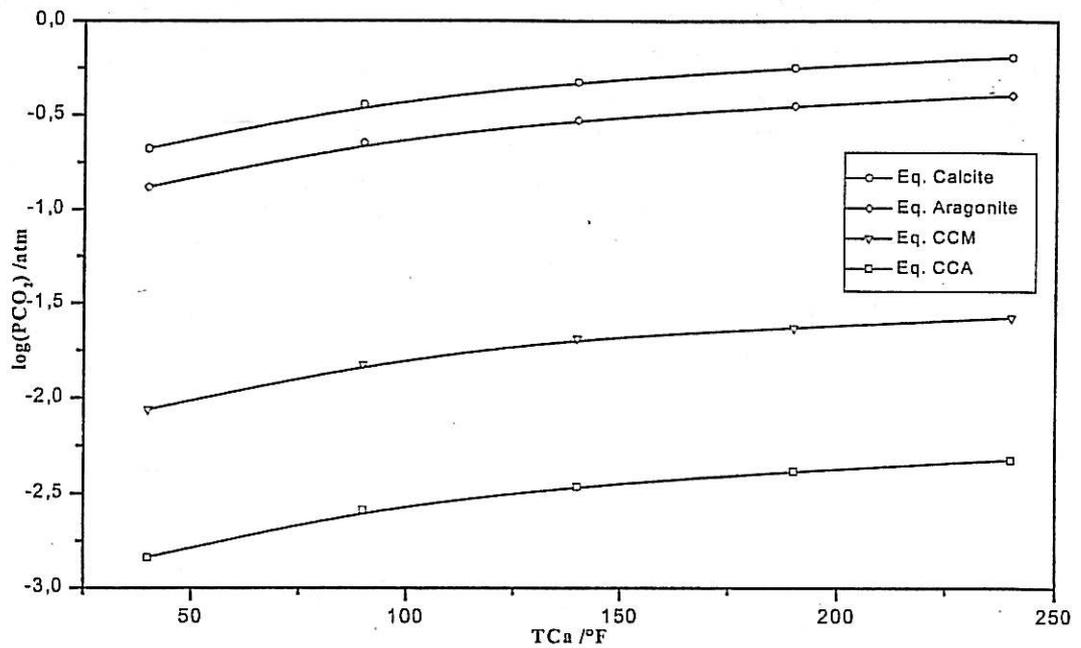


Figure III- 17 : Représentation des courbes d'équilibre calculées dans le cas où $Y \neq 0$ par rapport à différentes formes de carbonate de calcium

Les couples de variables $(P_{CO_2}, TCa)_{cal}$ sont reliés entre eux selon une loi logarithmique d'équation générale pour toute les variétés :

$$\log (P_{CO_2}) = A \log(TCa) + B$$

où A et B sont deux constantes dépendantes de la variété cristallographique (Tableau III- 6).

Ces courbes sont des courbes thermodynamiques puisqu'elles vérifient l'équation à l'équilibre $(CO_3^{2-})(Ca^{2+}) = \pi_i$. Cette nouvelle représentation va nous permettre dans la suite de comparer aisément l'expérience aux calculs thermodynamiques théoriques.

Tableau III- 6: Valeurs des constantes A et B en fonction des variétés de $CaCO_3$

Variété	A	B	R ²
Calcite	0.6240	-1.6715	0.9986
Aragonite	0.6242	-1.8741	0.9986
CCa Monohydrate	0.6341	-3.0692	0.9953
CCa Amorphe	0.6613	-3.8893	0.9979

III.2.2.4. Influence de la concentration totale en calcium

L'ion calcium est introduit sous forme de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à différentes concentrations dans des solutions calcocarboniques à 40°F en CaCO_3 tel que TCa-TAC passe de 0 à 200°F par pas de 50 °F (C1 à C5 tel que $\text{C2} = \text{C1} + 50^\circ\text{F CaCl}_2$, Tableau III- 7).

Le temps de germination baisse pour des concentrations croissantes en Ca^{2+} il passe de 13 min pour un $Y=0$ à 6 min pour un $Y = 200$ (Tableau III- 7). Cela se traduit par une baisse de pH au moment de la germination de plus que 0,5 unité entre ces deux dernières concentrations. L'étape de germination est donc plus courte et la précipitation commence avant que la phase de ²dégazage ne soit achevée.

Tableau III- 7 : Valeurs expérimentales et théoriques au moment de la rupture de l'état d'équilibre.

	T_g	pH_g exp.	pH_{eq} CCaA	PH_{eq} CCA t.c. PI	P_{CO_2} / atm Exp	$P_{\text{CO}_2\text{eq}}$ /atm CCaA	$P_{\text{CO}_2\text{eq}}$ /atm CCaA t.c. PI
C1	13	8.60	8.61	8.86	1.48	1.45	0.818
C2	11	8.43	8.33	8.53	2.09	2.6	1.66
C3	10	8.30	8.20	8.38	2.74	3.44	2.27
C4	7	8.15	8.11	8.29	3.78	4.14	2.77
C5	6	8.04	8.05	8.21	4.7	4.74	3.20

t.c.: tenant compte; PI: paire d'ions (CaCO_3°) ; exp: expérimentale; Eq. Equilibre; CCaA: carbonate de calcium amorphe

Sans tenir compte de la paire d'ions CaCO_3° en solution, les valeurs expérimentales de pH et P_{CO_2} coïncident, aux erreurs de mesure près, avec celles déterminées par le calcul (Tableau III- 7 - Figure III- 18), par rapport à la variété amorphe. Cette variété peut être considérée, dans ces conditions, comme la première phase solide du CaCO_3 qui apparaît en solution. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux utilisant [62,63], ou non [35], le dégazage comme technique expérimentale. Il a été montré que plus la précipitation est rapide plus il y aura de chance de dépasser la courbe d'équilibre de l'amorphe au moment de la germination.

² Un dégazage est dit complet, lorsque la P_{CO_2} dans la phase liquide soit égale à la P_{CO_2} dans le gaz de dégazage

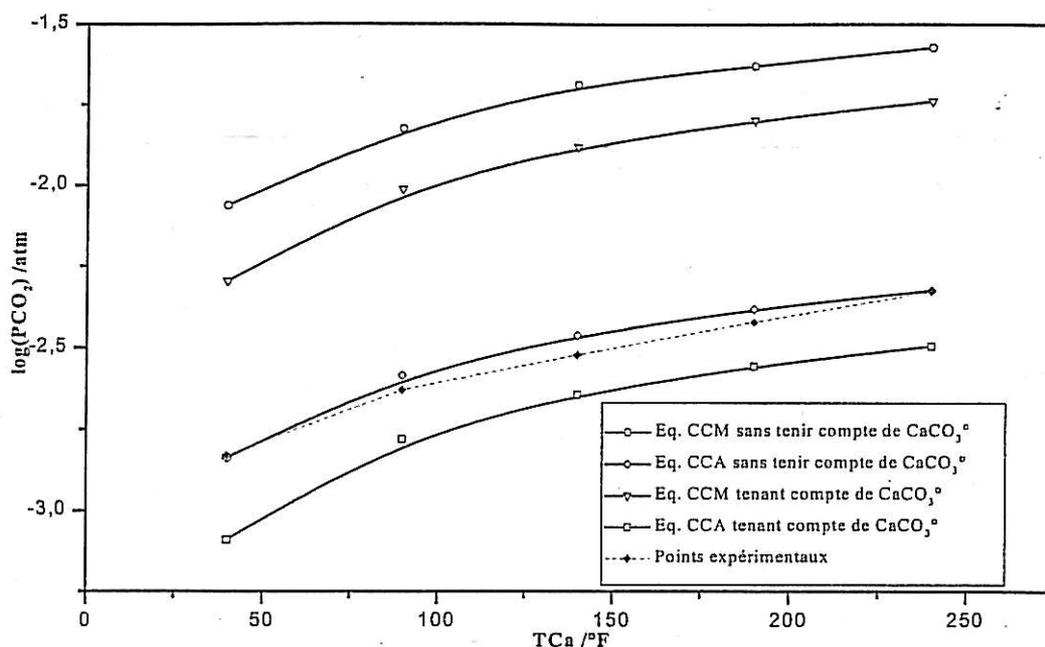


Figure III- 18 : Représentation des points de germination expérimentaux par rapport aux courbes d'équilibre de CaCO_3 amorphe et monhydraté.

Si nous tenons compte de la formation de paires d'ions CaCO_3° dans le calcul des équilibres thermodynamiques, la précipitation aura lieu avant que l'équilibre de l'amorphe soit atteint (Figure III- 18). Dans ces conditions opératoires de précipitation, la formation du complexe non chargé CaCO_3° reste une hypothèse difficile à prouver.

III.2.2.5. Influence de la concentration en magnésium

En présence de 100°F en Mg^{2+} , ajouté aux solutions de la série C (Tableau III- 6), les temps de germination sont plus élevés (Série M, Tableau III- 8) par rapport aux essais sans Mg^{2+} . Il passe de 13 à 26 min pour $Y=0$. Le temps de germination et le pH diminuent quand la concentration en ion calcium augmente.

Tableau III- 8 : Valeurs expérimentales et théoriques au moment de la rupture de l'état d'équilibre.

	T_g	$\text{pH}_{g \text{ exp.}}$	$\text{pH}_{\text{eq. CCaA}}$	$\text{pH}_{\text{eq CCA t.c. PI}}$	$P_{\text{CO}_2 \text{ Exp}}$	$P_{\text{CO}_2 \text{ eq CCaA}}$	$P_{\text{CO}_2 \text{ eq CCaA t.c. PI}}$
M1	26	8.66	8.81	9.08	1.19	0.846	0.452
M2	20	8.53	8.46	8.66	1.57	1.85	1.17
M3	14	8.40	8.29	8.48	2.09	2.68	1.75
M4	12	8.28	8.19	8.36	2.52	3.39	2.26
M5	10	8.23	8.10	8.28	2.99	4.02	2.71

A la différence du cas, en absence du magnésium, les points expérimentaux représentatifs de l'état de la solution au moment de la germination sont alignés dans le plan $\{P_{CO_2}, TCa\}$ (Figure III- 19), en présence de cet ion, selon l'équation :

$$\log(P_{CO_2}) = 0.002 TCa - 2.988 \quad R^2 = 0.99$$

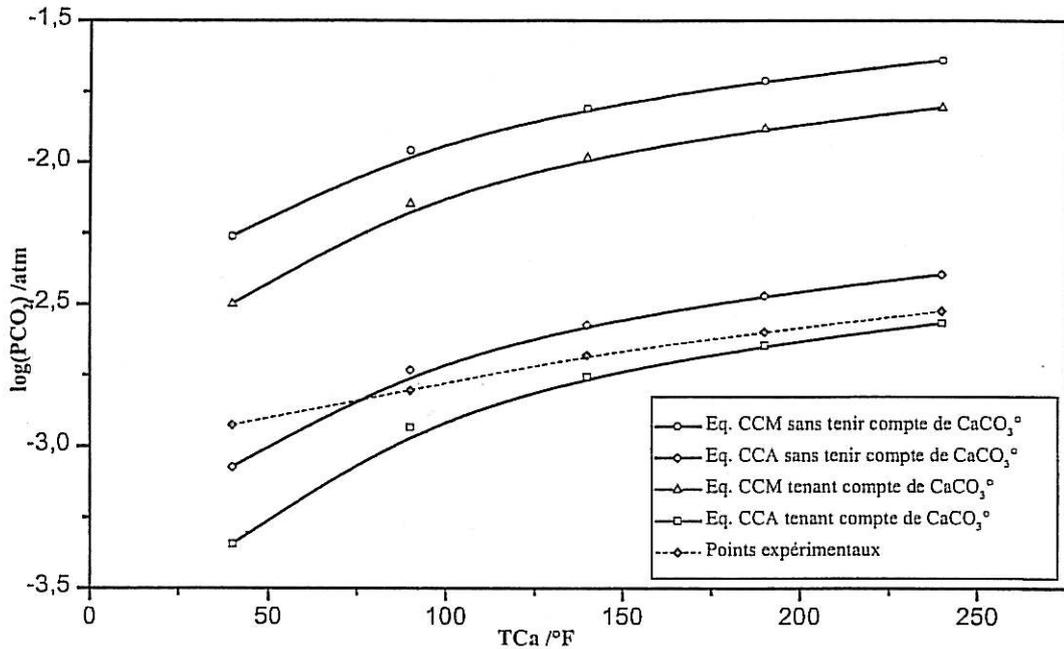


Figure III- 19: Influence de l'ion magnésium sur l'état thermodynamique de la solution au moment de la germination

Cette droite, qu'on peut appeler droite limite de précipitation DLP [62], n'est pas une limite de solubilité unique. Sinon, on devrait avoir, comme pour le cas sans magnésium, les points expérimentaux qui suivent une loi logarithmique.

Cette DLP est bien décalée par rapport aux points de germination obtenus sans magnésium, vers les faibles pressions de CO₂ (Figure III- 20). La présence du magnésium augmente, donc, l'étendue du domaine métastable.

La représentation graphique de l'état thermodynamique de différentes solutions au moment de la rupture de l'état métastable (Figure III- 19), permet de conclure qu'à faible concentration en calcium ($TCa < 75$ °F), l'équilibre par rapport à l'amorphe n'est pas atteint. La précipitation de CaCO₃ commence après avoir dépassé l'équilibre par rapport à CaCO₃ monohydraté. Cette variété sera donc considérée comme la première phase solide qui

apparaît. Vers des $TCa > 75^\circ F$ la précipitation aura lieu quand le produit de solubilité de l'amorphe, sans tenir compte de la formation de $CaCO_3^\circ$, est dépassé.

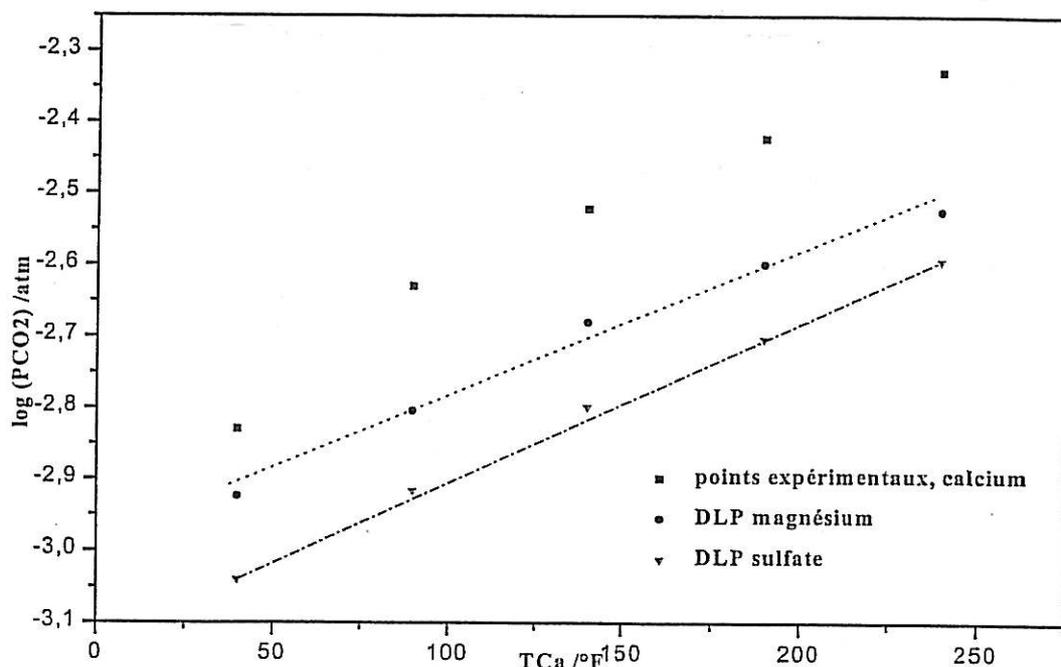


Figure III- 20 : Influence de la présence du magnésium et de sulfate sur la limite du domaine métastable

Pour les faibles, comme les fortes concentrations, un écart à l'équilibre par rapport à l'amorphe est observé, équilibre atteint en absence de magnésium pour toutes les concentrations en calcium. Cet écart peut être interprété de manières différentes:

- Aux faibles concentrations $TCa < 75^\circ F$, la formation de germes est détectée sans atteindre l'équilibre par rapport à l'amorphe. Ce phénomène a lieu à chaque fois que le temps de germination est long. Par dégazage, une solution à $15^\circ F$ en $CaCO_3$ précipite après un temps très long sans atteindre le produit de solubilité de la variété amorphe [52], il en est de même par la méthode du pH critique si la vitesse d'addition de soude est très faible [35]. Dans l'étude rapportée par ELFIL et ROQUES [55] sur la signification physique de la DLP, les auteurs montrent que la précipitation du carbonate de calcium aux faibles concentrations en calcium, où l'équilibre de l'amorphe n'est pas dépassé, est influencée par la paroi. Dans notre cas, nous attribuons le changement du comportement de la solution aux faibles concentrations, à l'effet de la force ionique, dont nous avons montré l'influence sur les courbes d'équilibre aux faibles concentrations (Figure III- 14).

- A fortes concentrations, l'écart à l'équilibre ne doit pas être dû à la force ionique qui perd son effet. Pour des concentrations importantes en calcium ($TCa > 140$ °F), la prise en compte de $CaCO_3^o$ dans la solution permet de corriger l'écart qui existe entre la courbe d'équilibre de l'amorphe et les résultats expérimentaux (Figure III- 19). Du point de vue thermodynamique, le processus de germination démarre, dans ces conditions, par la formation de $CaCO_3^o$ qui conduit à son tour à la formation des formes hydratées et anhydres. Or, dans le calcul thermodynamique des courbes d'équilibre, seule la valeur de la force ionique peut être prise en compte indépendamment de l'effet de l'ion. Alors que la nature de l'ion, comme c'est le cas pour le magnésium ou les tartrifuges, joue un rôle considérable. Il peut s'adsorber sur les premières associations de Ca-CO₃ les empêchant d'atteindre la taille critique de précipitation en changeant leur tension de surface (Eq- III-26). Une sursaturation plus importante sera donc nécessaire. Cela peut expliquer l'écart à l'équilibre par rapport à l'amorphe qui, par calcul et en tenant compte seulement de la valeur de la force ionique, ne peut pas être corrigé.

Cette DLP se révèle donc comme la superposition de plusieurs phénomènes (influence de la force ionique, effet d'adsorption des sels étrangers) dont la nature dépend de la dureté de l'eau.

III.2.2.6. Influence de la concentration en sulfates

A une concentration de 200°F ajoutée sous forme de Na_2SO_4 , les sulfates retardent la germination. Sur la Figure III- 21, nous avons représenté les points représentatifs de la précipitation au moment de la germination dans le plan $\{P_{CO_2}, TCa\}$. Comme en présence de magnésium, la P_{CO_2} suit une loi logarithmique avec le TCa d'équation:

$$\log(P_{CO_2}) = 0,0022TCa - 3,122 \quad R^2 = 0,99$$

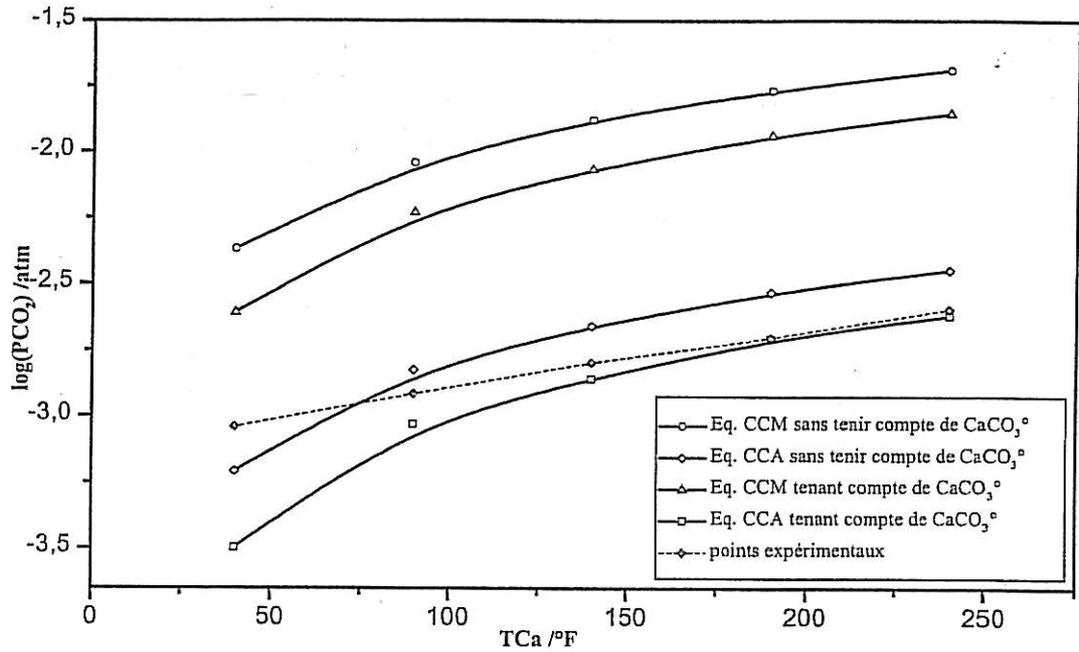


Figure III- 21: Influence des sulfates sur l'état de la solution au moment de la germination comparé au courbes d'équilibre de l'amorphe et du monohydrate tenant compte ou pas de $CaCO_3^\circ$

La précipitation commence après des temps de dégazage relativement longs, donc des P_{CO_2} plus faibles, par rapport aux essais avec magnésium (série S, Tableau III- 9). Ces ions conservent d'avantage l'état de métastabilité des solutions comme le montre la Figure III- 20.

Tableau III- 9 : Valeurs expérimentales et théoriques au moment de la rupture de l'état d'équilibre.

	Tg	pHg exp.	$pH_{eq.}$ CCaA	$pH_{eq.}$ CCaA t.c PI	P_{CO_2} Exp	P_{CO_2eq}/atm CCaA	P_{CO_2eq}/atm CCaA t.c. PI
S1	29	8.76	8.93	9.22	0.91	0.619	0.317
S2	23	8.63	8.54	8.74	1.21	1.49	0.931
S3	19	8.50	8.54	-	1.59	1.47	-
S4	16	8.40	8.24	8.42	2.14	2.49	1.96
S5	13	8.29	8.15	8.32	2.55	3.57	2.40

Comme pour le magnésium, une forte concentration en sulfates par rapport aux ions calcium ne permet pas au produit d'activité ionique ($PAI = (Ca^{2+})(CO_3^{2-})$) d'atteindre le produit de solubilité de l'amorphe et le carbonate de calcium monohydraté se forme en premier lieu. Vers les faibles valeurs de la dureté calcique, on se rapproche de la courbe d'équilibre du

monohydrate. Vers les fortes teneurs en calcium on se rapproche des courbes d'équilibre de l'amorphe en tenant compte de la formation en solution de CaCO_3° . Les interprétations faites dans le cas du magnésium restent valables pour ce cas.

III.2.2.7. Influence de la concentration en chlorure de sodium

Dans la limite de 1 g.L^{-1} , la présence de NaCl ne semble influencer ni le temps ni le pH de germination, alors qu'il influence le coefficient de sursaturation qui devient nettement inférieur à celui produit lors de l'essai sans NaCl (Tableau III- 9). Si la concentration en NaCl augmente, le produit d'activité ionique s'abaisse et se rapproche du produit de solubilité du monohydrate (Tableau III- 10). Ce résultat est en accord avec les expériences menées lors de la caractérisation des formes hydratées où la précipitation sous forme monohydrate n'a abouti qu'en présence de fortes concentrations en sels.

Les concentrations supérieures à 1 g.L^{-1} influencent d'une façon importante le temps de germination qui est multiplié par 3 pour une concentration de 10 g.L^{-1} de NaCl par rapport à l'essai témoin. La phase de dégazage est alors plus longue et la pression de CO_2 au moment de la précipitation est plus faible.

Tableau III- 10 : Valeurs expérimentales et théoriques au moment de la rupture de l'état d'équilibre d'une solution 40°F en CaCO_3 ($Y=0$) additionnée de différentes concentrations en NaCl

	T_g	$pH_{g \text{ exp.}}$	$pH_{eq.}$ CCaA	P_{CO_2} <i>Exp</i>	$P_{\text{CO}_2 \text{ eq}}$ CCaA	β_{exp}	β_{eq} CCaA
0g/L NaCl (C1)	13	8.60	8.61	1.48	1.45	141	145
1g/L NaCl	13	8.61	8.74	1.37	1.02	112,29	153
3g/L NaCl	20	8.66	8.90	1.16	0.67	94,44	169
5g/L NaCl	24	8.69	9.01	1.04	0.51	84,07	183
7g/L NaCl	27	8.71	9.08	0.97	0.42	76,66	197
10g/L NaCl	36	8.74	9.17	0.87	0.33	70	216

De nouveau, pour un $\text{TCa-TAC} = 0$ où la force ionique influence les courbes d'équilibre, l'ajout d'un sel dans la solution ne permet pas à cette dernière d'atteindre le produit de solubilité de l'amorphe. Cet effet est attribué à la force ionique seule puisque les ions Na^+ et

Cl^- sont considérés comme inactifs vis-à-vis du processus de germination. Le carbonate de calcium analysé en fin de précipitation ne présente aucune trace de ces ions.

III.2.2.8. Influence des inhibiteurs d'entartrage

En absence de sels, série d'expériences C, l'équilibre par rapport à l'amorphe est dépassé pour déclencher la précipitation. A $T_{\text{Ca}} > 75^\circ\text{F}$, en présence du magnésium ou de sulfates, un écart par rapport à cet équilibre est observé. Cet écart peut être attribué soit à la formation de CaCO_3° soit à l'effet de l'ion qui peut s'adsorber sur les germes formés.

Pour pouvoir mettre en évidence uniquement l'effet de la nature de l'ion sur l'état métastable et dans le but d'exclure l'effet de la force ionique nous avons repris et exploité les résultats d'une étude antérieure portant sur l'effet des inhibiteurs sur la précipitation [64].

Ces espèces ont la propriété de s'adsorber sur les germes et de modifier leur croissance et leur morphologie.

Les inhibiteurs étudiés sont :

-**STPP** : TriPolyPhosphate de Sodium, minéral de formule chimique $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, il est commercialisé sous forme de poudre.

-**RPI2000** (nom commercial): Polyacrylate sodique de densité $1,155 \text{ g.cm}^{-3}$, la phase active représente 30% de la masse totale.

-**POA** : Sel sodique à base de molécules organiques commercialisé sous forme de solution dont la phase active représente 19% de la masse totale. Cette solution a un pH de 1,5 et une densité de $1,16 \text{ g.cm}^{-3}$.

Ces inhibiteurs sont ajoutés à une solution à 35°F en CaCO_3 . Les concentrations ajoutées sont très faibles ($< 10 \text{ mg.L}^{-1}$). Il est possible de négliger ces concentrations dans les calculs de la force ionique. Dans ce cas l'influence directe de la nature de l'ion sur l'état métastable peut être étudiée.

Dans le Tableau III- 11 nous présentons, sur les deux premières lignes, les valeurs du pH, P_{CO_2} et β observées quand l'équilibre de l'amorphe (CCaA) est atteint, en tenant compte, ou pas, de la paire d'ions (PI) $CaCO_3^{\circ}$ dans le calcul.

Il est bien clair que la présence d'un inhibiteur, même en faible quantité, fait déplacer la P_{CO_2} , initialement au niveau de l'équilibre de l'amorphe, vers les basses valeurs. Dans le cas extrême, il est possible de dégazer complètement la solution sans déclencher la précipitation.

Les coefficients de sursaturation β atteints dans la solution dépassent largement les valeurs à l'équilibre CCaA où $\beta = 150$. La sursaturation atteint une valeur $\beta = 900$ pour 1 mg.L^{-1} en STPP, 530 pour 6 mg.L^{-1} d'RPI2000 et 376 à 10 mg.L^{-1} de POA. En introduisant dans le calcul la possibilité de formation de paire d'ion $CaCO_3^{\circ}$ en solution, cet écart par rapport à l'équilibre de CCaA ne peut pas être corrigé et la sursaturation trouvée ($\beta = 297$) reste toujours inférieure aux valeurs expérimentales.

Ces molécules, qui ont un effet nettement supérieur à celui des ions sulfates et magnésium, vont s'adsorber sur les premières associations de Ca^{2+} et CO_3^{2-} les empêchant d'atteindre une taille critique, et par conséquent, une forte sursaturation est nécessaire pour former des amas conduisant à des germes stables.

Ces expériences montrent que, comme la force ionique, la nature de l'ion a également une influence sur la limite supérieure de l'état métastable. L'introduction de la force ionique et de la paire d'ions, dans le calcul des équilibres thermodynamiques, n'a pas pu corriger l'écart à l'équilibre. Nous attribuons donc cet écart à l'effet de la tension de surface, modifiée par l'adsorption des ions étrangers, et non à la formation de paires d'ions $CaCO_3^{\circ}$ que nous excluons du processus de germination.

Tableau III- 11- Variation de T_G , pH_G , $p_{CO_2 G}$, β_G , et les constantes cinétiques en fonction de la quantité et du type des inhibiteurs ; $p_{CO_2 gaz} = 2.10^{-5}$ atm.

			pH_{eq}	$P_{CO_2 eq}$	β_{eq}
<i>Eq. CcAa</i>			8,72	$2,4610^{-4}$	150
<i>Eq. CcAa tenant compte de PI</i>			9,02	$1,2410^{-4}$	297
	CC Mg L^{-1}	T_G	pH_G	$p_{CO_2 G}$	β_{exp}
Sans Inhibiteurs	0	14	8,80	$6,3510^{-3}$	160
STTP	0.15	23	9,16	$2,97.10^{-4}$	336
	0.5	72	9,47	$1,23.10^{-4}$	574
	1	135	9,81	$0,4.10^{-4}$	903
RPI 2000	2	23	9,12	$3,31.10^{-4}$	312
	4	40	9,27	$2,19.10^{-4}$	411
	6	50	9,42	$1,42.10^{-4}$	530
POA	3	24	9,06	$3,88.10^{-4}$	278
	6	30	9,18	$2,81.10^{-4}$	349
	10	40	9,22	$2,52.10^{-4}$	376

III.2.2.9. Identification des précurseurs par analyse Raman *in situ*

Notre étude sur les conditions de précipitation de $CaCO_3$, dans les paragraphes précédentes, a montré que la précipitation n'a lieu que lorsqu'on dépasse le produit de solubilité de l'une des formes hydratées. La précipitation par association de paires d'ions $CaCO_3^0$ comme le suggère GACHE ne semble pas possible au moyen de la technique utilisée pour notre étude.

Nous avons, donc, intérêt à identifier la forme hydratée qui se forme et qui sert d'intermédiaire au cours du processus de précipitation au moyen d'une technique analytique afin de confirmer les prévisions thermodynamiques. A cet égard, nous avons associé à l'étude thermodynamique une analyse *in situ* par spectroscopie Raman au moment de la rupture de l'état métastable.

Les premiers germes du carbonate de calcium, qui apparaissent sous forme d'amas piégés par la paroi de la cellule au contact de la solution peuvent être visualisés et repérés à l'aide d'un microscope optique. Les spectres Raman obtenus en suivant la croissance d'un amas de $CaCO_3$ sont représentés sur la Figure III-22 (spectres 1 à 4).

Par analogie, nous avons également représenté la croissance d'un cristal de calcite au sein d'un gel formé par addition en proportion stœchiométrique à une solution de $CaCl_2$ une solution de Na_2CO_3 à 0.1M (spectres 5 à 8). Ces spectres sont limités à la raie la plus intense de l'ion

carbonate (ν_1 de CO_3^{2-}). L'association Ca- CO_3 n'est pas accessible dans le gel où l'amas qui ne présente en milieu aqueux que la raie du carbonate libre en solution à 1065 cm^{-1} qu'on peut aisément caractériser dans une solution 1 mol.L^{-1} de Na_2CO_3 . Il faut noter ici que les solutions utilisées n'ont pas de spectre discernable dans les conditions d'éclairage utilisées. Ainsi au pH de précipitation (pH = 8,6) la concentration en ions CO_3^{2-} reste très faible ($[\text{CO}_3^{2-}] = 2,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

La visualisation de ce pic à 1065 cm^{-1} suppose donc un état plus concentré dans l'amas que les ions libres en solution, mais la valeur de la vibration montre que cet ion carbonate n'a pas créé de liaisons fortes avec le calcium. Par contre la transition de cet état (plus ou moins hydraté et ordonné) vers la structure calcite avec sa raie à 1085 cm^{-1} est clairement établie dans les deux cas. Une fois le cristal formé, le spectre Raman complet présente alors toutes les raies de cette variété cristalline.

Une fois la sursaturation atteinte, la formation d'amas de carbonate de calcium qui ne présentent pas d'ordre défini est observée à la paroi. Ces colloïdes vont évoluer pour donner directement la calcite ou la vaterite comme le montre la succession de spectres de la Figure III-22. Etant donné la température de travail assez élevée (30°C), la variété amorphe est très instable et elle n'a pas pu être détectée contrairement à ce que prévoit la thermodynamique.

En associant l'analyse Raman à l'étude thermodynamique, nous pouvons imaginer qu'avant d'avoir précipité la première phase hydratée solide, le précurseur est un amas de CaCO_3 fortement hydraté et désordonné formé des ions hydratés Ca^{2+} et CO_3^{2-} . La déshydratation de ces amas conduit aux formes hydratées qui, à leur tour, donnent les formes anhydres habituellement rencontrées.

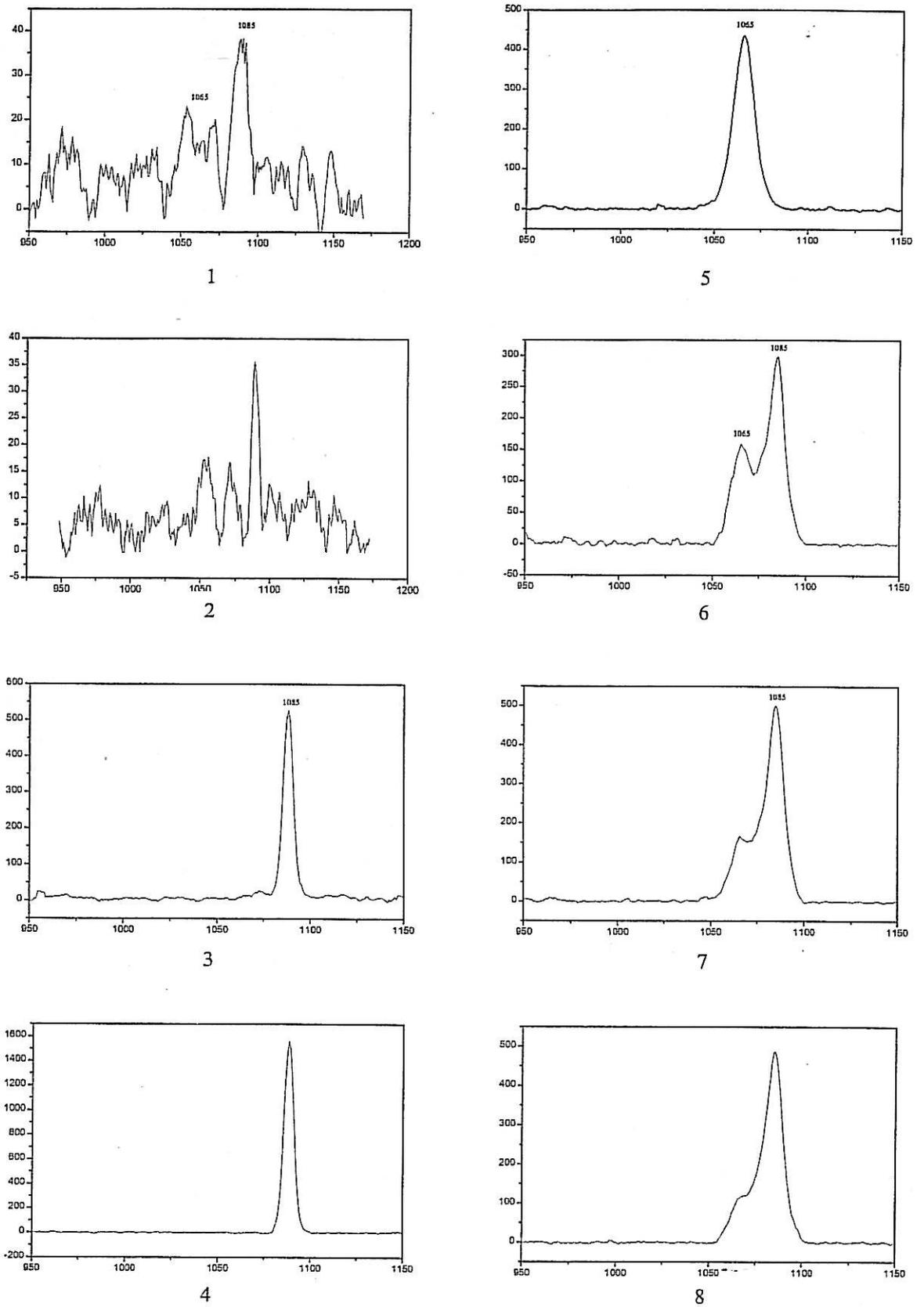


Figure III- 22 : 1-4, spectres Raman des amas en état de croissance formés suite à la sursaturation par dégazage ; 5-8, spectres Raman dans une solution sursaturée de CaCO_3

III.2.2.10. Caractérisation des formes anhydres de CaCO_3

L'analyse des variétés du carbonate de calcium par microscopie électronique à balayage nous a permis d'avoir une relation entre la nature de la forme hydratée transitoire déterminée lors de l'étude thermodynamique et celle des variétés anhydres obtenues en solution ou sur la paroi métallique en chrome lors de l'étude Raman *in situ*.

- En fonction de la dureté permanente, dans l'hypothèse de la formation en premier lieu du carbonate de calcium amorphe comme première phase solide la vaterite est presque la seule forme précipitée en solution (récupérée par filtration) (Photo 1 - PI) alors qu'on détecte la formation de la calcite sur la paroi métallique (Photo 2 - PI).
- A $T_{\text{Ca}} < 75$ °F, dans l'hypothèse de la formation en premier lieu de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la présence du magnésium, des sulfates ou de NaCl, favorise la formation de l'aragonite secondaire provenant de la transformation de la vaterite (Photo 3 et 4 – PI et Photo 1 - PII).
- Aux fortes concentrations en calcium, dans l'hypothèse de l'amorphe première phase solide, la présence de l'ion Mg^{2+} favorise la cristallisation de la calcite tronquée à cinq faces sur la paroi (Photo 2 - PII) et transforme la vaterite en aragonite secondaire en solution. L'analyse élémentaire de cette calcite montre la présence du magnésium. La présence des sulfates oriente vers la calcite sulfaté et la vaterite en solution et sur la paroi.

Une étude plus détaillée sur l'influence des sels sur la précipitation du carbonate de calcium par MEB et spectroscopie Raman fera l'objet du chapitre V.

III.3. SYNTHÈSE

La limite de stabilité d'une solution sursaturée de carbonate de calcium est tributaire de plusieurs paramètres. Nous avons étudié l'influence de la composition de la solution sur la limite de cette stabilité.

L'effet des sels, sur la cinétique de formation des germes, se traduit par une augmentation du temps de germination à chaque fois que la force ionique augmente. Pour une même force ionique, la cinétique de germination dépend de la nature des ions présents dans la solution.

Pour chaque solution, et en fonction de la quantité et de la nature des sels présents, la précipitation n'aura lieu que lorsqu'un certain coefficient de sursaturation sera dépassé.

Les sels présents modifient la force ionique de la solution et par conséquent les coefficients d'activité ionique f_i . Le coefficient de sursaturation est très dépendant de ces derniers (Eq. III-38). A forte concentration en sels étrangers, le nombre de mole de CO_3^{2-} nécessaire pour la germination devient plus important pour les mêmes valeurs de TCa et TAC (Tableau III- 12) malgré un coefficient de sursaturation moins important.

Tableau III- 12 : Influence de la nature du sel sur la sursaturation

Force ionique I	Coef. de sursaturation β	$[\text{CO}_3^{2-}] / ^\circ\text{F}$	Sels ajoutés
0.012	141	2.43	-
0.042	111	3.33	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0.13	76	4.83	NaCl

La précipitation n'aura donc lieu que lorsqu'une concentration de CO_3^{2-} , nécessaire pour former des germes stables, sera atteinte. La formation des germes s'effectue à la suite d'une association de Ca^{2+} et de CO_3^{2-} sous forme d'amas fortement hydratés. Une fois atteint la taille critique, le germe de CaCO_3 va être nourri par les ions Ca^{2+} , CO_3^{2-} et surtout HCO_3^- de la solution sursaturée.

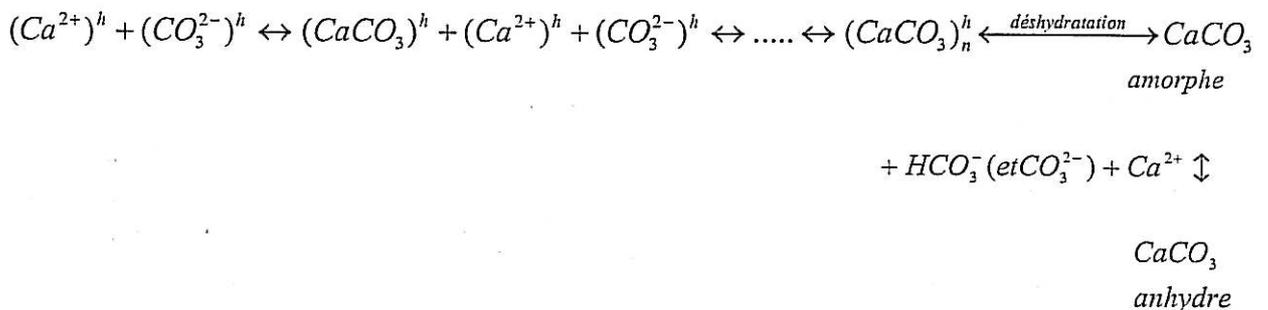
Il est à noter, également, que :

- si la force ionique due aux compagnons de cristallisation influence les courbes d'équilibre, c'est à dire pour les faibles concentrations en calcium (Figure III- 14), la précipitation aura lieu après un temps de dégazage long et la première phase solide est le carbonate de calcium monohydraté conduisant dans la plupart des cas à l'aragonite secondaire.
- si la force ionique n'influence pas trop les courbes d'équilibres, c'est à dire pour les fortes concentrations en calcium (Figure III- 15), la germination commence à des

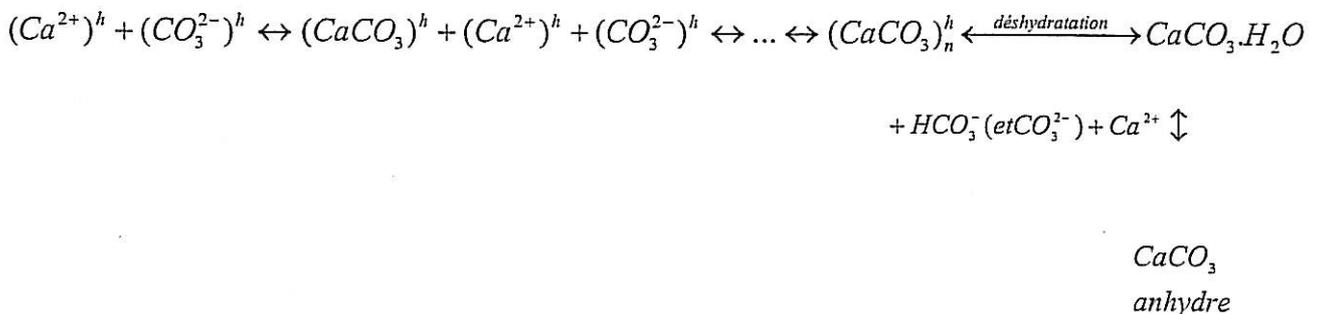
temps relativement courts et la première phase solide est le carbonate de calcium amorphe. On observe les mêmes effets si l'ion introduit n'influence pas la force ionique, ce qui est le cas des inhibiteurs, mais avec des temps trop longs. La nature de la première phase solide hydratée qui apparaît est donc fonction de la nature de l'espèce introduite et de son influence ou pas sur les courbes d'équilibre de ces variétés. La phase finale, c'est à dire une forme anhydre, est fonction de la nature des sels présents en solution et de la nature de la germination, homogène ou hétérogène (en solution ou sur paroi).

A la lumière de l'étude thermodynamique et des analyses MEB et Raman nous proposons les chemins les plus probables conduisant à la précipitation des formes les plus stables du CaCO_3 par dégazage :

- dans le premier cas où la force ionique n'a pas d'influence sur l'équilibre calcocarbonique :



- dans le deuxième cas où l'équilibre calcocarbonique est influencé par la force ionique :



où l'exposants h désigne une espèce hydratée.

Les prévisions thermodynamiques associées aux analyses par microscopie électronique à balayage et spectroscopie Raman montrent qu'il y a une relation entre la nature de la première

phase solide formée, carbonate de calcium hydraté, et la variété finale de CaCO_3 anhydre (Tableau III- 13).

Tableau III- 13 : Relation entre formes hydratées et anhydres lors de la précipitation

Solution	Données thermodynamique	Données des analyses MEB et Raman	
	1 ^{ère} phase solide	Variété de CaCO_3 sur paroi	Variété de CaCO_3 en solution
A : CaCO_3 ou $\text{CaCO}_3 + \text{CaCl}_2$	amorphe	Calcite	Vatérite ou vatérite + traces de calcite vers les fortes teneurs en calcium
A + MgCl_2	amorphe	Calcite magnésienne	Aragonite secondaire
	monohydrate	Aragonite secondaire	Aragonite secondaire
A + CaSO_4	Amorphe	Calcite 'sulfaté' + vatérite	Vatérite + calcite
	monohydrate	Aragonite secondaire + vatérite 'sulfaté'	Aragonite secondaire + vatérite
A + NaCl.	monohydrate	-	Aragonite secondaire
A + inhibiteur	amorphe	Vatérite ronde	Vatérite ronde

PLANCHE I

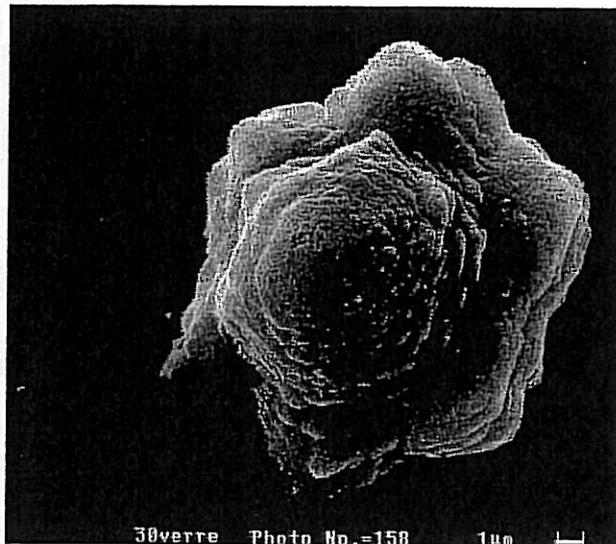
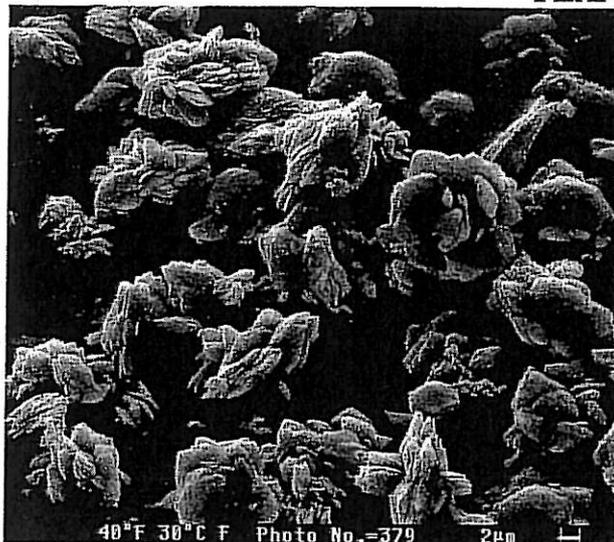


Photo 1 : Vaterite en fleur précipité en solution

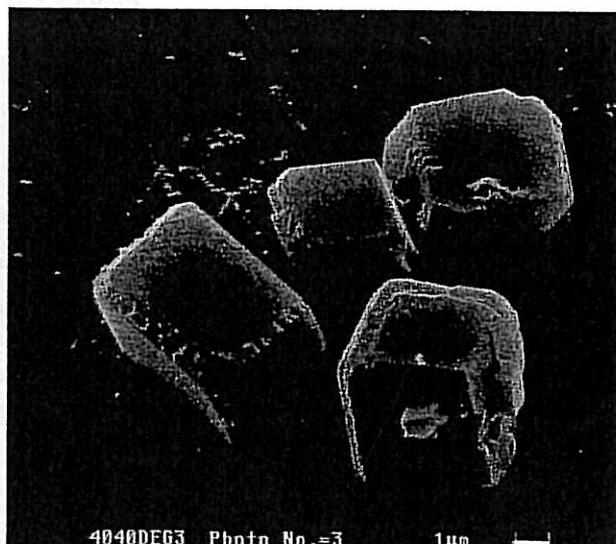
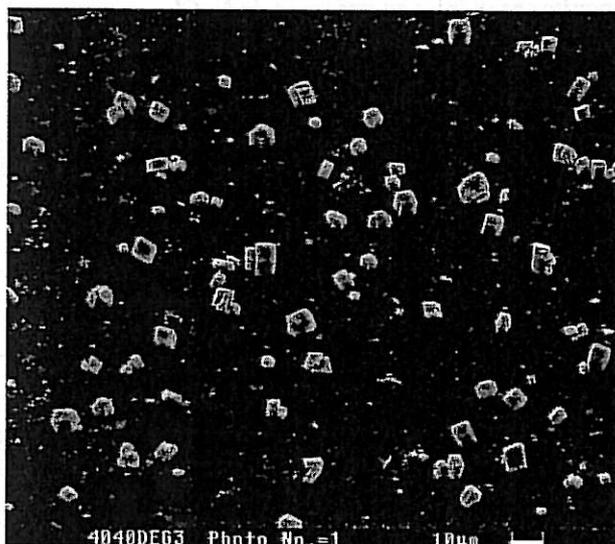


Photo 2 : Calcite précipité sur la paroi en chrome

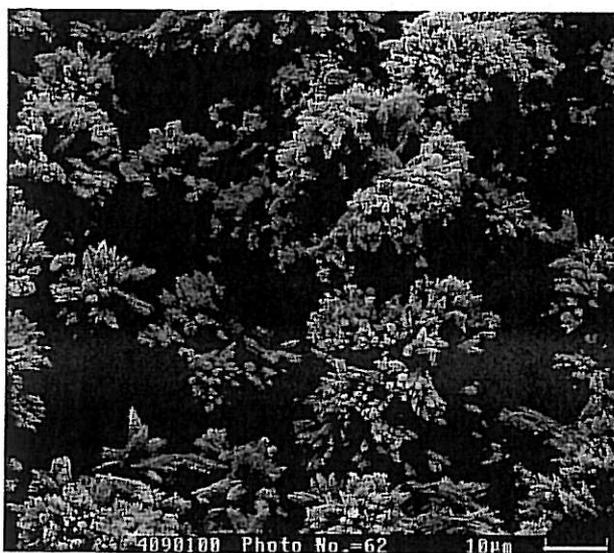


Photo3 : Aragonite secondaire précipité dans la solution en présence de magnésium



photo4: Aragonite secondaire et vaterite précipités dans la solution en présence de SO_4^{2-}

PLANCHE II

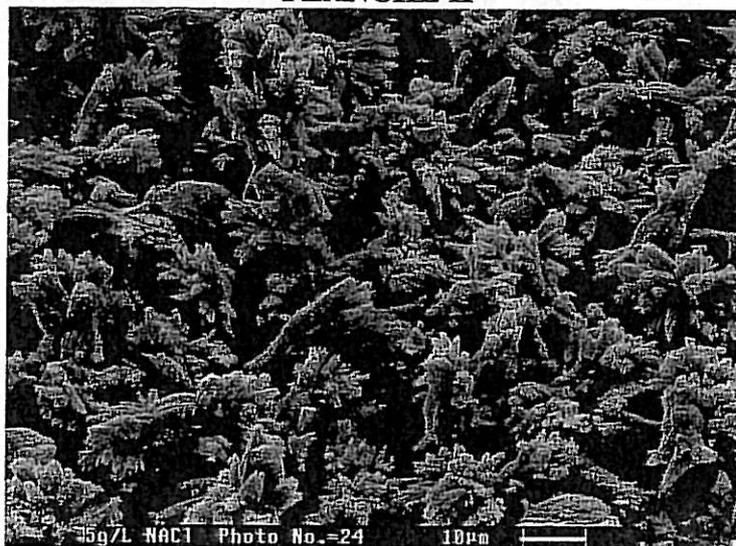


Photo 1 : Aragonite secondaire en présence de NaCl

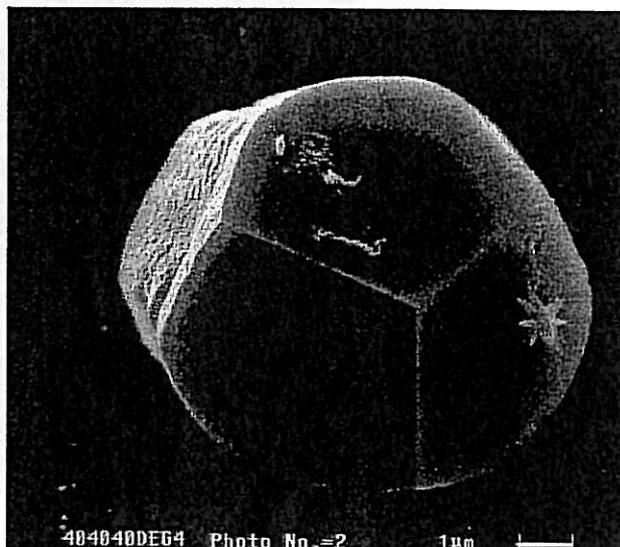
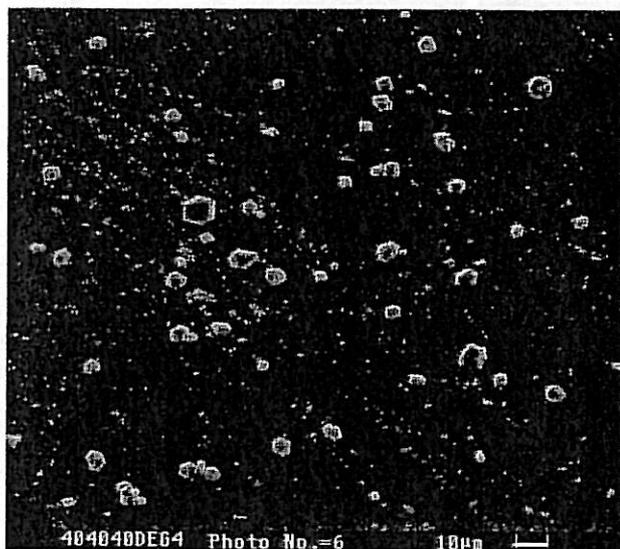


Photo 2: Calcite magnésienne précipité sur paroi en chrome



Photo 3: Calcite et vaterite et aragonite précipité en solution sulfatée.

Bibliographie

- [1] GIROU A., *Etude de la cinétique de précipitation des carbonates de calcium en phase aqueuse*. Thèse de Troisième cycle, n°1015, Toulouse. 1970.
- [2] REDDY M. M. & NANCOLLAS G. H. *The crystallization of calcium carbonate. I. Isotopic exchange and kinetics*. J. Colloid Interface Sci. 36, 166-172. 1971
- [3] HORT C., MARTIN-DOMINGUEZ A., RABUT C., ROQUES H. *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 2^{ème} partie: Les cinétiques de croissance cristalline*. Tribune de l'eau. vol.48. N°573. p. 31-46, 1995.
- [4] MULLIN J.W., *Crystallization*. 3 Ed. Butter Warth - Hanemann, Londres, 1993.
- [5] KELVIN W., Proc. Roy. Soc. Edinbourg, 7, 60, 1870.
- [6] VOLMER M, WEBER A., Z. Phys. Chem., 119,277, 1926.
- [7] GIBBS J. W., *Collected works, vol. I, Thermodynamics*, Yale University Press, New Haven. 1948.
- [8] FARKAS L., Z. Phys. Chem., 125, 236, 1927.
- [9] BEKER R., Döring W., Ann. Phys., 24, 719. 1935.
- [10] ZELDOVITCH J. B., J. Exp. Theor. Phys., 12, 525, 1943.
- [11] ROQUES H., *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux*. Technique et Documentation, Paris, 1990.
- [12] HIDALGO A. & CLYDEORR J. R., I.E.C. Fundamentals, 7, 80, 1968.
- [13] LEGRAND L., POIRIER G. & LEROY P., *Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles*. Eyrolles, Paris, 1981.
- [14] ROQUES H., *Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes gaz carboniques-eau-carbonate de calcium*. Th. Doct. d'Etat, Toulouse, 1964.
- [15] DEDEK J., *Le carbonate de chaux*. Librairie universitaire Louvain, 1966.
- [16] ABU-SHARAR T. M., *Solubility of calcium carbonate in the aquatic system of King Total reservoir (Jordan)*. Pédologie, XL-2, 169-177, 1990.
- [17] AMRHEIN C., ZAHOW M. F., SUAREZ D. L., *Calcite supersaturation in soil suspensions*, Soil. Sci, 156, 163-170. 1993.

- [18] BRECEVIC L. & NIELSEN A. E. *Solubility of amorphous calcium carbonate*. J. Crystal Growth, 98, 504-510. 1989.
- [19] Pauly H. «*ikaït*», a new mineral form Greenland, Artic, 16, 263-264, 1993
- [20] MACKENZIE J. E. *Calcium carbonate hexahydrate*. J. Chem. Soc., 123, 2409-2417. 1923.
- [21] JOHNSTON J., MERWUI H. E., WILLIAMSON D., *The several forms of calcium carbonate*. Am. J. Sci., 4, XLI, 473-512. 1916.
- [22] BROOKS R., CLARK L. M., THURSTON E. F. *Calcium carbonate and its hydrates*. Philo Trans. R. Soc. Lond. Ser. A : Math. Phys. Sci., 243, 145-167. 1950.
- [23] DIKENS B. and BROWN W. E. *The cristal structure of calcium carbonate hexahydrate at ~-120°*. Inorg. Chem. Vol 9 N° 3. 480 – 485. 1970.
- [24] SLACK J. G. *Calcium carbonate hexahydrate : its proprieties and formation in lime-soda softening*. Water Res., 14, 799-804. 1980.
- [25] SUESS E., BALZER W., HESSE K. F., MULLER P. J. UNGERER C. A., WEFER G. *Calcium hexahydrate from organic-rich sediments of the antarctic shelf: precursors of glendonites*. Science, 216, 1158-1131. 1982.
- [26] CLARKSON J. R., PRICE T. J., ADAMS C. J. *Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88, 243-249. 1992.
- [27] BISCHOFF J. L., FITZPATRICK J. A., ROSENBAUER R. J., *The solubility and stabilisation of ikaït from 0 to 25 °C : Environnemental and paleoclimatic implications for thinolite tufa*. J. Geol., 101, 21-33. 1993.
- [28] BRECEVIC L. & NIELSEN A. E. *Solubility of calcium carbonate hexahydrate ; Acta Chemica Scandinavica*, 47, 668-673. 1993
- [29] KRAUSS F. and SCHRIEVER W. *Die Hydrate des calciumcarbonats*. Z. Anorg. Allgem. Chem., 188, 259-273. 1930.
- [30] KAMYA K., SAKKA S., and TERADA K. *Aragonate formation through precipitation of calcium carbonate monohydrate*. Mat. Res. Bull. 12, 1095-1102. 1977.
- [31] KRALJ D. & BRECEVIC L. *Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate*. Colloids Surf. A., 96, 287-293, 1995.
- [32] BARON and PESNEAU M. *Sur l'existence et un mode de préparation du monohydrate de carbonte de calcium*. Compt. Rend. 243, 1217-1219. 1956.

- [33] HULL H. and TURNBULL. A. G. *A thermodynamical study of monohydrocalcite*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 685-694. 1973.
- [34] TAYLOR G. F. *The occurrence of monohydrocalcite in two small lakes in the south-east of south Australia*. Am. Mineral. 60, 690-697. 1975.
- [35] GACHE N., 1998. *Rôle des formes hydratées du carbonate de calcium dans la rupture de l'état métastable des solutions sursaturées*. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II.
- [36] EFFENBERG H., Kristallstruktur und Infrarot-Absorptionspektrum von synthetischem Monohydrocalcit, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Monatsh. Chem., vol 112, 899-909, 1981.
- [37] DEPUIS T., DUCLOUX J., BUTEL P., NAHON D., *Etude par spectroscopie infrarouge d'un encroustement calcaire sous galet. Mise en évidence et modélisation expérimentale d'une suite minérale évolutive à partir du carbonate de calcium amorphe*. Clay Miner., 19; 605-614. 1984.
- [38] OGINO T., SUZUKI T. and SAWADA K. *The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water*. Geochem. Cosmochim. Acta, 51, 2757-2767. 1987.
- [39] GABRIELLI C., JAOUHARI R., JOIRET S. & MAURIN G. *In situ Raman spectroscopy applied to electrochemical scaling. Determination of the structure of vaterite*. J. of Raman Spectroscopy. 31, 1-4, 2000.
- [40] BISCHOFF W. D., SHARMA S. K. and MAKENZIE F. T. *Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites : a Raman spectral study*. American Mineralogist, Vol 70, 581-589, 1985.
- [41] SIMPSON L. J. 1998. *Electrochemically generated CaCO_3 deposits on iron studied with FTIR and Raman spectroscopy*. Electrochemica Acta, vol 43, Nos 16-17, 2543-2547.
- [42] KRALJ D. & BRECEVIC L., *Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate*. Colloids Surf. A., 96, 287-293, 1995.
- [43] JONES G. C., JACKSON B., *Infrared transmission spectra of carbonate minerals*, Chapman&Hall eds, London, 1993.
- [44] FATELEY W.G, DOLLISH F.R., McDEVITT N.T., FREEMAN F.B., , *Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations: the correlation method*, J. Wiley eds, New York, 1974
- [45] CARIATI F., MASSERANO F., MARTINI M., SPINOLO G., *Raman studies of $\text{NiX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* , J. Raman Spectroscopy, vol.20, 773-777, 1989
- [46] PRACT G., NAGEL R., SUCHANEK E., LANGE N., LUTZ H. D., MANEVA M., , *IR-und Raman-spektren der isotypen iodhydrate $M(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}$); Kristallstruktur von $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* , Z. anorg. allg. Chem., vol 624, 1355-1362, 1998

- [47] JONES G. C., JACKSON B., Infrared transmission spectra of carbonate minerals, Chapman&Hall eds, London, 1993.
- [48] TARITS C., *Etude des variations de composition isotopique du carbone et de l'oxygène dans le domaine de la préparation homogène du carbonate de calcium*. Thèse de Doctorat, Paris VI, 1990.
- [49] HORT C., MARTIN-DOMINGUEZ A., RABUT C., ROQUES H. *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 2^{ème} partie: Les cinétiques de croissance cristalline*. Tribune de l'eau. vol.48. N°573. p. 31-46, 1995.
- [50] COUFFIN N., DEDIEU L., MARTIN-DOMINGUEZ A. et ROQUES H. *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 3^{ème} partie: Evaluation du risque d'entartrage par la méthode de pH critique*. Tribune de l'eau. vol. 48. N°577. p. 3-12, 1995.
- [51] MARTIN-DOMINGUEZ A. *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage: influence de la matière humique dans l'inhibition de la croissance cristalline du carbonate de calcium*. Th. Doct., INSA Toulouse. 1994.
- [52] ELFIL H. *Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud de la Tunisie: Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage*. Th. Doct. N° 507. INSA Toulouse, 1999.
- [53] GACHE N. & GAL J. Y., *Mécanismes de formation du tartre: sur l'existence du complexe non chargé CaCO_3°* . Tribune de l'eau 596/6, 1998.
- [54] DAVIES L. W. 1962. *Ion association*. Ed. Butterworths, London.
- [55] ELFIL H. & ROQUES H. *Contribution à l'étude des mécanismes de l'entartrage. 10^{ème} partie : Etude de la signification physique de la Droite Limite de Précipitation*. Tribune de l'Eau, 599/3, 29-57, 1999.
- [56] PLUMMER L. N. et BUSENBERG E., *The solubility of calcite aragonate and vaterite in solutions between 0 and 90 °C and an evaluation of the aqueous model for the system $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$* . Géochim. Cosmochimica Acta 46, 1011-1040, 1982.
- [57] ROQUES H., *Sur une nouvelle méthode graphique d'étude des eaux naturelles*. Annales des spéléologie, 27, 1, 79-92, 1972.
- [58] JOHN R. C., TIMOTHY J. P. & CHRISTOPHER J. A. *Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88(2), 243-249. 1992.

[59] REARDON E. J. & LANGMUIR D., *Thermodynamic properties of the ion pairs $MgCO_3^\circ$ and $CaCO_3^\circ$ from 10 to 50°C*. American J. of Sci. Vol 274 599-612, 1974.

[60] GREENWALD I., *The dissociation of calcium and magnesium carbonates and bicarbonates*. J. Biol. Chem., 141, 789-794, 1941.

[61] DEDIEU L., HORT C., MARTIN-DOMINGUEZ A., ROLA M. et ROQUES H., *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1^{ère} partie : Généralités et méthodes d'étude LCGE*. Tribune de l'eau, 48 (N°571), 3-19, 1994.

[62] ELFIL H., MARTIN-DOMINGUEZ A. et ROQUES H. 1998. *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 9^{ème} Partie: Etude des conditions de germination à 30 °C de température*. Tribune de l'eau. vol. 51. N°594. p. 37-62.

[63] HORT C., MARTIN-DOMINGUEZ A., ROLA M. & ROQUES H., *Contribution à l'étude des mécanismes de l'entartrage. 4^{ème} partie : Etude de l'étape de germination*. Tribune de l'Eau, 6/95, 3-27, 1995.

[64] TLILI M. M., ELFIL H., BEN AMOR M., *L'inhibition chimique de l'entartrage : détermination de la concentration efficace d'inhibiteurs par les techniques LCGE et CEG*. Cahiers de l'Ass. Sci. Europ. pour l'Eau et la Santé 6, 2001.

CHAPITRE IV

**ETUDE CINETIQUE DE LA
GERMINATION/CROISSANCE DU
CARBONATE DE CALCIUM**

I. INTRODUCTION

L'étude de la précipitation du carbonate de calcium par voie chimique, utilisant la technique de dégazage, nous a permis de suivre l'étape de germination du carbonate de calcium. Elle a également permis d'étudier l'influence des sels étrangers sur le comportement thermodynamique de la solution, sur la cinétique (temps de germination) de formation de germes et sur la nature du premier précurseur permettant de déclencher la précipitation.

Récemment, GABRIELLI et col. [1,2] se sont intéressés aux mécanismes de la germination-croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique en se basant en plus des variables connues, le courant et la masse, sur l'analyse *ex situ* d'image MEB. Dans le même but, la technique d'analyse d'images a été également développée par EUVRARD et col. [3] puis par CACHET et col. [4]. Ils suivent la précipitation du carbonate de calcium *in situ* au moyen d'une caméra vidéo. C'est cette dernière technique que nous exploitons pour une étude cinétique de la germination-croissance du carbonate de calcium.

Toutefois, par voie électrochimique, l'ensemble des phénomènes qui ont lieu à l'interface électrode/solution, permettant d'aboutir à un germe de carbonate de calcium stable analysable par microscopie optique, est mal défini. Nous nous proposons de faire précéder l'étude cinétique de la cristallisation du carbonate de calcium par une contribution à l'étude des mécanismes conduisant à la formation de germes stables.

II. MECANISME DE FORMATION DES GERMES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

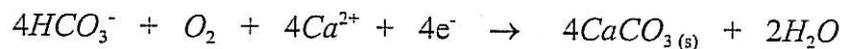
II.1. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

La précipitation du carbonate de calcium par voie électrochimique a été imaginée pour la première fois par LEDION en 1969 [5] et développée par ce même auteur [6] dans l'objectif d'obtenir des couches recouvrantes stables, continues et compactes améliorant la tenue à la corrosion du métal sous-jacent. Ainsi, il a proposé pour la première fois le mécanisme électrochimique du dépôt de CaCO_3 admis jusqu'à nos jours.

Les réactions électrochimiques possibles dans une solution contenant les ions H^+ , Ca^{2+} , OH^- , HCO_3^- et CO_3^{2-} soumise à un potentiel de -1 V/ECS sont [6] :

- 1- $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$, le dégagement d'hydrogène a un rôle secondaire.
- 2- $O_2 + 2H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$, la réduction de l'oxygène dissous rend la réaction 3 possible.
- 3- $HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

D'après LEDION [6] la surface du métal s'alcalinise tout en s'enrichissant en ions CO_3^{2-} qui deviennent plus stables du fait de l'augmentation locale du pH. Les ions CO_3^{2-} sont produits grâce à l'apport d'électrons à travers la surface cathodique qui provoque la réaction électrochimique. Les électrons sont transmis par l'intermédiaire des atomes superficiels du métal. Comme la molécule de $CaCO_3$ a la particularité de posséder un carbone dont il manque un électron dans l'orbite périphérique, cette molécule aura la possibilité d'avoir une liaison forte avec le substrat métallique riche en électrons. Le mécanisme réactionnel de précipitation du carbonate de calcium est résumé selon :



LE DIUGOU en 1982 [7] a essayé de développer le mécanisme de précipitation du carbonate de calcium par voie électrochimique. L'auteur a fait plusieurs hypothèses sur les valeurs du pH en fonction de la distance par rapport à l'électrode où il suppose qu'il y a un $pH = 12$ à l'interface électrode-solution. Il est de $11,6$ à $0,8 \mu m$ de l'électrode, où la sursaturation atteinte serait très élevée ($\beta \cong 700$), ce qui laisserait possible la formation de $CaOH^+$ en quantité suffisante pour faire diminuer le calcium libre et par conséquent β . Partant de l'hypothèse que la précipitation spontanée commence à 40 , l'auteur calcule un pH de $7,9$ qu'il estime à plus de $10 \mu m$ de l'électrode où il suppose la formation d'un colloïde de carbonate de calcium chargé positivement qui serait attiré par la surface polarisée. Cependant, ces hypothèses ne sont basées ni sur une étude théorique ni sur des données expérimentales. Ainsi, par simple calcul des ions OH^- selon l'équation Eq. II-6 dont nous rappelons si dessous:

$$[OH^-]_0 = n \times [O_2]_{\infty} \left(\frac{D_{O_2}}{D_{OH^-}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

on peut montrer que le pH maximal à l'interface électrode-solution est égal à $10,66$ en absence de carbonate. Sous l'influence de l'effet tampon des carbonates, le pH diminue d'environ une unité.

Comme nous venons de le voir, il y a peu de travaux qui s'intéressent au mode de précipitation du carbonate de calcium par voie électrochimique. Si d'après LE DIUGOU la formation de germe se fait au sein de la solution juste au voisinage de l'électrode c'est à dire que la germination est supposée homogène, LEDION n'a pas précisé le mécanisme. De plus ces résultats qui datent de plus d'une vingtaine d'années ne sont pas basés sur des techniques analytiques précises.

Depuis, la formation du carbonate de calcium par le procédé électrochimique a fait l'objet de nombreux travaux en vue d'étudier l'influence de certains paramètres sur la cinétique de l'entartrage que ce soit :

- des paramètres physiques: le potentiel imposé, la température et la force ionique,
- des paramètres chimiques: sels étrangers, inhibiteurs d'entartrage, concentration en oxygène dissous,
- des paramètres métallurgiques: nature de la paroi, état de surface.

Si le mécanisme électrochimique réactionnel est bien exploité, les phénomènes chimiques qui se produisent et l'état thermodynamique de la solution à l'interface solution-électrode, n'ont pas été étudiés. Peut être, à cause des difficultés rencontrées pour l'accès à certaines informations nécessaires tel que le pH et les concentrations en différents ions. En fait, l'entartrage électrochimique est un phénomène local se produisant dans un volume très petit de la solution à la différence de l'entartrage chimique (par dégazage ou par addition de solution alcaline par exemple) où on agit sur l'ensemble de la solution. Nous avons vu que le pH est le paramètre le plus important pour positionner l'état de la solution par rapport aux différents équilibres calco-carboniques. Nous nous proposons dans ce qui suit d'étudier ces phénomènes en se basant sur une technique récente de mesure du pH local dans des conditions hydrodynamiques parfaitement contrôlées. Des simulations mathématiques, rapprochant l'expérience à la théorie, seront ensuite tentées au moyen d'un calcul numérique permettant de tenir compte de toutes les réactions susceptibles pouvant se produire à l'interface électrode-solution.

II.2. TECHNIQUE D'ETUDE

Le montage de la technique de mesure de pH local dans la cellule à jet sur une grille d'or ainsi que le principe de fonctionnement et les paramètres de mesures ont été détaillés dans le chapitre II, paragraphe III.

II.3. CHOIX DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES

Dans la cellule à jet, l'électrode dans la zone de stagnation (figure II - 5) est uniformément accessible au transfert de matière en régime laminaire [8]. Nous rappelons que, le transfert de matière exprimé par le nombre de SHERWOOD est :

$$Sh = \alpha . Re^{\frac{1}{2}} . Sc^{\frac{1}{3}} . g(Sc) . f\left(\frac{h}{d}\right)$$

La densité du courant limite de réduction de l'oxygène est directement proportionnelle au nombre de SHERWOOD selon :

$$Sh = \frac{I_l . d}{n F A C_D^\infty} \quad \text{Eq. IV- 1}$$

La première étape est, donc, de définir les limites des domaines des trois régimes hydrodynamiques. La solution utilisée, $8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en NaCl est une solution dont la force ionique est proche de celle de l'eau calco-carbonique étudiée dans la suite.

A un potentiel -1 V/ECS , nous avons mesuré le courant limite de réduction de l'oxygène sur la grille d'or utilisée comme électrode de travail, pour différentes valeurs du nombre de Reynolds (Figure IV- 1).

Le courant limite varie linéairement avec la racine carrée de Re (Figure IV- 1) ce qui est en accord avec l'équation VI-1. Ceci montre que trois régimes hydrodynamiques sont mis en évidence :

- *le régime laminaire* où les couches de liquide glissent les unes sur les autres. La vitesse locale est indépendante du temps. Ce régime est atteint pour des valeurs du nombre de Reynolds faibles, inférieures à 225.

- *Le régime turbulent* pour des valeurs du nombre de Reynolds élevées (> 625). Des tourbillons mélangent les différentes couches du liquide. Les valeurs locales de vitesse fluctuent dans le temps au tour d'une valeur moyenne stable.
- *Le régime transitoire* entre le régime laminaire et l'établissement du régime turbulent, qui est caractérisé par une forte instabilité.

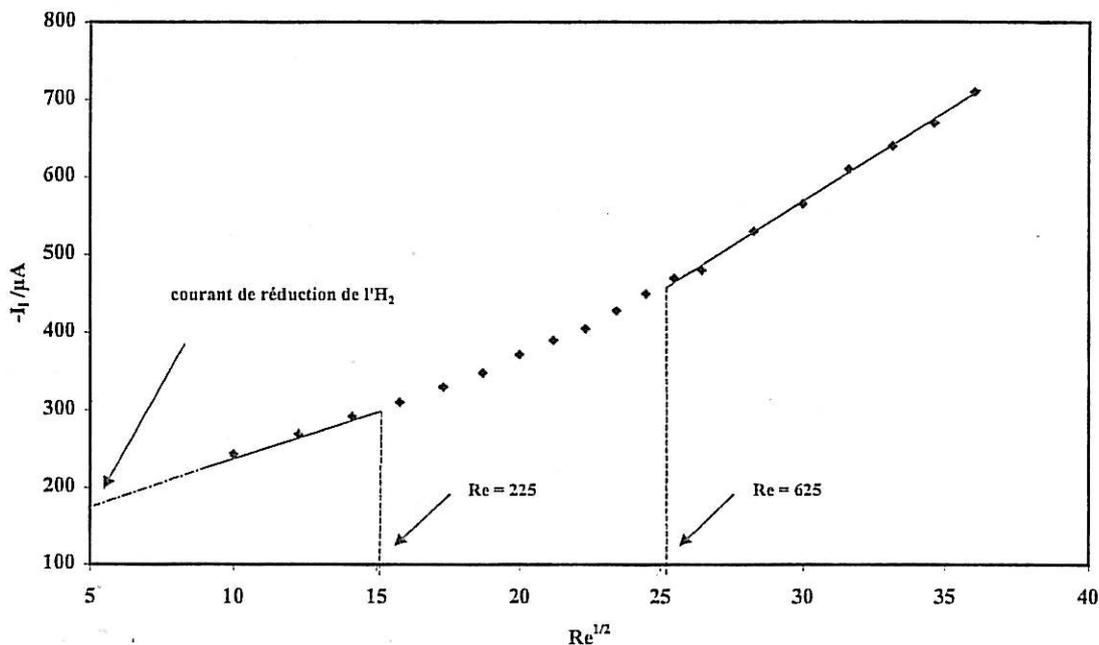


Figure IV- 1 : Variation du courant limite de réduction de l'oxygène en fonction de la vitesse d'écoulement pour une solution de $NaCl\ 8\ 10^{-3}M$.

II.4. MESURE DU pH A L'INTERFACE ELECTRODE-SOLUTION

II.4.1. Variation du pH interfacial en fonction du potentiel imposé à l'électrode

Afin de mettre en évidence l'influence de la présence du carbone sous ces différentes formes (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}) en solution, nous avons effectué des mesures de pH à l'interface électrode-solution pour différentes valeurs du potentiel imposé. Les mêmes solutions de $NaCl$ et $NaHCO_3$ que précédemment sont utilisées en variant le pH de la solution. Les courbes du pH en fonction du potentiel sont représentées sur la Figure IV- 2.

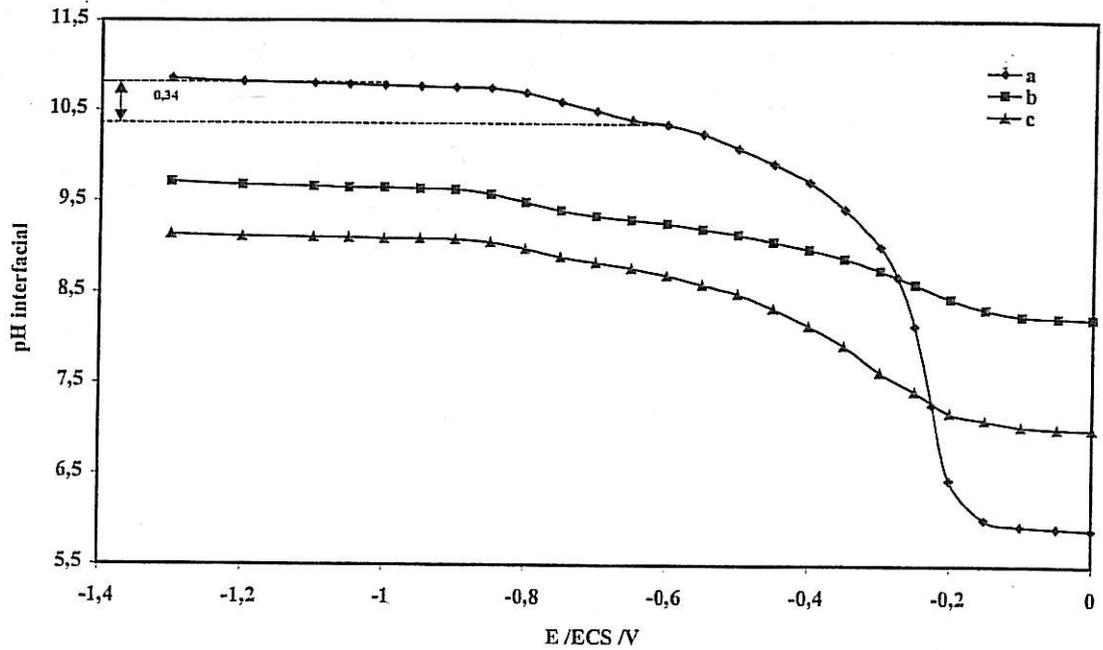
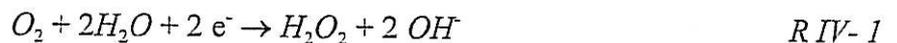


Figure IV- 2 : Courbes pH interfacial-potentiel à un $Re = 225$ dans (a) une solution $8 \cdot 10^{-3} M$ $NaCl$, (b) et (c) solutions $8 \cdot 10^{-3} M$ $NaHCO_3$ à pH au sein de la solution 7 et 8,2 respectivement.

Ces courbes sont similaires avec celles déjà publiées dans la littérature obtenues par la même technique mais dans un milieu concentré utilisant une solution 0.5 M de K_2SO_4 comme électrolyte support [9] ou l'eau de mer [10]. Deux paliers de pH sont observés, le premier vers -0.6 V/ECS et le second vers -1 V/ECS. D'après NEWMAN [11], pour des $5 < pH < 12$, le mécanisme de réduction de l'oxygène a lieu selon les deux étapes :

1^{ère} étape :



2^{ème} étape



Ce qui donne l'équation globale :



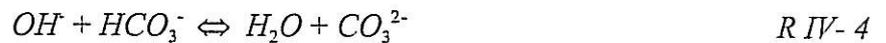
Les deux réactions ayant lieu à des potentiels différents, deux paliers de pH apparaissent sur les courbes de la Figure IV- 2.

En absence de carbonate, à -1 V/ECS, la solution de NaCl atteint un pH interfacial (pH_{int}) de 10,73. Pour le même potentiel en changeant l'ion Cl^- par l'ion HCO_3^- , le pH_{int} diminue de plus d'une unité : il atteint 9,65 pour une solution à $pH = 8,22$ au sein de la solution (pH_{sol}), c'est l'effet tampon (Tableau IV- 1)

Tableau IV- 1 : Influence de la présence de carbonate sur le pH interfacial

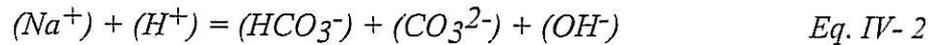
Solution	pH_{sol}	pH_{int}	$[HCO_3^-] / molL^{-1}$	$[H_2CO_3] / molL^{-1}$
NaCl	5.8	10.73	0	0
NaHCO ₃	8.22	9.65	8.10^{-3}	$1,07.10^{-4}$
NaHCO ₃	7	9.09	8.10^{-3}	$1,79.10^{-3}$

Cette chute de pH_{int} est expliquée [9] par la réaction entre les OH^- formés à la surface de l'électrode et les carbonates en solution au voisinage de l'électrode par la réaction R III-5 selon :



$$10^{-K'_i} = \frac{(CO_3^{2-})}{(OH^-)(HCO_3^-)} \text{ avec } K'_2 = K_2 - K_w \text{ où } K_w \text{ est le produit ionique de l'eau}$$

Or, dans l'expression de l'électroneutralité :



en négligeant la concentration de H^+ devant celle de Na^+ et celle de CO_3^{2-} et OH^- devant celle de HCO_3^- , la concentration en HCO_3^- est fixe et est égale à celle de Na^+ .

Cependant, la même solution de carbonate à $pH_{sol} = 7$, ne dépasse pas 9,09 de pH_{int} à -1 V/ECS (Tableau IV- 1 et Figure IV- 2c). Cette chute de pH interfacial est liée directement à la valeur du pH au sein de la solution. Ainsi, la quantité de CO_2 dissous et hydratée donnant l'acide carbonique H_2CO_3 augmente quand le pH diminue (Tableau IV- 1) selon :



et la réaction des OH^- avec l'acide carbonique devient une deuxième source de consommation des ions hydroxydes formés:



$$10^{-K'_i} = \frac{(HCO_3^-)}{(OH^-)(H_2CO_3)} \text{ avec } K'_1 = K_1 - K_w$$

Ainsi il y a une grande influence de l'acide carbonique sur le pH interfacial dont nous tiendrons compte dans les calculs par la suite pour améliorer la modélisation faite par DESLOUIS et col. [9].

Entre les deux plateaux de réduction de l'oxygène, la différence entre les pH_{int} est de l'ordre de 0,3 et correspond à $\log(2)$. Ce résultat est en accord avec les réactions R III-4 et R III-5 qui montrent que la réaction globale produit deux fois plus d'ions hydroxydes que ceux produits au niveau du premier plateau.

II.4.2. Influence du pH de la solution sur le pH interfacial

Nous avons montré que la présence du CO_2 dissous influe sur le pH interfacial et que la réaction R IV-5 a un rôle primordial au niveau de l'électrode. Dans le but de mieux comprendre le comportement de la solution au niveau de l'électrode nous avons fait varier la quantité du ¹carbone total dans la solution. Ainsi, nous avons mesuré à -1 V/ECS et en régime laminaire ($Re = 225$) le pH interfacial en fonction de la concentration du carbone dissous sous différentes formes pour deux solutions de $NaHCO_3$ à $8 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (Figure IV- 3 et Figure IV- 4).

Nous rappelons que les concentrations des carbonates en solution sont déterminées selon :

$$(H_2CO_3)\% = \frac{100}{1 + 10^{pH-K_1} + 10^{2pH-K_1-K_2}}$$

$$(HCO_3^-)\% = \frac{100 \cdot 10^{pH-K_1}}{1 + 10^{pH-K_1} + 10^{2pH-K_1-K_2}}$$

$$(CO_3^{2-})\% = \frac{100 \cdot 10^{2pH-K_1-K_2}}{1 + 10^{pH-K_1} + 10^{2pH-K_1-K_2}}$$

¹ la concentration du totale carbone est égale à la somme des concentrations des carbonate, hydrogénocarbonate et acide carbonique

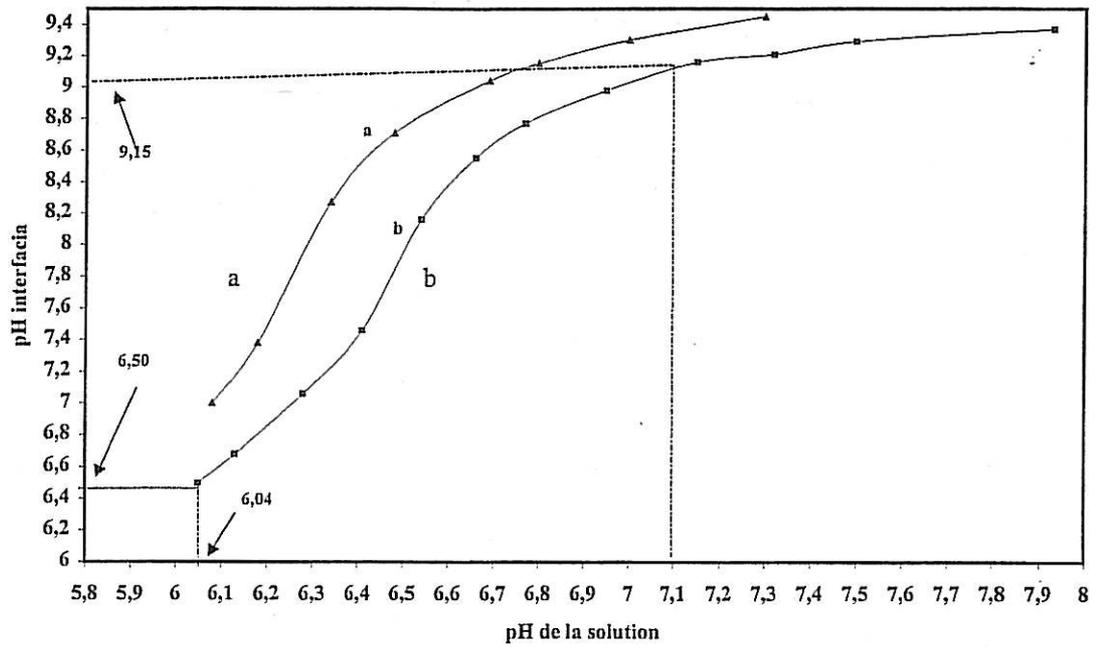


Figure IV- 3 : Influence du pH de la solution sur le pH interfacial (a) solution à 410^{-3} M en NaHCO_3 (b) solution à 810^{-3} M en NaHCO_3

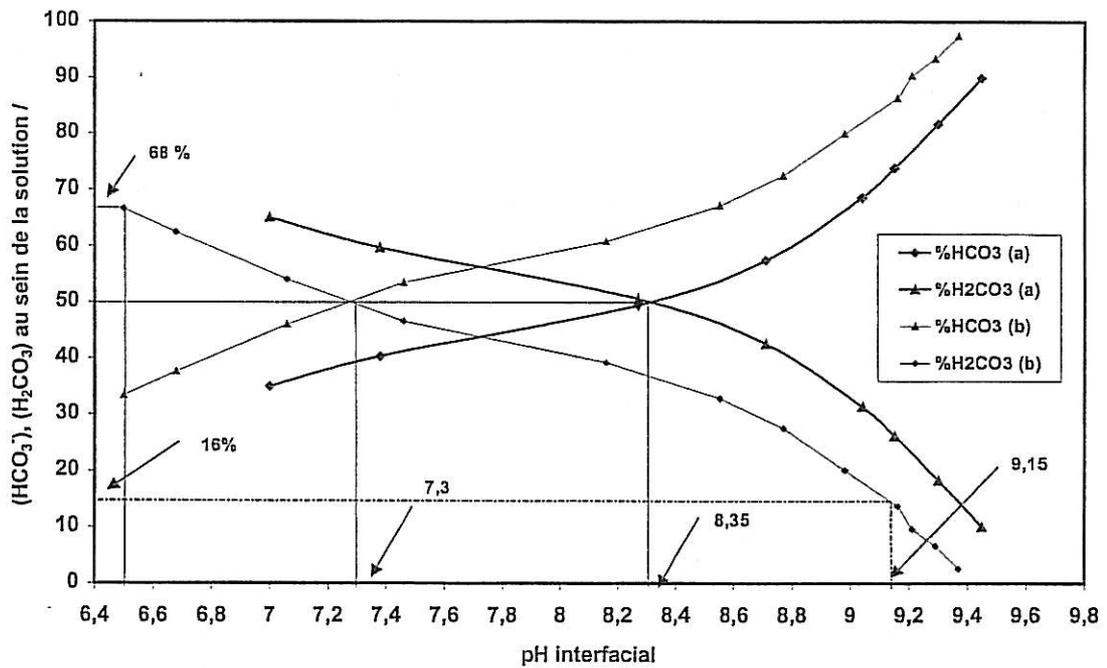


Figure IV- 4 : Influence de la teneur en CO_2 dissous sur la valeur du pH interfacial dans deux solutions de NaHCO_3 (a) 810^{-3} M et (b) 410^{-3} M.

Pour des faibles valeurs de pH_{sol} , le pH au niveau de l'électrode reste acide. En effet, pour un $\text{pH}_{\text{sol}}=6,04$ (Figure IV- 3b), soit 68% du carbone total sous forme de H_2CO_3 (Figure IV- 4), le pH_{int} ne dépasse pas 6,5. Plus le pH_{sol} augmente, donc la concentration en acide carbonique diminue, plus le pH_{int} croît. A des valeurs de pH_{sol} comprises entre 6 et 7,1 on assiste à une augmentation rapide du pH_{int} . Le pH_{int} commence à se stabiliser à partir de pH_{sol} de 7,1 (Figure IV- 3) pour la solution à $8 \cdot 10^{-3}\text{M}$, soit pour 16% en H_2CO_3 en solution, où le pH_{int} est de 9,15 (Figure IV- 4). Ceci montre bien l'importance de la réaction de l'acide carbonique avec les OH^- . A des concentrations initiales en HCO_3^- plus faibles ($4 \cdot 10^{-3}\text{M}$) on assiste au même comportement avec des pH interfaciaux plus importants (Figure IV- 3a et Figure IV- 4). Les constantes d'équilibre K'_2 et K'_1 à 25°C sont respectivement $4,67 \cdot 10^4$ et $4,44 \cdot 10^8$ où le rapport est de l'ordre de 10^4 entre les deux valeurs. L'acide carbonique est très instable et se décompose rapidement.

II.4.3. Influence du débit sur le pH interfacial

Nous avons mesuré le pH_{int} sur le second plateau de réduction de l'oxygène dans une large gamme de débits allant de $\text{Re} = 100$ jusqu'à 1300. Le pH_{int} est moins affecté par le transport de matière en absence de carbonate qu'en présence de cet ion (Figure IV- 5).

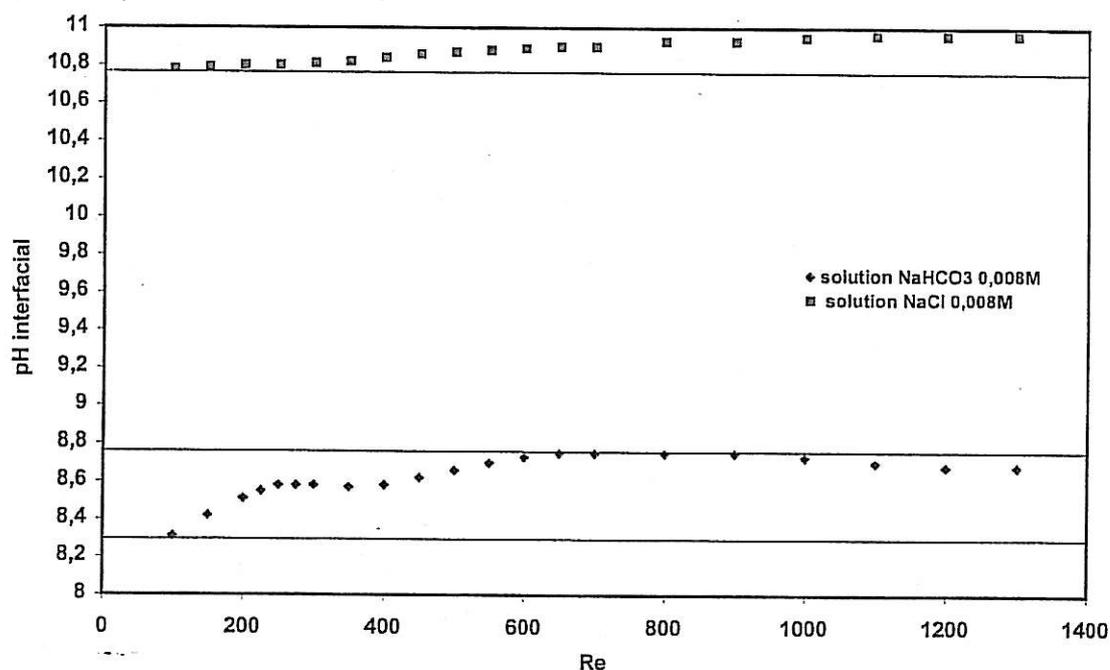


Figure IV- 5 : Influence du débit sur le pH interfacial. $-1\text{V}/\text{ECS}$

Ainsi, pour la solution de NaCl le pH_{int} est pratiquement constant, aux erreurs expérimentales près, ce qui est en accord avec la théorie (Eq.II-6, page 30) où la concentration en ions OH^- sur l'électrode ne dépend pas du nombre de Reynolds . Une légère hausse, mais qui reste inférieure à 0,2 unité de pH est enregistrée en régime turbulent ($Re > 625$). Une fluctuation de ± 0.06 est observée dans ce régime.

En présence de l'ion carbonate, la valeur du pH_{int} augmente régulièrement avec le débit et tend vers un palier quand on atteint le régime turbulent. Dans ce cas, l'augmentation du pH_{int} entre les régimes laminaire et turbulent est de 0,45 unité de pH.

II.5. APPLICATION A LA PRECIPITATION DE $CaCO_3$ SUR ELECTRODE D'OR

Dans les mêmes conditions de mesure de pH interfacial, nous avons mené quelques essais d'électrodéposition de $CaCO_3$ sur une électrode de quartz recouverte d'or.

Les solutions étudiées sont des solutions calco-carboniques pures à une concentration de $40^\circ F$ ($4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) en HCO_3^- comme celles utilisées pour la mesure de pH interfacial.

II.5.1. Influence du pH de la solution

Sur la Figure IV- 6, nous représentons les courbes chronoélectrogravimétriques relevées pendant la précipitation du $CaCO_3$. De ces expériences nous pouvons conclure que :

- La précipitation a lieu même avec des solutions acides sous saturées en carbonate de calcium. En effet, pour un pH_{sol} de 6,04 ce qui correspond à un pH_{int} de 6,50 la précipitation commence au bout de 8 min (Figure IV- 6 et Figure IV- 7). A ce pH_{int} la solution reste sous saturée même par rapport à la calcite où le pH d'équilibre à $25^\circ C$ est $pH_{eq} = 6,62$. Une précipitation n'est possible que lorsqu'un certain coefficient de sursaturation est dépassé comme nous l'avons vu lors de l'étude thermodynamique. Cette précipitation est donc théoriquement impossible. Dans ces conditions les phénomènes qui se produisent au niveau de l'électrode sont compliqués et le comportement de la solution peut être différent au voisinage de l'électrode et à quelques μm de distance. Une étude des phénomènes qui se produisent sur l'électrode est alors nécessaire.

- Les vitesses de germination et de croissance augmentent avec le pH_{sol} . Comme première explication à ce phénomène, nous pouvons considérer que la part des ions hydroxyles formés qui réagit avec les ions HCO_3^- devient plus importante, et par conséquent la concentration en CO_3^{2-} , quand le pH_{sol} augmente.
- Pour montrer que la solution est bien sous-saturée par rapport à la calcite ($\text{pH}_{\text{sol}} < 6,62$), nous avons arrêté la polarisation après un certain temps de précipitation. La solution sous-saturée dissout le CaCO_3 déposé sur l'électrode et la masse décroît alors en fonction du temps. Au contraire la masse croît, si le pH_{sol} est supérieur au pH_{eq} de la calcite et la vaterite, variétés déposées sur l'électrode.
- L'analyse morphologique montre que le CaCO_3 précipite sous la variété vaterite à plus de 90% pour la solution à $\text{pH}_{\text{sol}} = 6,04$. Plus le pH_{sol} augmente, plus la fraction de calcite devient importante et elle devient majoritaire à $\text{pH}_{\text{sol}} = 7,27$.
- Le tracé des courbes $\log(\text{masse}) = \log(\text{temps})$ (Figure IV- 8) montre que les pentes aux premières instants passent de 3 à 2. La germination passe de progressive à instantanée [12] quand le pH_{sol} croît. Nous revenons sur l'interprétation de ce résultat dans l'étude cinétique de la précipitation du CaCO_3 .

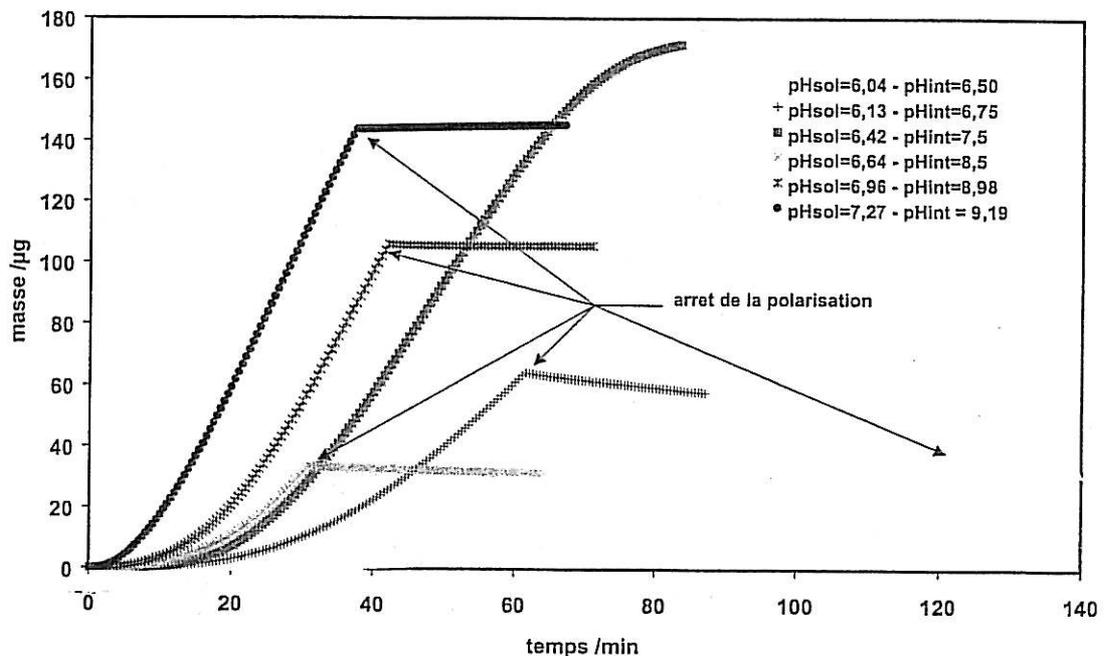


Figure IV- 6 : Influence de pH sur les vitesses de germination croissance

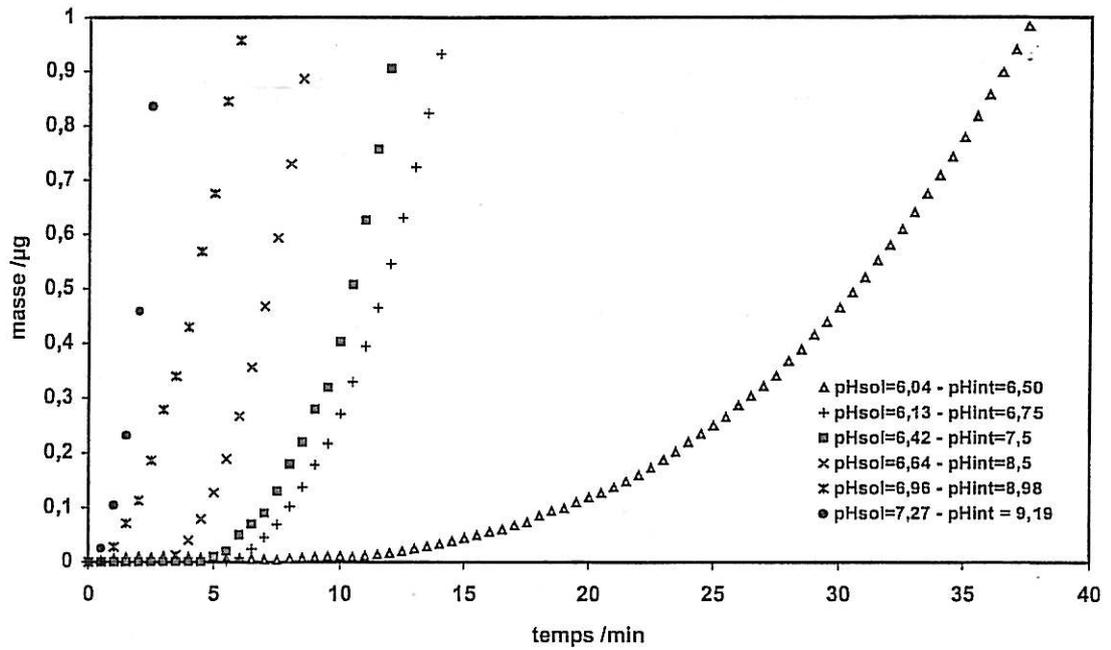


Figure IV- 7: Agrandissement de la phase de germination des courbes de la figure IV-6

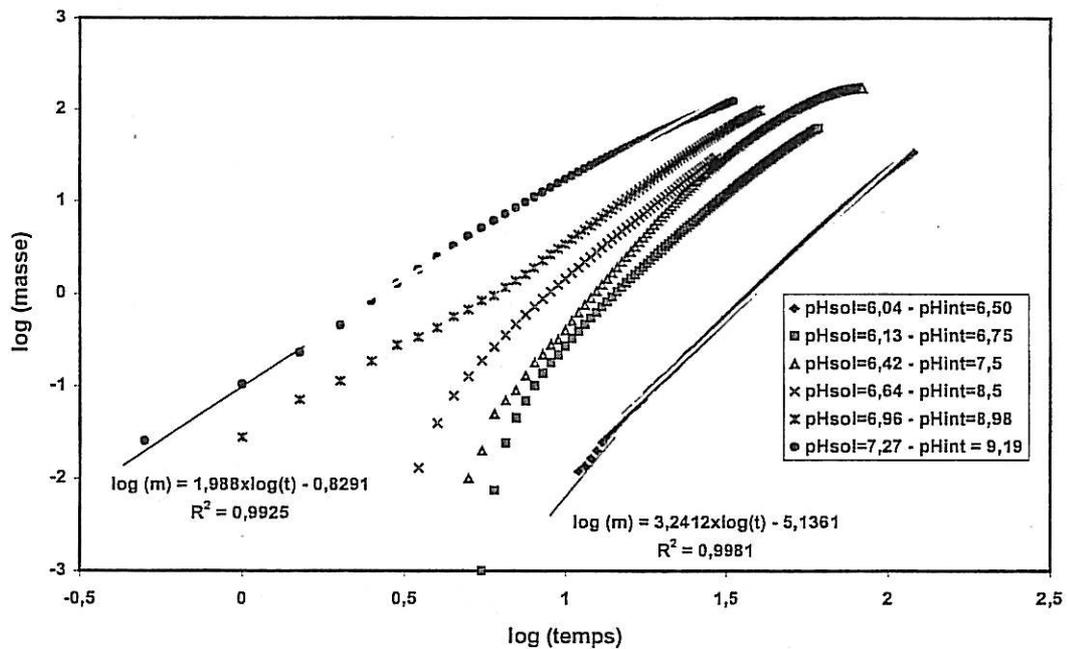


Figure IV- 8 : Courbes chronoélectrogravimétriques $\log(\text{masse}) = f(\log(\text{temps}))$

II.5.2. Influence du débit

Nous avons effectué trois tests d'entartrage à un même pH ($\text{pH}_{\text{sol}} = \text{pH}_{\text{eq}}$ par rapport à la calcite = 6,62) et à des valeurs de nombre de Reynolds caractéristiques des régimes laminaire,

transitoire et turbulent. Nous avons conservé une bonne étanchéité au système pour éviter tout contact de la solution avec l'air atmosphérique afin d'éviter le dégazage de la solution. Le pH de la solution est suivi au cours de l'expérience et une variation ne dépasse pas 0,04 unité de pH est enregistrées au bout d'une heure. Les courbes CEG représenté sur la Figure IV- 9 montrent que plus le débit est important plus les vitesses de germination et de croissance cristalline croissent. Le transport de matière devient alors plus important.

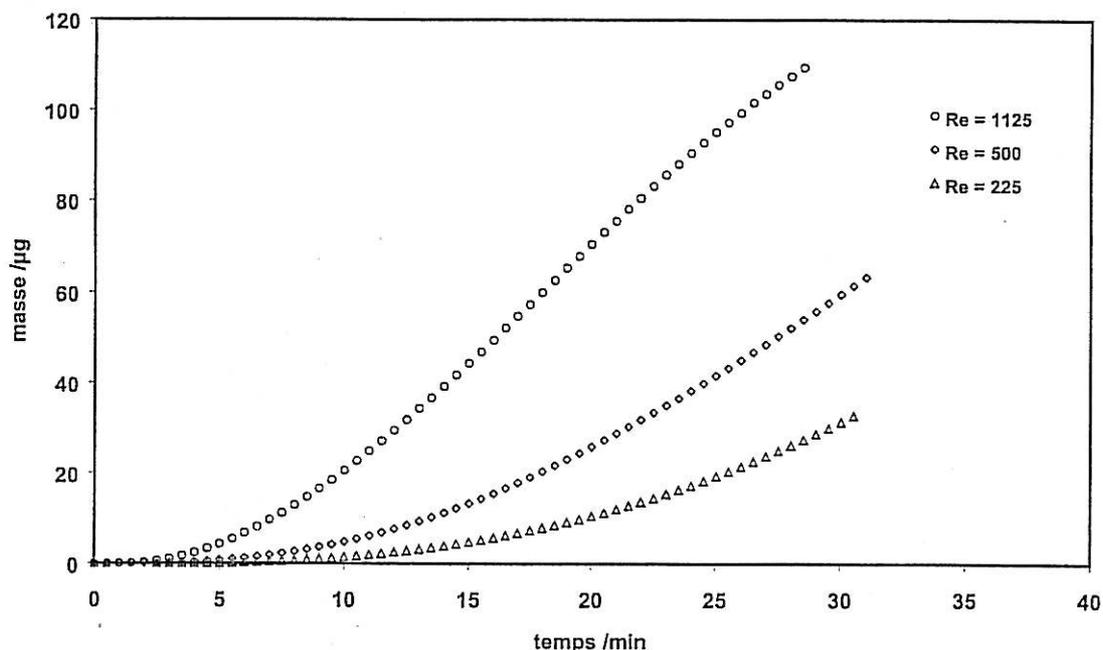


Figure IV- 9 : Influence du débit sur la germination-croissance du tartre ($pH_{sol} = 6,62$)

II.6. DISCUSSIONS – SIMULATION MATHÉMATIQUE

Afin d'interpréter les observations expérimentales telles que :

- la précipitation à des pH au-dessous des pH d'équilibre par rapport à la forme la plus stable du carbonate de calcium, la calcite, c'est à dire à des $\beta < 1$,
- l'influence du pH de la solution et par conséquent des concentrations des différentes formes de carbone dissous,
- l'influence de la vitesse de circulation de la solution.

Nous allons chercher à expliquer, dans les mêmes conditions expérimentales, ces faits expérimentaux par des simulations théoriques. Le modèle de départ auquel nous avons apporté plusieurs modifications, est celui proposé par DESLOUIS et col. [9].

Nous rappelons qu'en absence de carbonate la concentration en ions hydroxyles à l'électrode est déterminée à partir de l'expression suivante :

$$[OH^-]_b = n \times [O_2]_{\infty} \left(\frac{D_{O_2}}{D_{OH^-}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

La concentration en OH^- calculée pour un nombre d'électron $n = 2$, soit sur le premier plateau de réduction de l'oxygène, est $[OH^-]_0 = 2,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ce qui correspond à un pH interfacial $pH_{int} = 10,36$. Sur le second plateau $n = 4$, $[OH^-]_0 = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et le $pH_{int} = 10,66$. Les grandeurs utilisées pour différents paramètres sont représentées dans le Tableau IV- 2.

La différence de pH entre les deux plateaux est égale à $\log(2) \approx 0.3$ en accord avec l'expérience (Figure IV- 2).

Tableau IV- 2: Coefficients de diffusion et différentes concentrations des espèces utilisées dans le modèle [9]

Espèce	$D_i \times 10^5 / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$[i]_{\infty} / \text{mol.dm}^{-3}$
O_2	2	$2,2 \cdot 10^{-4}$
OH^-	5,27	En fonction de pH de la solution
HCO_3^-	1,19	$8 \cdot 10^{-6}$ et $4 \cdot 10^{-6}$
CO_3^{2-}	0,955	En fonction de pH de la solution
H_2CO_3	2	En fonction de pH de la solution

En présence des carbonates, les OH^- produits au niveau de l'électrode vont agir sur les équilibres chimiques qui se déroulent dans la solution adjacente dite couche cinétique ou couche de réduction [13].

La concentration stationnaire de chaque espèce ionique i est donnée par la solution de l'équation de l'équilibre de masse :

$$-\nabla N_i + R_i = 0 \quad \text{Eq. IV- 4}$$

$i = OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}$ et H_2CO_3

En négligeant la migration, la densité de flux N_i est donnée par :

$$N_i = -D_i \nabla [i] + \mathcal{G}_z [i] \quad \text{Eq. IV- 5}$$

où \mathcal{G}_z est la composante axiale de la vitesse qui donne un terme de convection.

La composante de vitesse axiale g_z peut être calculée dans la cellule à jet à partir du modèle semi-empirique de CHIN et TSANG [14] :

$$g_z = -\frac{2 \times 0.656 \times (a^*)^{\frac{3}{2}}}{d^3} \nu Re^{\frac{3}{2}} z^2 \quad \text{Eq. IV- 6}$$

où a^* est une constante hydrodynamique adimensionnelle.

Dans le régime laminaire et pour $1 \leq h/d \leq 3$:

$$a^* = 1,5852 - 0,76385(h/d) + 0,12926(h/d)^2 \quad \text{Eq. IV- 7}$$

Dans le cas de notre étude, $h/d = 20/11$ et par conséquent $a^* = 0,62$.

A partir des réactions R IV-4 :

$$R_{OH^-, HCO_3^-} = k_{-1}[CO_3^{2-}] - k_1[OH^-] \times [HCO_3^-] \quad \text{Eq. IV- 8}$$

et
$$R_{CO_3^{2-}} = -R_{OH^-, HCO_3^-} \quad \text{Eq. IV- 9}$$

et la réaction R IV-5 :

$$R_{OH^-, H_2CO_3} = k_{-2}[HCO_3^-] - k_2[OH^-] \times [H_2CO_3] \quad \text{Eq. IV- 10}$$

k_1 , k_2 et k_{-1} , k_{-2} sont les constantes de vitesse dans les deux sens des réactions R IV-4 et R IV-5 qui déterminent les constantes d'équilibre des différentes formes de carbonate au sein de la solution.

$$10^{-K_1} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{et} \quad 10^{-K_2} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

Dans cette étude les réactions R IV-4 et R IV-5 ne sont pas en équilibre dans la couche de diffusion. Un système de quatre équations de conservations de masse peut être présenté :

$$-\nabla N_{OH^-} + R_{OH^-, HCO_3^-} + R_{OH^-, H_2CO_3} = 0 \quad \text{Eq. IV- 11}$$

car
$$R_{OH^-} = R_{OH^-, HCO_3^-} + R_{OH^-, H_2CO_3}$$

$$-\nabla N_{CO_3^{2-}} - R_{OH^-, HCO_3^-} = 0 \quad \text{Eq. IV- 12}$$

$$-\nabla N_{HCO_3^-} + R_{OH^-, HCO_3^-} - R_{OH^-, H_2CO_3} = 0 \quad \text{Eq. IV- 13}$$

car

$$R_{HCO_3^-} = R_{OH^-, HCO_3^-} - R_{OH^-, H_2CO_3}$$

$$-\nabla N_{H_2CO_3} + R_{OH^-, H_2CO_3} = 0 \quad \text{Eq. IV- 14}$$

Ces équations de diffusion convective sont des équations différentielles de second ordre non linéaires. La non linéarité vient des termes de réactions chimiques en volume.

Les 4 conditions aux limites selon l'axe z sont :

Si $z \rightarrow \infty$ (sein de la solution)

$$[OH^-] = [OH^-]_{\infty} \quad \text{Eq. IV- 15}$$

$$[HCO_3^-] = [HCO_3^-]_{\infty} \quad \text{Eq. IV- 16}$$

$$[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-][OH^-]10^{-K_2} \quad \text{Eq. IV- 17}$$

$$[H_2CO_3] = \frac{[HCO_3^-]}{10^{-K_1}[OH^-]} \quad \text{Eq. IV- 18}$$

à $z = 0$ (sur l'électrode)

$$\left. \frac{d[H_2CO_3]}{dz} \right|_{z=0} = \left. \frac{d[HCO_3^-]}{dz} \right|_{z=0} = \left. \frac{d[CO_3^{2-}]}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad \text{Eq. IV- 19}$$

$$D_{OH^-} \left. \frac{d[OH^-]}{dz} \right|_{z=0} = \frac{I_F}{FA} \quad \text{Eq. IV- 20}$$

où I_F est le courant faradique.

Sur le plateau de réduction de l'oxygène, I_F est donné par :

$$I_F = -nFA \frac{D_{O_2}}{\delta_{O_2}} [O_2]_{\infty} \quad \text{Eq. IV- 21}$$

l'équation Eq. IV- 20 devient :

$$D_{OH^-} \left. \frac{d[OH^-]}{dz} \right|_{z=0} = -n \frac{D_{O_2}}{\delta_{O_2}} [O_2]_{\infty} \quad \text{Eq. IV- 22}$$

Ainsi, nous retrouvons quatre conditions aux limites correspondant aux quatre équations de conservation de masse.

Les équations *Eq. IV-11* à *Eq. IV-14* sont résolues numériquement par la méthode de NEWMAN [11,15]. Nous pouvons ainsi déterminer non seulement le pH interfacial, mais aussi les différentes concentrations en HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2CO_3 en fonction de la distance à la surface de l'électrode.

Comme le calcium diffuse vers l'électrode pour assurer la neutralité électrique, sa concentration est déterminée selon :

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{Eq. IV- 23}$$

Nous pouvons donc calculer le coefficient de sursaturation β qui représente l'état de la solution par rapport à l'équilibre calco-carbonique. Rappelons que $\beta = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{\pi_{\text{calcite}}}$ (Figure IV- 10).

La Figure IV- 10a montre que la concentration en ions hydroxyles est plus importante au niveau de l'électrode qu'au sein de la solution. La constante de dissociation de l'acide carbonique étant plus importante que celle de l'hydrogénocarbonate et par conséquent si la concentration en H_2CO_3 soit importante, les OH^- formés participent plus à la formation de HCO_3^- selon RIV- 5 que celle de CO_3^{2-} (RIV-4) ce qui explique l'augmentation de la concentration en HCO_3^- au voisinage de l'électrode (Figure IV- 10b).

Les ions carbonates qui sont presque absents au sein de la solution passent à une concentration de $\approx 1,6$ °F sur l'électrode (Figure IV- 10c). Par rapport au sein de la solution, la concentration des anions (OH^- , CO_3^{2-} et HCO_3^-) devient plus importante à la surface de l'électrode. Pour assurer la neutralité électrique, l'ion Ca^{2+} diffuse vers l'électrode ce qui se traduit sur la Figure IV- 10d par l'augmentation de sa concentration au voisinage de l'électrode.

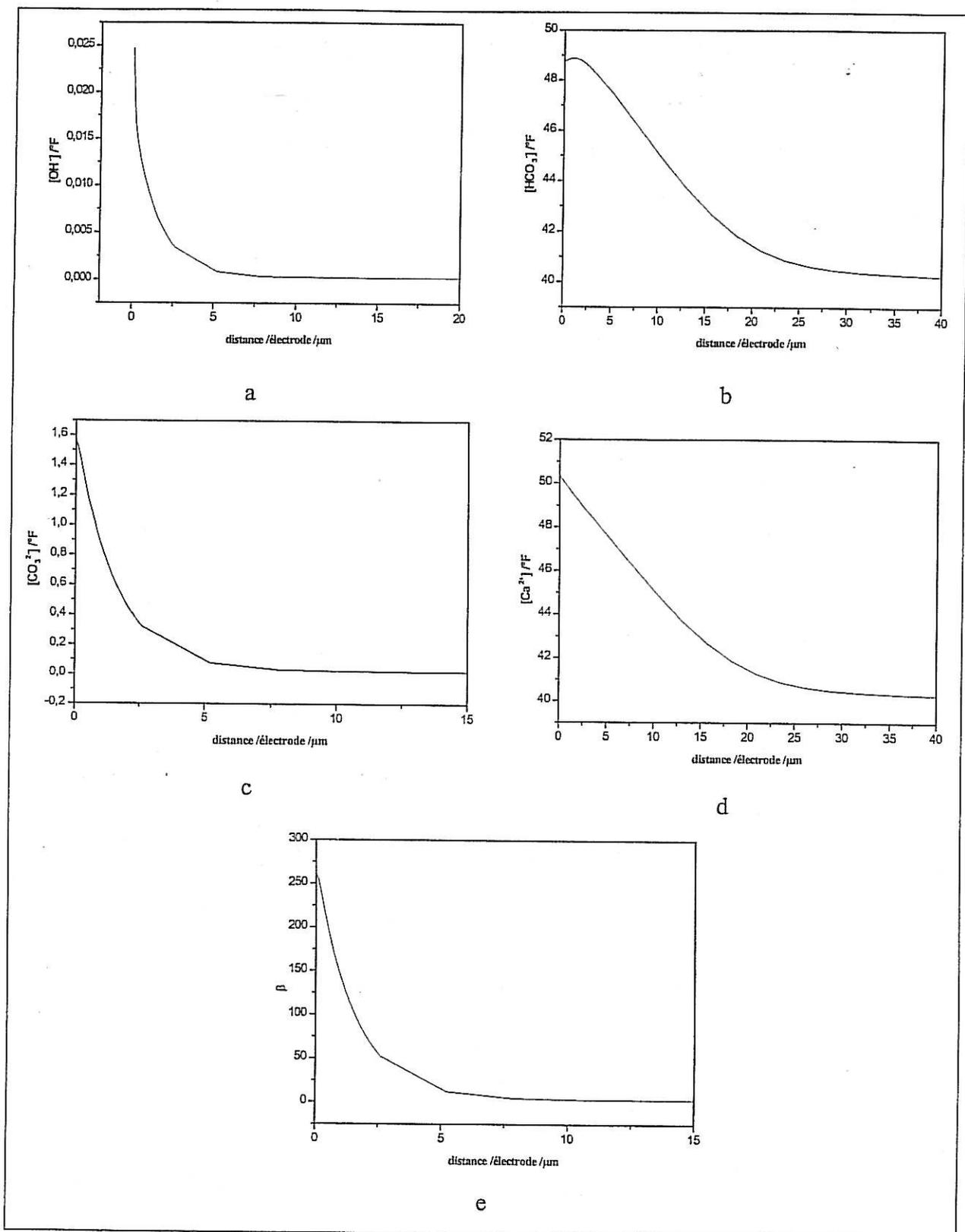


Figure IV- 10: Comportement des espèces chimiques présentes dans l'eau pure à 40 °F au voisinage de l'électrode de travail en or. $V = -1 \text{ V/ECS}$; $Re = 225$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le coefficient de sursaturation β , qui est proportionnel au produit des activités de Ca^{2+} par celle de CO_3^{2-} , est lui aussi supérieur à sa valeur au sein de la solution. Il atteint sa valeur maximale sur l'électrode (Figure IV- 10e). La précipitation aura, donc, lieu sur l'électrode où la sursaturation est maximale. Les calculs des énergies libres dans les deux cas de germination montrent que, la germination hétérogène nécessite une énergie plus faible que la germination homogène (Eq.III-17 : $\Delta G_{(\text{max,het})} = \Delta G_{(\text{max,hom})} f_2(\phi)$ avec $0 < f_2(\phi) < 1$). D'un point de vue thermodynamique, la solution étant sursaturée au voisinage de la paroi, le CaCO_3 précipite à son contact et non en volume. De plus une paroi peut jouer le rôle d'une semence pour mettre fin à l'état métastable de la solution sursaturée tout comme des cristaux de CaCO_3 ou de la poussière ... [16]

Nous avons montré que la cinétique de germination-croissance du carbonate de calcium est fonction du pH de la solution (Figure IV- 6). Pour expliquer ce résultat expérimental nous avons calculé les concentrations en calcium et carbonate ainsi que les coefficients de sursaturation β (Tableau IV- 3) en fonction du pH ajusté par barbotage de CO_2 pour la solution étudiée (eau à 40°F en CaCO_3).

Tableau IV- 3 : Simulation mathématique, calcul des concentrations et du coefficient de sursaturation sur l'électrode.

pH_{sol}	pH_{int} (expérim.)	pH_{int} (calculé)	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{int}} / ^\circ\text{F}$ (calculé)	$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{int}} / ^\circ\text{F}$ (calculé)	β	$[\text{HCO}_3^-]$ / $^\circ\text{F}$	% H_2CO_3 en solution
7,27	9,19	9,17	49	5,45	812	40	10,73
6,96	8,98	8,99	49,50	3,97	590	40	19,71
6,64	8,50	8,56	52,50	1,08	172	40	33,9
6,42	7,50	7,70	110,20	0,37	125	40	45,97
6,13	6,75	-	-	-	-	40	62,40
6,04	6,50	-	-	-	-	40	67,12

La concentration en acide carbonique est une fonction du pH de la solution (Eq. IV-3). La présence de H_2CO_3 influence le pH à l'électrode par sa réaction avec les OH^- (RIV-5 ;Figure IV- 4). A faible concentration en H_2CO_3 la réaction RIV-4, qui donne lieu à la formation de CO_3^{2-} , l'emporte et la concentration de cet ion est plus importante qu'aux fortes concentrations en acide carbonique (Tableau IV- 3). Pour des pH_{sol} faible, la réaction RIV-5 aura le rôle le plus important et plus le pH est bas plus on assiste à la formation de HCO_3^- sur l'électrode. Le Ca^{2+} qui diffuse pour assurer la neutralité électrique a une concentration à l'électrode d'autant plus importante. La sursaturation β augmente avec le pH de la solution ce qui explique

l'influence de ce dernier paramètre sur la cinétique de germination-croissance de CaCO_3 (Figure IV- 6).

Vers les faibles pH en solution, $\text{pH}_{\text{sol}} = 6,04$ et $6,13$, nous avons constaté que la précipitation a lieu. A ces pH la concentration en H_2CO_3 est importante, sa dissociation augmente la charge négative au niveau de l'électrode et par conséquent la concentration en calcium qui devient $> 110^\circ\text{F}$. Ceci conduit à la hausse de la sursaturation au niveau de l'électrode ($125 < \beta < 1$) et explique la précipitation à des pH interfaciaux faibles ($\text{pH}_{\text{int}} = 6,50$ et $6,75$).

Sur la Figure IV- 11, nous avons présenté la variation du coefficient de sursaturation en fonction de la distance par rapport à l'électrode pour différents pH. A ces coefficients de sursaturation les produits de solubilité des formes hydratées du carbonate de calcium sont largement dépassés.

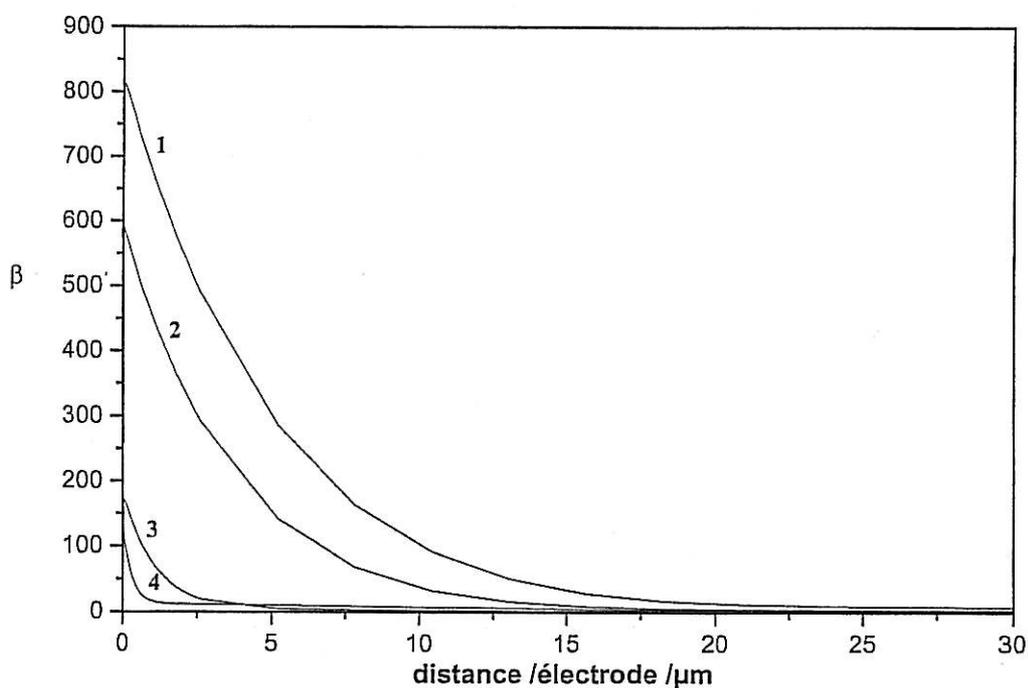


Figure IV- 11 : Influence du pH de la solution sur la sursaturation au voisinage de l'électrode
 (1) $\text{pH} = 7.27$ - (2) $\text{pH} = 6.96$ - (3) $\text{pH} = 6.64$ - (4) $\text{pH} = 6.42$

II.7. CONCLUSION

La mesure du pH à l'interface électrode - solution nous a permis, au moyen d'un modèle mathématique de calcul, de déterminer les concentrations des différentes espèces chimiques dans la couche de diffusion. L'influence de la concentration en acide carbonique, l'état de

saturation de la solution et la nature de la germination sont aussi étudiés. Nous avons ainsi montré que la dureté de l'eau est plus importante au voisinage de l'électrode qu'au sein de la solution, la solution devient sursaturée et le carbonate de calcium précipite suite à une germination hétérogène.

III. MODELISATION DE LA CINÉTIQUE DE PRÉCIPITATION HÉTÉROGÈNE DU CaCO_3

III.1. MODELES DE L'ENTARTRAGE

Nous nous sommes basés dans ce paragraphe sur les travaux de POINDESSOUS [12] et de GABRIELLI [1,2] sur la modélisation cinétique de la germination et de la croissance du carbonate de calcium précipité par voie électrochimique. Dans ces études, les auteurs ont adapté des travaux théoriques rendant compte de la cinétique d'électrodéposition de dépôts électrolytiques conducteurs et isolants [17,18].

III.1.1. Modèles de germination et de croissance bidimensionnelle

Germination

Il est admis que la germination s'effectue préférentiellement sur des sites actifs présents à la surface du substrat. En supposant que l'on dispose d'un nombre fini de sites discrets, indépendants et équiprobables, une loi de germination, purement empirique de type POISSONNIEN peut être considérée :

$$N(t) = N_0(1 - \exp(-At)) \quad \text{Eq. IV- 24}$$

où $N(t)$ exprime le nombre total de germes formés à l'instant t en fonction du nombre de sites N_0 de substrat disponibles pour la germination et A représente la vitesse de conversion d'un site en un germe.

Deux cas limites de loi de germination sont généralement considérées :

- $At \gg 1$ pour lequel la germination est dite instantanée et où on admet que tous les sites sont immédiatement convertis en germes dès les premiers instants de la réaction :

$$N(t) = N_0 \quad \text{Eq. IV- 25}$$

- $At \ll 1$, la germination est dite progressive dans le temps et l'expression de l'équation IV-24 est assimilée au premier terme de son développement limité :

$$N(t) = AN_0 t \quad \text{Eq. IV- 26}$$

Croissance

Les germes de CaCO_3 se développant sur un substrat sont assimilés, en première approximation, à des germes cylindriques d'épaisseur fixe ne croissant que latéralement à vitesse constante. Le rayon d'un germe est alors :

$$r(t) = vt \quad \text{Eq. IV- 27}$$

D'où la masse pour un germe né à $t = 0$:

$$m(t) = \rho \cdot h \cdot \pi \cdot v^2 \cdot t^2 \quad \text{Eq. IV- 28}$$

Pour un germe né au temps τ sa masse au temps t est :

$$m(t) = \rho \cdot h \cdot \pi \cdot v^2 (t - \tau)^2 \quad \text{Eq. IV- 29}$$

En convoluant la loi de la germination et la loi de croissance des germes en appliquant la relation d'AVRAMI [19] selon laquelle la surface réellement occupée par le dépôt est :

$$S(t) = 1 - \exp(-S_{\text{ext}}) \quad \text{Eq. IV- 30}$$

avec S_{ext} est la surface qui serait recouverte par le tartre s'il n'y a pas de recouvrement des germes, d'où :

$$M(t) = \rho h (1 - \exp(-S_{\text{ext}})) \quad \text{Eq. IV- 31}$$

avec [2] :

$$S_{\text{ext}}(t) = \frac{MkN_0}{\rho} \left[t - \frac{1}{A} + \frac{1}{A} \exp(-At) \right] \quad \text{Eq. IV- 32}$$

- pour A très grand, condition de **germination instantanée**, la vitesse de croissance de la masse a pour expression :

$$\frac{dM}{dt} = \frac{2N_0 M^2 k_{2c}^2 \pi h}{\rho} . t . \exp\left(-\frac{N_0 M^2 k_{2c}^2 \pi h}{\rho^2} . t^2\right) \quad \text{Eq. IV- 33}$$

Si on considère des temps très courts, l'expression de la masse devient :

$$M(t) = \frac{N_0 M^2 k_{2c}^2 \pi h}{\rho} . t^2 \quad \text{Eq. IV- 34}$$

- pour des petites valeurs de A, condition de **germination progressive**, la vitesse de croissance des germes de CaCO₃ peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{dM}{dt} = \frac{2N_0 M^2 k_{2c}^2 \pi A h}{\rho} . t^2 . \exp\left(-\frac{2N_0 M^2 k_{2c}^2 \pi h}{3\rho^2} . t^3\right) \quad \text{Eq. IV- 35}$$

Et si on considère des temps très courts l'expression de la masse devient :

$$M(t) = \frac{2AN_0 M^2 k_{2c}^2 \pi h}{3\rho^2} . t^3 \quad \text{Eq. IV- 36}$$

III.2. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PRECIPITATION HETEROGENE DU CaCO₃

Après avoir étudié les mécanismes qui ont lieu au niveau de l'électrode aboutissant à des germes stables de carbonate de calcium par électrochimie, nous allons dans ce paragraphe étudier la cinétique de formation et de croissance de ces germes. Nous exploitons pour cette étude une nouvelle technique se basant sur le suivi *in situ* de la formation et de la croissance des germes par visualisation au moyen d'une caméra vidéo. Les images enregistrées sont analysées au moyen d'un logiciel informatique approprié. Le montage complet d'étude et le principe de fonctionnement ont été détaillés dans le chapitre II.

Les principaux paramètres influençant la précipitation du carbonate de calcium sont : la dureté, le pH et l'hydrodynamique dont nous avons déjà montré l'influence sur la précipitation. Les variations de la dureté et du pH de la solution seront étudiées dans ce qui suit d'une manière précise pour déterminer leurs effets sur les cinétiques de germination et de croissance du tartre. Cette étude sera limitée à des solutions calco-carboniques pures.

III.2.1. Influence de la dureté de la solution

Nous avons préparé des solutions calcocarboniques à des concentrations 20, 30, 40 et 50 °F en CaCO_3 . Avant le début de chaque expérience, le pH de la solution est ajusté au pH d'équilibre par rapport à la calcite (Tableau IV- 4).

Tableau IV- 4 : pH d'équilibre par rapport à la calcite

Solution de CaCO_3 /°F	20	30	40	50
pH _{éq} /calcite	7.14	6.82	6.62	6.4

Pour le traitement des images, nous nous sommes limités aux premiers instants de l'expérience avant la coalescence des cristaux. En effet, un recouvrement très important des germes ne permet plus de compter les cristaux avec une bonne précision.

La Figure IV- 12 représente les courbes chronoélectrogravimétriques mesurées au moyen de la microbalance à quartz. La modélisation montre qu'aux faibles concentrations, 20 et 30 °F dans la première zone de la courbe où la germination et la croissance ont lieu en même temps, la masse évolue en fonction d'une loi proche de t^3 ($m \sim t^3$).

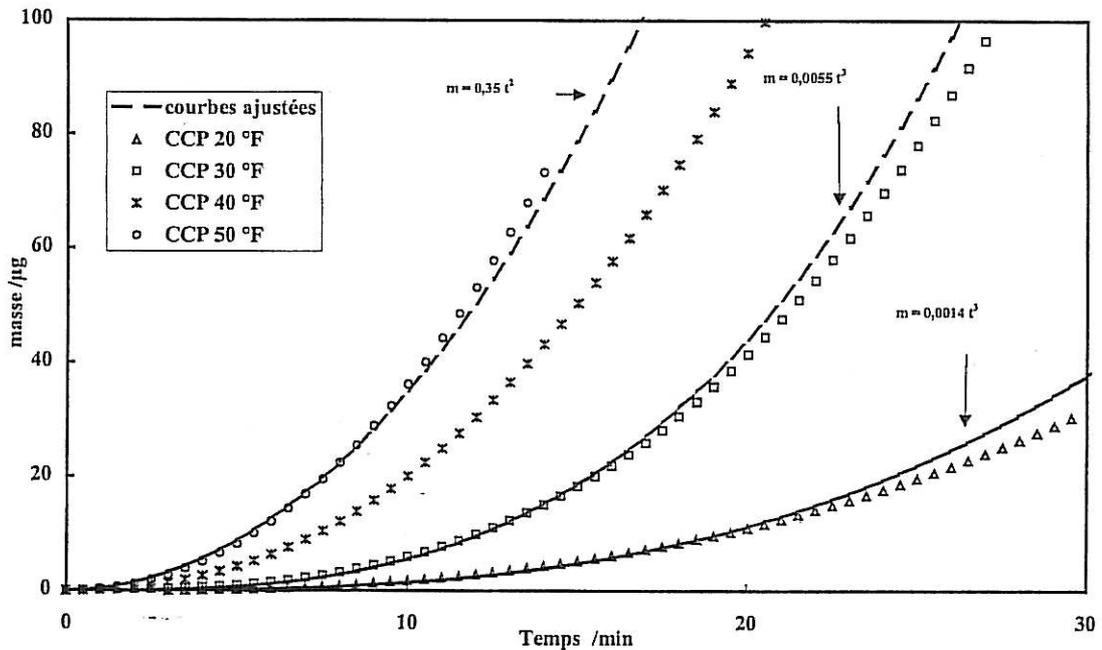


Figure IV- 12 : Courbes CEG pour différentes concentrations en CaCO_3

Le modèle théorique montre que nous sommes dans le cas d'une cinétique de germination progressive (Eq. IV-36). A forte concentration en CaCO_3 , 50 °F, la masse s'approche d'une loi parabolique en t^2 ce qui est en accord avec une cinétique de précipitation instantanée (Eq. IV-34).

Le traitement des séquences d'images enregistrées en cours de précipitation du tartre, nous a permis d'accéder au comptage des particules en fonction du temps (Figure IV- 13). Dans le cas des concentration 40 et 50 °F, les courbes en trait plein sont ajustées en utilisant l'équation de germination (Eq. IV-24). Le bon accord entre les valeurs expérimentales et les courbes ajustées conduisent à confirmer l'existence de la loi Poissonienne de germination dans le cas du recouvrement d'une surface métallique par un dépôt isolant. Pour une concentration de 20 °F, conformément à l'équation Eq IV-26, la cinétique de germination suit une loi dite progressive où le nombre de germe croît linéairement en fonction du temps. Ce résultat est en accord avec les mesures de masse montrées précédemment.

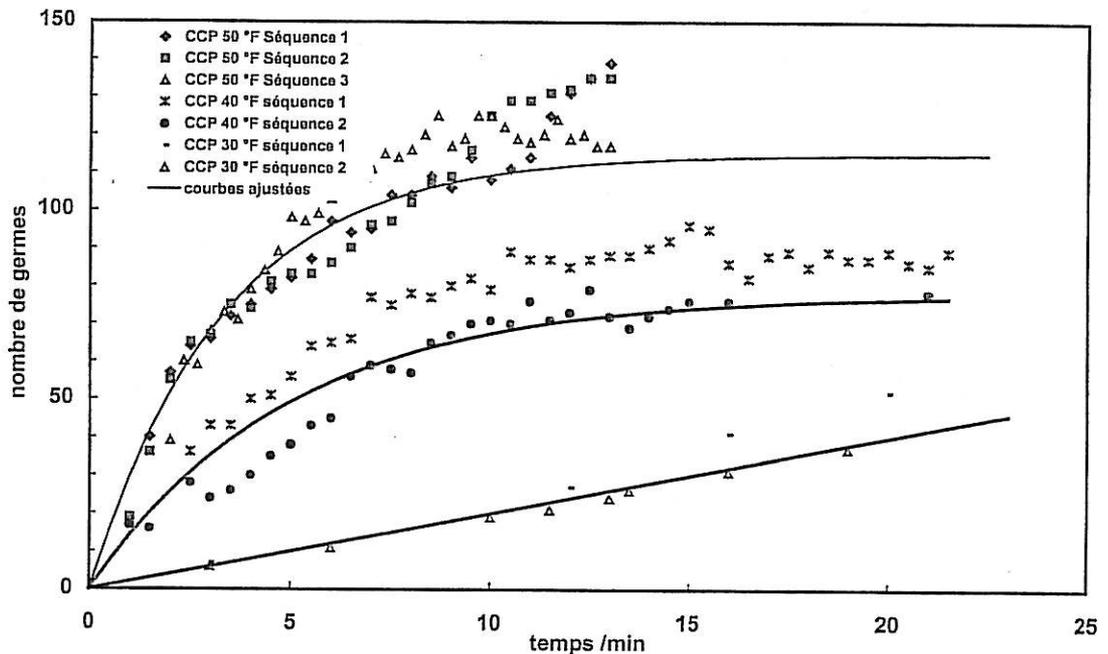


Figure IV- 13 : Cinétique de formation des germes de carbonate de calcium en fonction de la concentration de la solution en CaCO_3

L'un des avantages de notre technique d'étude est qu'elle permet de suivre *in situ* la vitesse de croissance latérale d'un seul cristal de calcite ou de vatérite (Figure IV- 14).

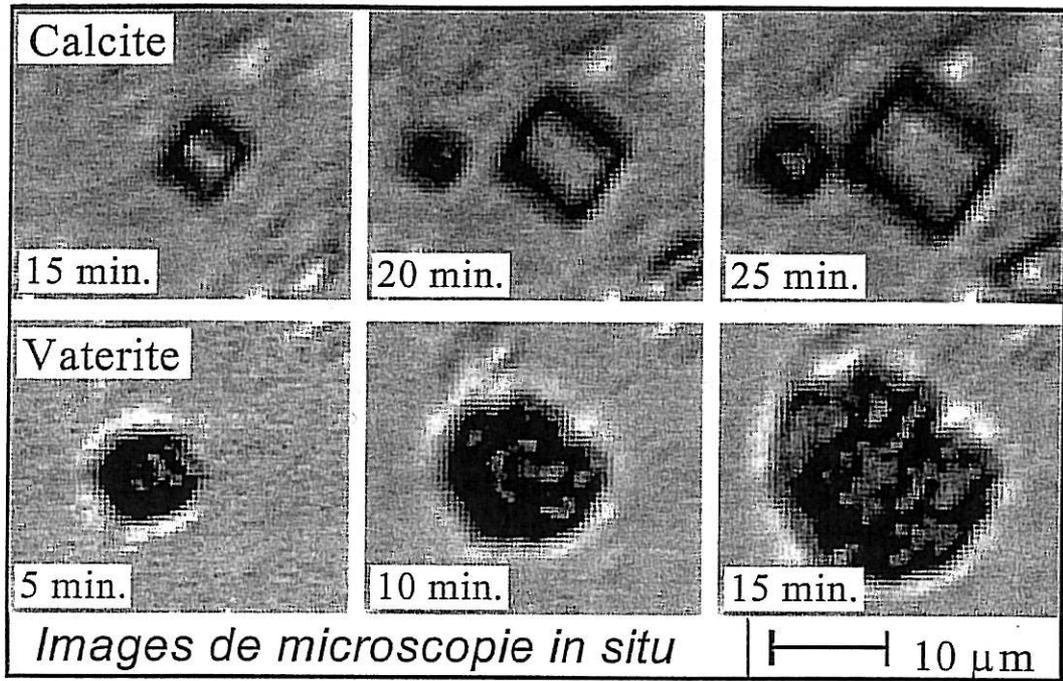


Figure IV- 14 : Images de microscopie in situ de croissance d'une calcite et d'une vaterite

Sur la Figure IV- 15, nous représentons les variations de la surface de germes calcite et de vaterite en fonction du temps et avant la coalescence des cristaux pour différentes concentrations en CaCO_3 .

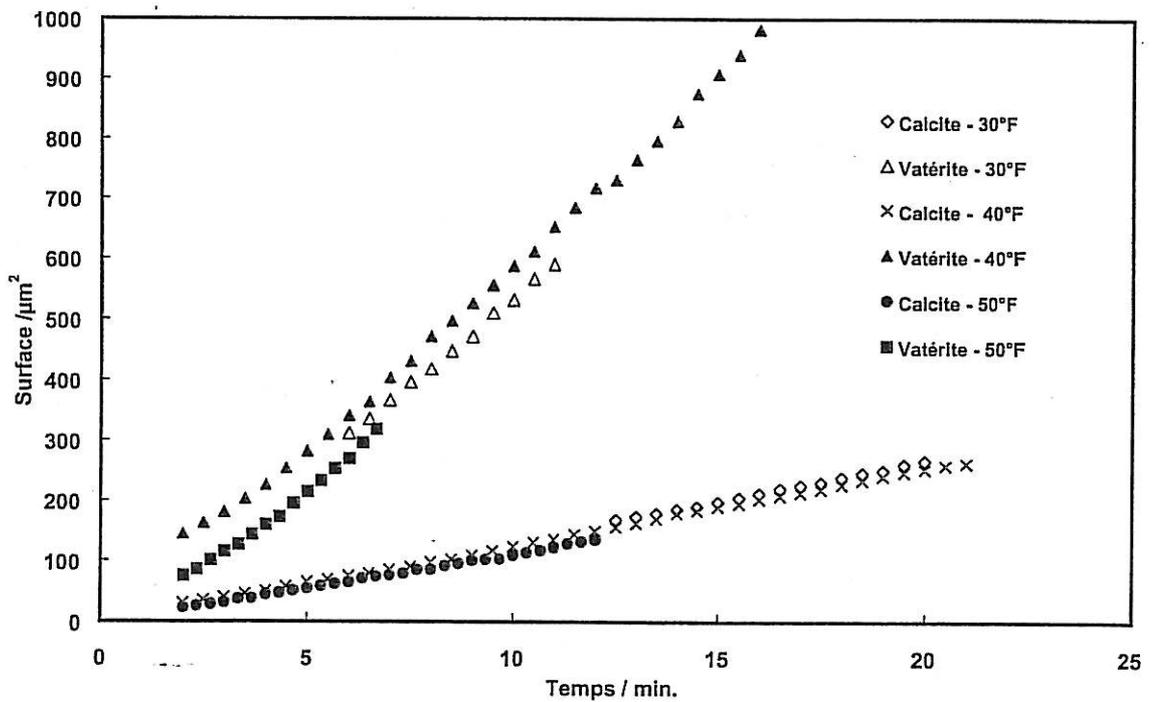


Figure IV- 15 : Cinétique de croissance de la vaterite et de la calcite à différentes concentrations de la solution en CaCO_3

L'étude individualisée de la croissance surfacique des cristaux montre une cinétique de croissance plus rapide dans le cas de la vaterite, résultat qui n'a pu être montré dans le cas d'une étude *ex situ* qui prenait en compte une surface moyennée de cristaux sur l'ensemble du champ observé. Nous montrons également aucun effet sensible de la concentration en CaCO_3 dans la solution sur la vitesse de croissance de la calcite et de la vaterite.

Ainsi, l'étude de la surface de l'électrode par traitement d'images montre que les effets de la concentration en CaCO_3 en solution observés sur les mesures de masse sont dus uniquement à une influence sur la cinétique de germination et non sur la croissance cristalline surfacique des germes.

Nous admettons dans un premier temps que la variation de la concentration influence uniquement la germination mais elle n'intervient pas sur la croissance cristalline. A cet égard, nous avons cherché à étudier d'autres paramètres pour déterminer ceux qui peuvent avoir influencer la croissance cristalline.

III.2.2. Influence du pH de la solution

Nous avons fixé la concentration de la solution CCP à 40 °F et nous avons fait varier son pH par dissolution ou dégazage de CO_2 . Trois valeurs de pH ont été choisies:

- pH d'équilibre par rapport à la calcite (pH = 6.62),
- pH où la solution est riche en CO_2 dissous (pH = 6.3),
- pH supérieur au pH d'équilibre (pH = 7.4).

Comme le montre la (Figure IV- 16), la vitesse de précipitation augmente avec le pH. Ainsi, si le pH de la solution augmente, le pH interfacial donc la sursaturation augmente aussi ce qui explique la germination à des temps plus courts.

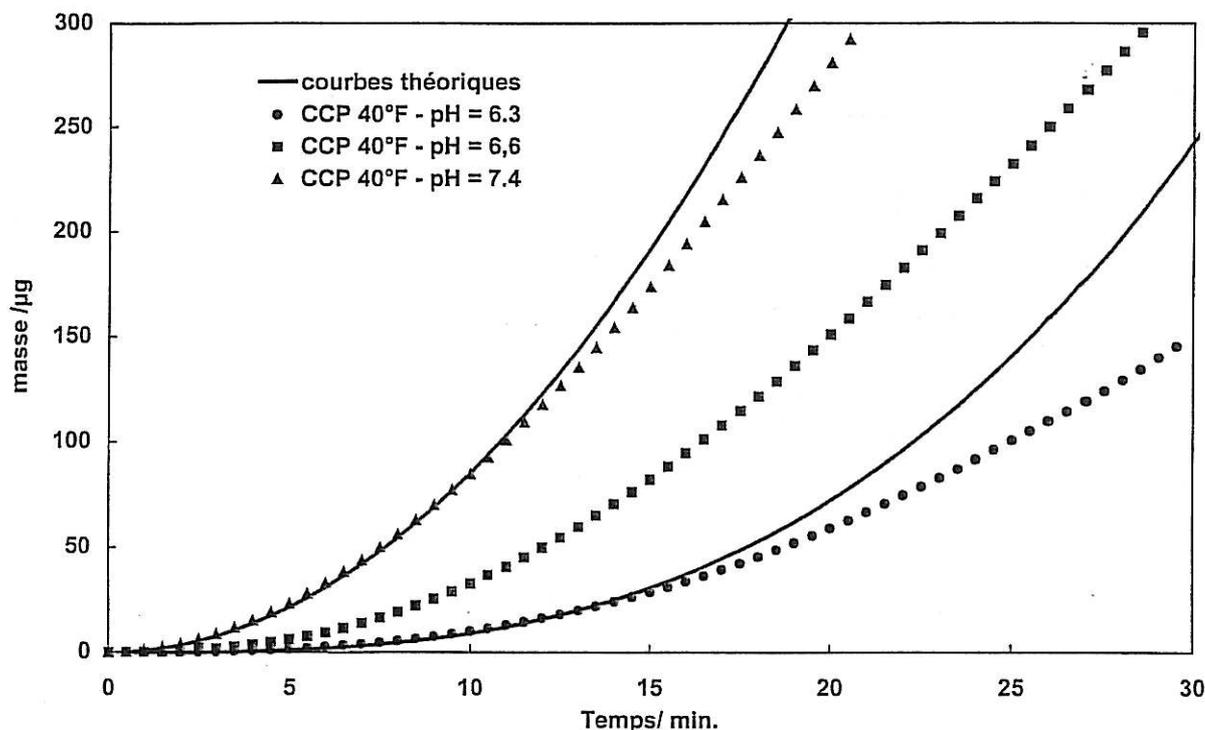


Figure IV- 16 : Courbes CEG obtenues à différents pH de la solution.

A un pH de 6.3 la germination suit une loi progressive aux premiers instants et la masse évolue en fonction de t^3 . Vers des pH élevés (pH = 7.4) la germination tend vers une loi de second ordre ce qui est en accord avec l'équation Eq. IV-34 correspondant à une germination instantanée. A un pH de 6.6 la germination suit une loi intermédiaire.

L'analyse d'image nous a conduit à déterminer le nombre de germes au cours du temps. Les résultats sont reportés sur la (Figure IV- 17). Conformément aux résultats obtenus précédemment pour différentes concentrations de CaCO_3 en solution, la germination suit une loi exponentielle pour des pH de 6,6 et 7,4 (Eq. IV-24). Dans le cas d'un pH plus faible (pH=6,3), la loi de germination tend vers une loi progressive.

Sur la Figure IV- 18, nous représentons la croissance bidimensionnelle de la calcite et de la vaterite en fonction du temps. Comme pour le cas d'une variation de concentration, le pH n'influence pas la cinétique de croissance d'un germe de CaCO_3 , qu'il soit sous forme vaterite ou calcite.

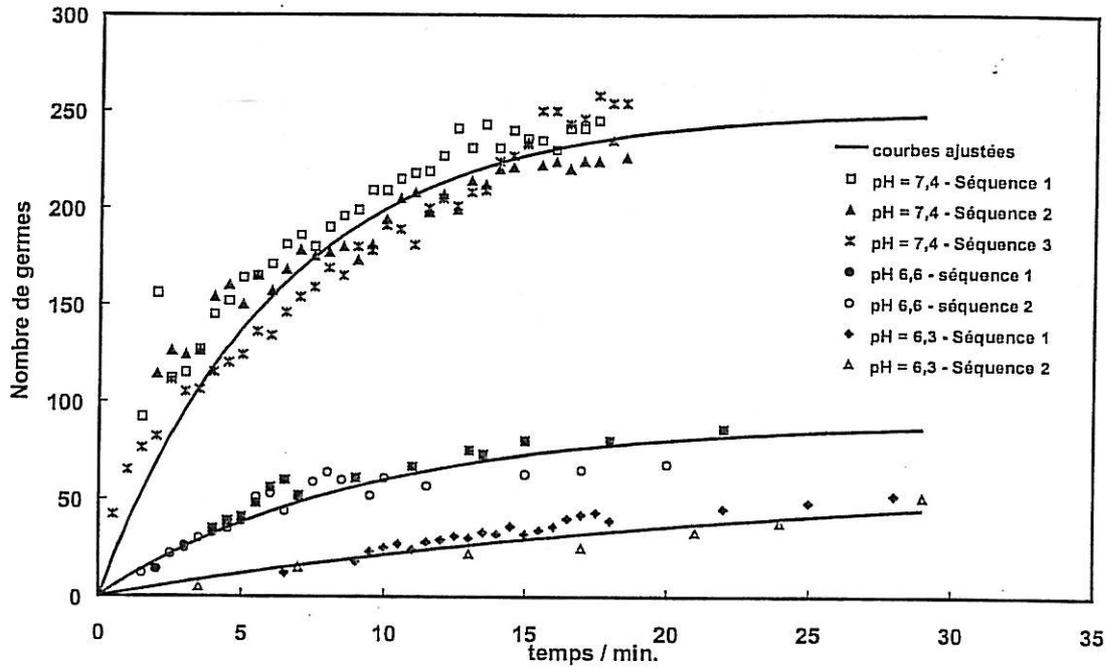


Figure IV- 17 : Cinétique de formation des germes de carbonate de calcium en fonction du pH de la solution pour une solution CCP à 40°F en CaCO_3

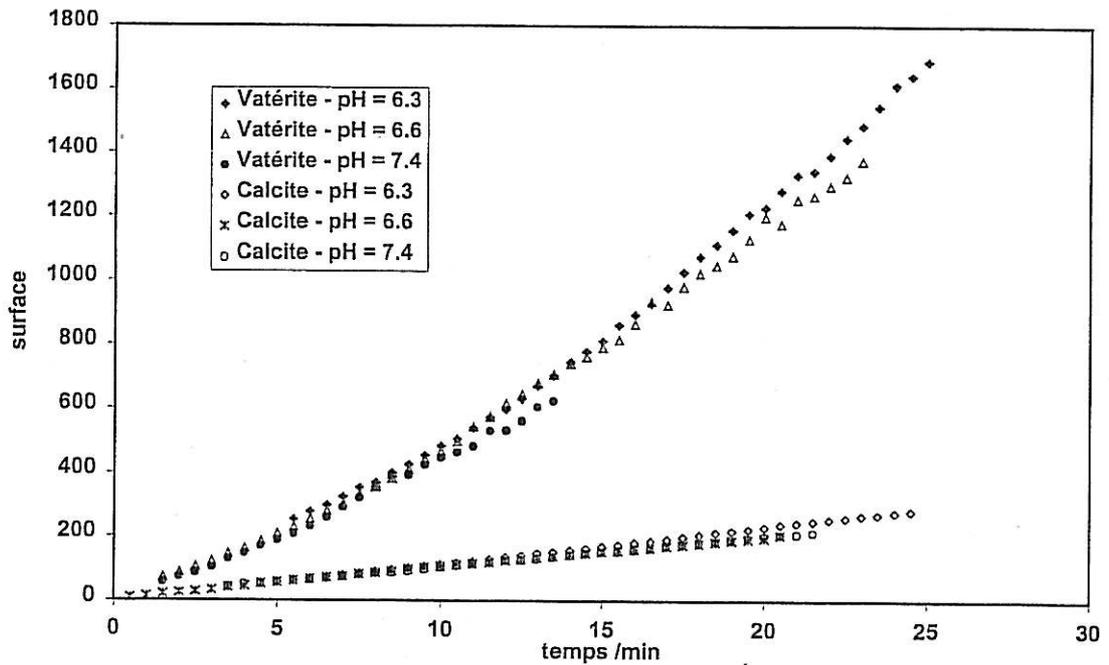


Figure IV- 18 : Cinétique de croissance de la vaterite et de la calcite à différents pH de la solution CCP à 40 °F en CaCO_3

III.3. CONCLUSION

L'étude cinétique de la germination – croissance du carbonate de calcium par une nouvelle technique d'analyse microscopique nous a permis de séparer l'étape de germination de l'étape de croissance cristalline. Nous avons ainsi montré que la cinétique de croissance dépend de la phase cristalline. La croissance bidimensionnelle d'un germe de vaterite est plus importante que celui d'une calcite sur un même dépôt. Dans les conditions où le transport de matière est suffisant, la concentration de la solution en CaCO_3 ainsi que son pH n'influencent que la germination. Ces paramètres n'ont en revanche aucun effet sur la cinétique de croissance surfacique des cristaux. Nous pouvons ainsi conclure que la cinétique de croissance cristalline est limitée par la réaction de surface de formation de CaCO_3 dans les conditions expérimentales abordées dans ce chapitre.

Bibliographie

- [1] GABRIELLI C., MAURIN G., POINDESSOUS G., ROSSET R., *Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process*. J. of Cristal Growth, 200, 236-250. 1999.
- [2] BEAUNIER L., GABRIELLI C., POINDESSOUS G., MAURIN G., ROSSET R. *Investigation of electrochemical calcareous scaling. Nuclei counting and morphology*. J. of Elec. Chem. 0, 1-13. 2001.
- [3] EUVRARD M., FILIATRE C., CRAUSAZ E. J., *A cell to study in situ electrocrystallisation of calcium carbonate*. J. of Cryst. Growth. 216, 466. 2000.
- [4] CACHET H., DEVOS O., FOLCHER G., GABRIELLI C., PERROT H., TRIBOLLET B. *Electrochemical and solid-state Letters*, 4, 23-25. 2001.
- [5] LEDION J., Thèse Doctorat 3^{ème} Cycle. Paris. 1969.
- [6] LEDION J., *Obtention et étude de dépôt minéraux protecteurs formés par voie électrolytique sur des surfaces métalliques*. Thèse de Doctorat d'Etat. Univ. Paris IV. 1977.
- [7] LE DUIGOU A., *Contribution à l'étude des mécanismes de l'entartrage. Application aux appareils antitartre électriques*. Thèse de Doctorat de l'Ecole Nat. Sup. d'Arts et Metiers. 1982.

- [8] BOUET V. *Interaction particules isolantes / électrode : Mise en œuvre de méthodes électrochimiques. Application aux revêtements composites électrolytiques.* Thèse de Doctorat, Univ. Paris VI. **1994.**
- [9] DESLUIIS C., FRATEUR I., MAURIN G., TRIBOLLET B. *Interfacial pH mesurment during the reduction of dissolved oxygen in a submerged imprining jet cell.* J. of APP. Elect., 27, 482-492. **1996.**
- [10] TOUZIN S. 1996. *Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens formés en présence d'écoulements. Application à la protection cathodique en milieu marin.* Thèse de Doctorat, Univ. de la Rochelle.
- [11] NEWMAN J. *Electrochemical systems.* 2nd edn., Prentice-Hall, Englwood Cliffs. **1991.**
- [12] 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 Docorat. Univ Paris 6. **1998.**
- [13] LEVICH V. G. *Physicochemical Hydrodynamics.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. **1962.**
- [14] CHIN D. T. and TSANG C. H., J. Electrochem. Soc. 125, 1461. **1978.**
- [15] Newman J. Ind. Ing. Chem. 7, 514. **1968 .**
- [16] BADGER W. L. *Dessalination and ocean technology.* Downen Publications. New- York. **1968.**
- [17] FLEISCHMANN F., THIRSK H. R., in: P. Delahay (Ed.), *Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol 3, Interscience, New York, **1963**
- [18] ABYANE M. Y., FLEISCHMANN F., LABRAM M., in: Weil, R. G., Baradas (Eds.), *Proc. Symp. Electro-crystallisation Proc./81-6*, The Electrochemical Society, New Jersey, **1981.**
- [19] AVRAMI M., J. Chem. Phys., 9, 177, **1941.**

CHAPITRE V

**ETUDE DES MODES D'ACTION DES SELS
ETRANGERS SUR LA PRECIPITATION DU
CaCO₃**

I. INTRODUCTION

Dans le troisième et le quatrième chapitres, nous nous sommes intéressés aux mécanismes conduisant à la formation d'un cristal de carbonate de calcium en utilisant une étude thermodynamique et cinétique en présence ou non de sels étrangers. Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de ces sels et des inhibiteurs d'entartrage sur la cinétique de formation de tartre ainsi que sur la morphologie et la minéralogie des dépôts calcaires.

Comme nous l'avons déjà signalé au premier chapitre, l'étude de l'influence des compagnons de cristallisation, quelque soit la concentration dans les eaux naturelles, sur la précipitation du carbonate de calcium a fait l'objet de nombreux travaux. Le paramètre cinétique de précipitation est généralement le plus étudié.

Le tartre obtenu au moyen de la méthode de dégazage en présence des sels étrangers n'a été analysé que par MEB. Par contre, au moyen des techniques électrochimiques, l'influence des sels sur la cinétique a pu être suivie par chronoampérométrie, [1,2] ou chronoélectrogravimétrie [3]. Dans la plus part des cas, ces études ont été complétées par une caractérisation des dépôts par MEB [1,2,3] et/ou par une mesure de l'impédance électrochimique [1,2]. Cette dernière technique permet de fournir des informations importantes sur la compacité des dépôts. Le tartre déposé par électrochimie a permis aussi l'étude structurale *in situ* au moyen de la diffraction des rayons X [4] pour déterminer l'influence du magnésium et des inhibiteurs d'entartrage sur la cristallographie et la morphologie de tartre. Ces techniques d'analyse du tartre ne peuvent, toutefois, aboutir qu'à une analyse globale de tout le dépôt. Or, ces précipités ne sont jamais composés d'une seule phase, calcite, aragonite ...

Avec des objectifs, géologiques, environnementaux ou océanographiques, les géochimistes se sont intéressés à l'interaction de la calcite avec des impuretés, surtout les cations bivalents. Ces cations, Me^{2+} , forment des solutions solides avec le carbonate de calcium, $\text{Ca}_{1-x}\text{Me}_x\text{CO}_3$ dans le réseau de la calcite. Les cations étudiés sont Mg^{2+} [5,6,7], Sr^{2+} [5,8,9], Cd^{2+} [8,9], Mn^{2+} [9].

D'autres travaux portent sur l'étude thermodynamique de ces solutions solides en déterminant leur énergie de formation [10], et cristallographique afin de mettre en évidence le mode

d'insertion de ces cations dans le réseau cristallin de la calcite[11,12]. Toutes ces études sont réalisées sur de la calcite précipitée par voie chimique. Par exemple, malgré le contrôle de la température, de la vitesse d'agitation et de la pression de CO_2 , il est difficile de contrôler la précipitation par la méthode de double décomposition [6,8]. Il y a un risque de coexistence de plus d'une phase.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier, à la fois, l'influence des constituants majeurs de l'eau (calcium, magnésium, sulfate, chlorure, sodium) d'une part, et des éléments présents à l'état de traces (manganèse, strontium, orthophosphate et nickel) d'autre part. Nous nous sommes basés dans cette étude sur plusieurs techniques chimiques, par dégazage, et électrochimique. Ces méthodes nous permettent d'étudier, à la fois, l'influence de la nature de la germination (homogène ou hétérogène) et des ions sur le tartre précipité. Ainsi, après une étude de l'influence des compagnons de cristallisation sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium, nous étudierons leur mode d'action qui a été peu étudié jusqu'à présent.

Une étude, morphologique, cristallographique et minéralogique basée sur les méthodes d'analyse MEB et spectroscopie Raman sera donc présentée. La spectroscopie micro-Raman permet de cibler et d'analyser un cristal. Cette analyse locale nous assure que s'il y a un changement sur le spectre Raman de l'une des variétés du carbonate de calcium, ce dernier ne sera dû qu'à l'action seule de l'ion étudié. Ces analyses doivent montrer s'il s'agit d'adsorption sélective d'ions sur des faces cristallines, d'insertion par substitution aux ions du système cristallin de base ou de formation de phases séparées.

II. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION

Les ions étudiés, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} , et PO_4^{3-} sont introduits dans une solution calcocarbonique pure à 40 °F en CaCO_3 (CCP) sous forme de sels $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 et $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Pour étudier l'influence des deux ions, sulfate et magnésium, simultanément nous les avons introduit sous forme de MgSO_4 .

II.1. TECHNIQUE DE DEGAZAGE

Les expériences effectuées dans le troisième chapitre pour l'étude de l'étape de germination, seront exploitées dans ce paragraphe pour une étude cinétique de la croissance cristalline.

Nous rappelons que les conditions opératoires sont :

- température, $T = 30^\circ\text{C}$,
- pression de CO_2 dans le gaz de dégazage, $P_{\text{CO}_2} = 310^{-4}$ atm.,
- pression de CO_2 dissous dans la solution au début de chaque expérience, $P_{\text{CO}_2} = 1$ atm.
- cellule de travail en polyamide,

Tout au long de l'expérience le pH et la concentration en calcium sont mesurés par dosage complexométrique à l'EDTA.

Nous avons mis en évidence dans le troisième chapitre deux types de précipitation, homogène et hétérogène, seuls les cristaux créés au sein de la solution seront analysés. Aussi, à la fin de chaque essai, le tartre est récupéré par filtration de la solution à travers des membranes Millipore $45\mu\text{m}$. Nous reviendrons ultérieurement sur l'analyse du tartre précipité sur la paroi.

II.1.1. Modèles cinétiques de précipitation

Pour exploiter mathématiquement les courbes de précipitation, deux modèles cinétiques ont été proposés lors de l'étude de la précipitation du CaCO_3 au moyen de cette technique [13]:

- un modèle du premier ordre dit modèle diffusionnel:

$$\ln \frac{T_{\text{Ca}} - T_{\text{Ca}_{\text{eq}}}}{T_{\text{Ca}_0} - T_{\text{Ca}_{\text{eq}}}} = k_D \cdot t \quad \text{Eq. V- 1}$$

- un modèle du second ordre dit de Reddy:

$$\frac{1}{T_{\text{Ca}} - T_{\text{Ca}_{\text{eq}}}} - \frac{1}{T_{\text{Ca}_0} - T_{\text{Ca}_{\text{eq}}}} = k_R \cdot t \quad \text{Eq. V- 2}$$

où - T_{Ca} : titre calcique au temps t ,

- $T_{\text{Ca}_{\text{eq}}}$: titre calcique quand la P_{CO_2} dans la phase liquide sera en équilibre avec celle du gaz de dégazage,

- T_{Ca_0} : titre calcique initial,

- k_D, k_R : constantes cinétiques.

Nous avons calculé les $T_{\text{Ca}_{\text{eq}}}$ à partir de l'Eq.III-36 à une $P_{\text{CO}_2} = 3.10^{-4}$ atm., pression de l'air atmosphérique utilisé comme gaz de travail (Tableau V- 1).

Tableau V- 1: Valeurs des TCa_{eq} par rapport à la calcite et l'aragonite pour $\text{TAC} = 40^\circ\text{F}$

TCa-TAC	Variété	$\text{TCa}_{\text{eq}} / ^\circ\text{F}$ à $\text{PCO}_2=3.10^{-4}$	$\text{TAC}_{\text{eq}} / ^\circ\text{F}$ à $\text{PCO}_2=3.10^{-4}$
0	Calcite	3,95	3,95
	Aragonite	4,70	4,70
50	Calcite	51,40	1,40
	Aragonite	51,78	1,78
100	Calcite	101,13	1,13
	Aragonite	101,44	1,44
150	Calcite	151,01	1,01
	Aragonite	151,28	1,28
200	Calcite	200,94	0,94
	Aragonite	201,18	1,18

II.1.2. Influence de la concentration en calcium

L'ion calcium est l'un des ions du système calcocarbonique. Sa présence dans les eaux de refroidissement est remarquable par sa forte concentration, entre 200 et 250°F, dans les eaux d'appoint et de bassin (Tableau I-3).

La Figure V- 1 montre qu'à un titre alcalimétrique complet fixe, $\text{TAC} = 40^\circ\text{F}$, l'augmentation de la concentration en Ca^{2+} accélère la germination.

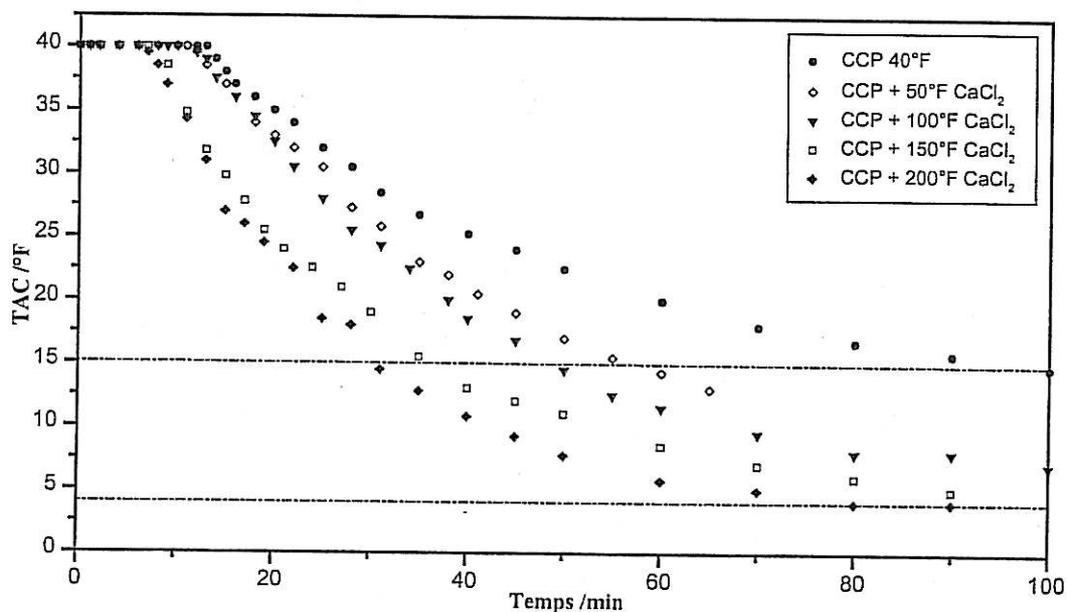


Figure V- 1 : influence de la dureté permanente sur les courbes de précipitation

La concentration de calcium équilibrant (palier de fin de précipitation) devient de plus en plus faible, elle passe de 15°F pour Y = 0 à moins que 5°F pour Y = 200°F. Rappelons que Y = TCa - TAC.

La germination est plus rapide et le nombre de germes formé est plus important quand la concentration en calcium augmente ce qui explique la chute de pH qui devient plus importante au début la phase de croissance cristalline (Figure V- 2). En effet, la chute de pH est due à la libération de H⁺ lors de la précipitation suite à la réaction :

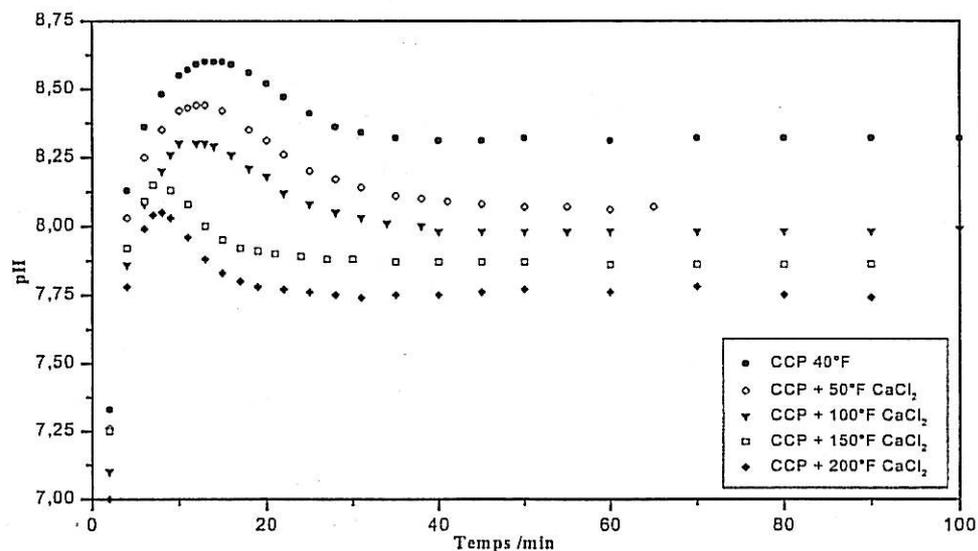


Figure V- 2 : Suivie du pH en fonction du temps de dégazage. Influence de la dureté

Si la germination n'a lieu qu'à partir des ions Ca²⁺ et CO₃²⁻, comme nous l'avons montré au chapitre précédent la croissance, une fois les germes formés, peut avoir lieu à partir des rares ions CO₃²⁻ qui existent en solution et surtout des anions HCO₃⁻ comme le montre la chute de pH. Les protons libérés par la réaction R V-1 vont réagir avec HCO₃⁻ selon:



ce qui explique la hausse de la PCO₂ après la précipitation dans la Figure V- 3.

Comme le balayage gazeux se poursuit, le dégazage se produit vis-à-vis de ce CO₂ de néoformation [14]. Au début de la précipitation et à des faibles concentrations en calcium la vitesse de dégazage excède celle de formation de ce CO₂. Quand la cinétique de germination-croissance devient plus importante, une augmentation de la PCO₂ est observée dans la solution dès que la germination se déclenche. Dans ces conditions la vitesse de la réaction

RIV-2 est très rapide et l'air atmosphérique utilisé comme gaz de travail, ne peut chasser tout le CO_2 (Figure V- 3- CCP+200°F)

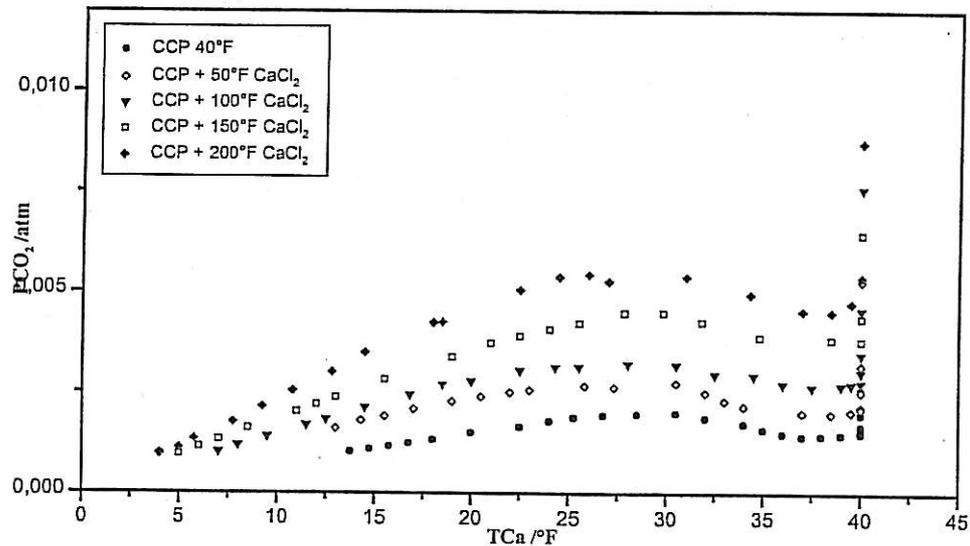


Figure V- 3 : Suivi du comportement de PCO_2 au cours de la précipitation

Sur le Tableau V- 2, nous reportons les paramètres cinétiques et le type de contrôle donné par la modélisation. La précipitation suit un modèle diffusionnel pour toutes les concentrations en calcium. La vitesse de précipitation augmente avec la concentration en calcium, elle se multiplie par 2 si on ajoute 200°F en calcium à la solution CCP de départ.

Tableau V- 2 : Variation des paramètres cinétiques de précipitation en fonction de la concentration du calcium ajouté à une solution CCP ($\text{TCa} = \text{TAC} = 40^\circ\text{F}$) à $\text{PCO}_{2\text{gaz}} = 3.10^{-4}$ atm.

solutions	$[\text{Ca}^{2+}]$ °F ajouté	Tg	k_D / min^{-1}	R^2	$k_R /$ °F.min $^{-1}$	R^2	Modèle
C1	0	13	16,5	0,99	9,11	0,97	DIF FUS ION NEL
C2	50	11	22,8	0,99	9,8	0,96	
C3	100	10	25,8	0,98	14,6	0,95	
C4	150	7	30,1	0,97	22	0,93	
C5	200	6	35,6	0,97	32,5	0,92	

Le carbonate de calcium précipite sous la forme de vaterite en fleur à partir d'une solution calcocarbonique pure à 40°F (photo1-PIII). L'ajout de quantités croissantes de calcium a pour effet de faire apparaître la calcite qui reste minoritaire devant la vaterite (photo2-PIII). L'analyse Raman de ces variétés donne des spectres de carbonate de calcium pur. Ce qui

exclu toute influence de l'ion chlorure, seul ion étranger au système calcocarbonique, sur la morphologie et la minéralogie des dépôts.

II.1.3. Effet de l'ion magnésium

L'ion magnésium, connu pour son effet inhibiteur de la germination et de la croissance cristalline [15,16], est présent dans l'eau de refroidissement à une concentration voisine de 100°F. Dans cette eau la concentration en calcium est aussi importante ($\text{Mg}/\text{Ca} = 0,4$). Nous avons donc étudié l'influence de cet ion à différentes concentrations en calcium.

A faible concentration en calcium (40°F) l'ion Mg^{2+} , augmente le pH de début de la précipitation et réduit sa chute après la phase de germination (Figure V- 4).

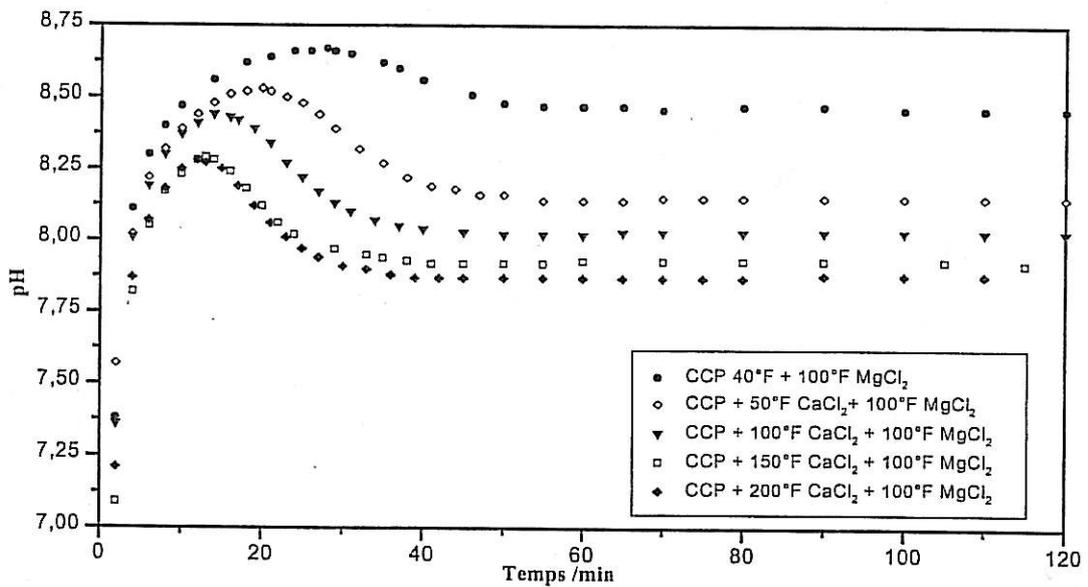


Figure V- 4 :Influence du magnésium sur la variation du pH à différentes duretés calciques

Le dégazage doit être plus poussé pour des rapports importants en Mg/Ca où l'étape de germination est plus longue (Figure V- 5). Le nombre de germes est moins important. La quantité de CO_2 néoformé dans la solution, selon la *RV-2*, est faible au début de la précipitation de manière à ce que la vitesse de dégazage reste plus importante.

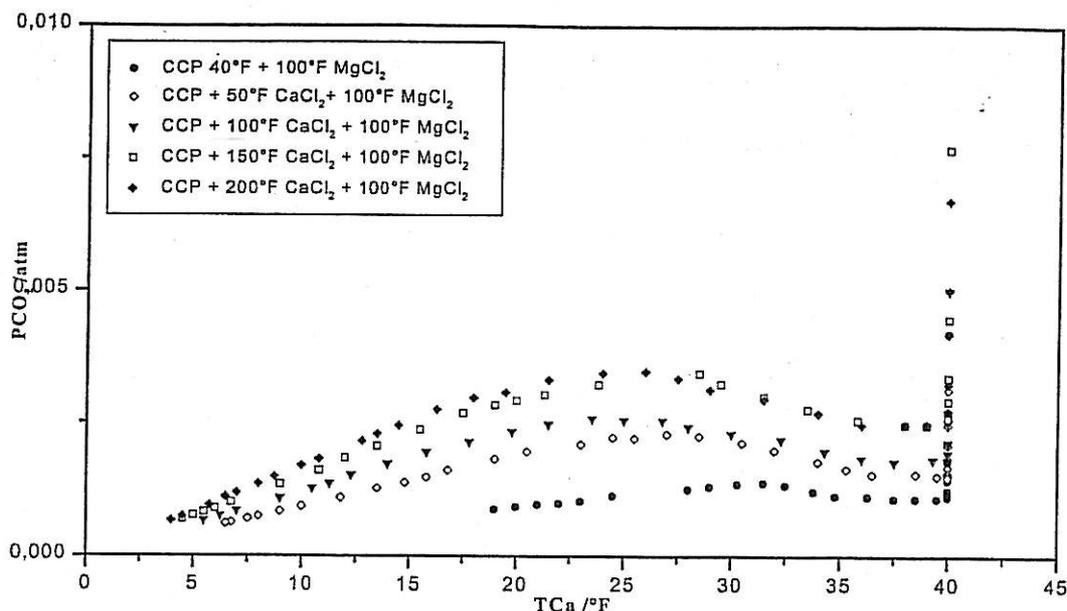


Figure V- 5 : Variation de la PCO₂ au cours de la précipitation en fonction de la concentration en calcium

A un rapport Mg/Ca = 2,5, la présence de l'ion Mg²⁺ influence la germination, le Tg passe de 13 à 26 min, et la vitesse de croissance cristalline diminue et change de modèle du premier au second ordre (Tableau V- 3). Vers des rapports plus faibles (Mg/Ca = 1,11), la présence de l'ion calcium masque l'effet inhibiteur du magnésium sur la cinétique de germination et la vitesse de croissance cristalline.

Tableau V- 3: Variation des paramètres cinétiques de précipitation en fonction de la concentration du calcium ajouté à une solution CCP contenant 100°F Mg²⁺ à PCO_{2gaz}=3.10⁻⁴ atm.

solution	[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺]	Tg min	k _D min ⁻¹	R ²	k _R °F ⁻¹ min ⁻¹	R ²	Modèle
M1	2,5	26	10,3	0,95	4,53	0,99	Reddy
M2	1,11	20	17,5	0,98	11,7	0,95	DIF FUS ION NEL
M3	0,71	14	23,9	0,98	17,5	0,93	
M4	0,52	12	24,5	0,98	20,2	0,96	
M5	0,41	10	27,9	0,98	22,6	0,89	
C1	0	13	16,5	0,99	9,11	0,97	

La présence du magnésium n'agit pas seulement sur la cinétique de précipitation mais aussi sur la stabilité des phases du carbonate de calcium. Ainsi, il transforme la vaterite, variété obtenue en absence de cet ion, en aragonite pour tous les rapports magnésium/calcium (photos 3,4-PIII). Le spectre Raman de cette aragonite est similaire à celui d'une aragonite obtenue à partir d'une solution calcocarbonique pure.

II.1.4. Influence de l'ion sulfate

L'ion sulfate est l'un des anions les plus abondants dans les eaux naturelles où il peut atteindre des concentrations très élevées (2 à 3 g L^{-1}). Cet ion SO_4^{2-} est beaucoup moins étudié que le Mg^{2+} et son mode d'action dans le processus de précipitation du tartre reste encore mal défini.

L'étude de l'influence de cet ion sur la cinétique de précipitation montre les mêmes effets sur les courbes de pH (Figure V- 6) que celui du magnésium.

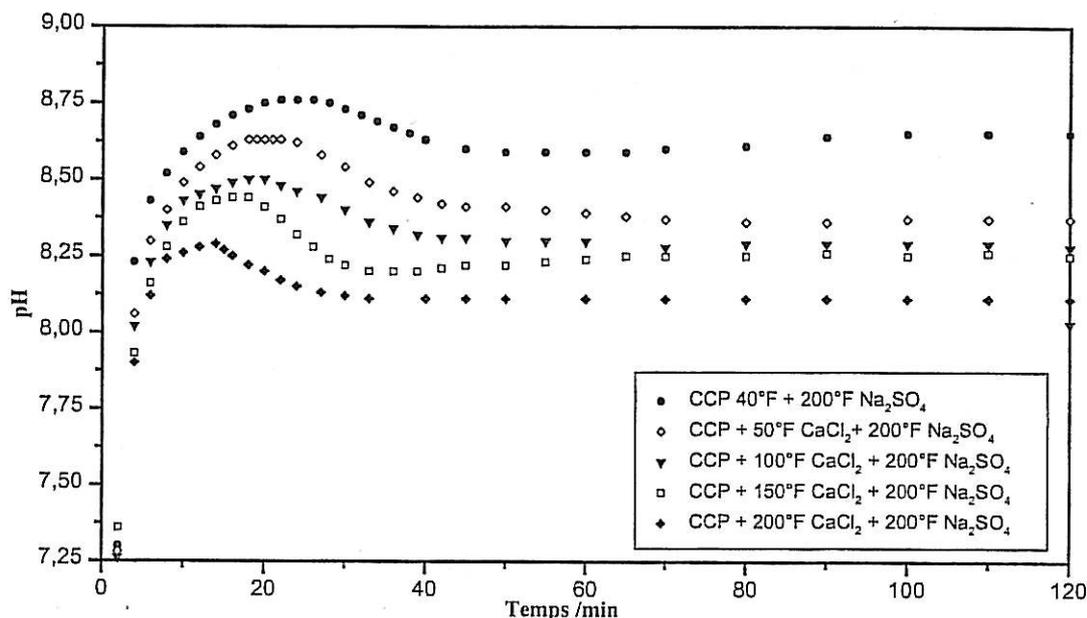


Figure V- 6 :Influence des sulfates sur la variation du pH à différentes concentrations en calcium

L'exploitation mathématique des courbes de précipitation montre qu'en présence des sulfates la croissance cristalline suit un modèle de second ordre pour tous les rapports molaires sulfate/calcium (Tableau V- 4).

Tableau V- 4: Variation des paramètres cinétiques de précipitation en fonction de la concentration du calcium ajouté à une solution CCP contenant 200°F SO_4^{2-} à $\text{PCO}_{2\text{gaz}}=3.10^{-4}$ atm.

solution	$[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ca}^{2+}]$	Tg min	k_D / min^{-1}	R^2	k_R $^{\circ}\text{F}^{-1}\text{min}^{-1}$	R^2	Modèle
S1	5	29	5.31	0.89	2.23	0.96	R
S2	2.22	23	8.16	0.96	3.42	0.97	E
S3	1.42	19	10.5	0.97	4.48	0.99	D
S4	1.05	16	11.2	0.96	5.14	0.99	D
S5	0.83	13	12.4	0.88	5.79	0.99	Y
C1	0	13	16.5	0.99	9.11	0.97	DIFF.

A un rapport sulfate/calcium de 0,625, les sulfates font apparaître de la calcite et influencent la morphologie de la vaterite. Elle se présente sous forme de feuillets épais. Remarquons aussi, qu'elle transforme certains cristaux de vaterite en aragonite secondaire qui n'apparaissent pas en absence de cet anion (photo 5-PIII). A un rapport plus élevé (1,25) la fraction de calcite devient plus importante (photo 6-PIII). La transformation de la vaterite en aragonite est accélérée pour un rapport 2,25 et la fraction calcite devient minoritaire (photo 1-PIV). Cette calcite disparaît complètement pour un rapport 5 (photo 2-PIV).

L'analyse Raman de ces variétés montre des changements sur les spectres de la vaterite et de la calcite. Des pics supplémentaires (à 998 cm^{-1} pour la vaterite et 1018 cm^{-1} pour la calcite) aux vibrations de l'ion carbonate dans ces variétés sont détectés. Nous reviendrons dans le paragraphe suivant sur l'interprétation de ces spectres.

La photo 3 de la planche IV correspond à un tartre déposé à partir d'une solution CCP contenant, à la fois, 100°F en Mg^{2+} et 200°F en SO_4^{2-} . La présence des ions sulfates influence la morphologie de l'aragonite précipitée en présence du seul ion magnésium (photo 3 - PIII). Deux morphologies d'aragonite secondaire sont observées. Des aiguilles épaisses et des boules d'aiguilles très fines et très nombreuses .

II.1.5. Influence de NaCl

L'analyse chimique des eaux étudiées montre aussi une forte concentration en NaCl, de l'ordre de 10 g.L^{-1} , soit 855°F (Tableau I-3). Ce sel intervient surtout pour augmenter la force ionique de la solution. Son influence sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium commence à des concentrations supérieures à 85°F (Tableau V- 5). Une fois la germination déclenchée, la vitesse de croissance cristalline devient de moins en moins importante pour des concentrations croissantes en NaCl. Une concentration de 855°F en NaCl réduit de plus de trois fois la vitesse de précipitation. Si nous admettons que la nature des ions Na^+ et Cl^- n'ont aucun effet sur la formation des cristaux de carbonate de calcium, nous attribuons la réduction de la vitesse de germination – croissance à l'effet de la seule force ionique.

Tableau V- 5: Variation des paramètres cinétiques en fonction de l'ajout de quantité croissante en NaCl à une solution CCP

	I	Tg min	k_D min^{-1}	R^2	k_R $^{\circ}\text{F}^{-1}$ min^{-1}	R^2	Modèle
CCP	0.012	13	16.5	0.99	9.11	0.97	DIFF.
CCP+85.5°F NaCl	0.029	13	16.5	0.94	7.76	0.99	R
CCP+256.5°F NaCl	0.063	20	12.8	0.89	5.15	0.97	E
CCP+427.5°F NaCl	0.097	24	7.78	0.89	3.03	0.97	D
CCP+598.5°F NaCl	0.132	27	7.45	0.9	2.97	0.98	D
CCP+855°F NaCl	0.183	36	7.54	0.87	2.7	0.99	Y

A une force ionique $I = 0,42$, due à l'ajout de 100 °F en $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le temps de germination est de 26 min et la vitesse de précipitation est de $4,53 (^{\circ}\text{Fmin})^{-1}$ (Tableau V- 3). Pour une force ionique plus élevée et en remplaçant l'ion magnésium par l'ion sodium, c'est le cas de l'essai CCP + 256,5°F en NaCl, malgré une force ionique plus importante le temps de germination ainsi que la vitesse de précipitation restent inférieurs à ceux observés en présence de magnésium. Ceci montre qu'en plus de la force ionique la nature de l'ion intervient également sur la cinétique de la croissance cristalline. Dans le chapitre précédent nous avons déjà montré l'effet de la nature de l'ion sur la germination.

En présence de NaCl, le CaCO_3 précipite majoritairement sous forme de la variété aragonite secondaire (photos 4 et 5-PIV). L'analyse chimique aux RX et les spectres Raman enregistrés montrent que ces dépôts sont formés uniquement de carbonate de calcium.

II.2. TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE

Nous avons également utilisé la technique de précipitation du carbonate de calcium par voie électrochimique pour une étude de l'effet des sels étrangers sur la cinétique de précipitation. Parmi les solutions étudiées, des eaux de mêmes compositions que celles utilisées dans la méthode de dégazage sont testées au moyen de cette méthode.

Le montage expérimental et la technique sont présentés dans le deuxième chapitre. Pour tous les essais nous avons fixé le débit de circulation de la solution dans la cellule à jet à $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($Re = 300$). Le potentiel imposé entre les deux électrodes de référence, au calomel saturée, et de travail, quartz (6 ou 9 MHz) recouvert d'or, est de -1 Volt/ECS .

Planche III

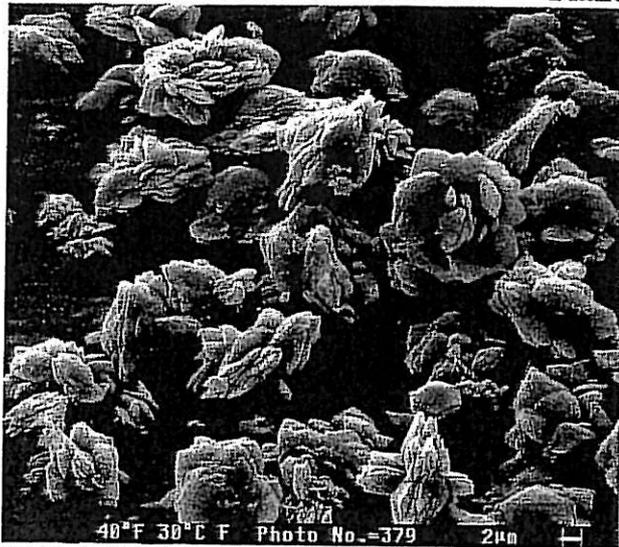


Photo 1: Solution calcocarbonique 40°F CaCO_3

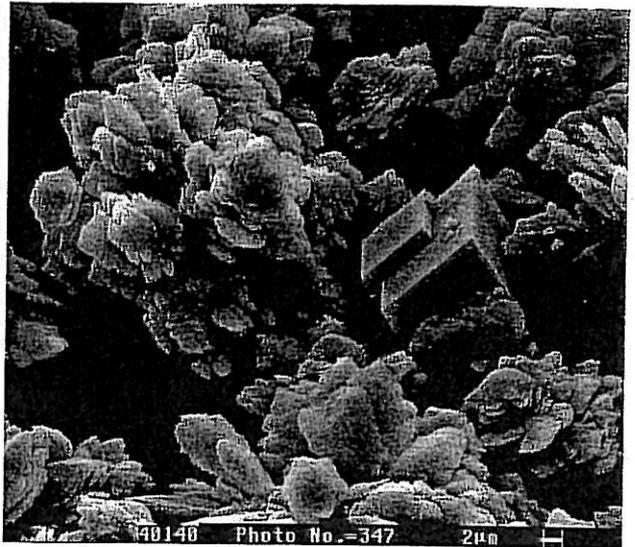


Photo 2: 40°F CaCO_3 + 100°F CaCl_2

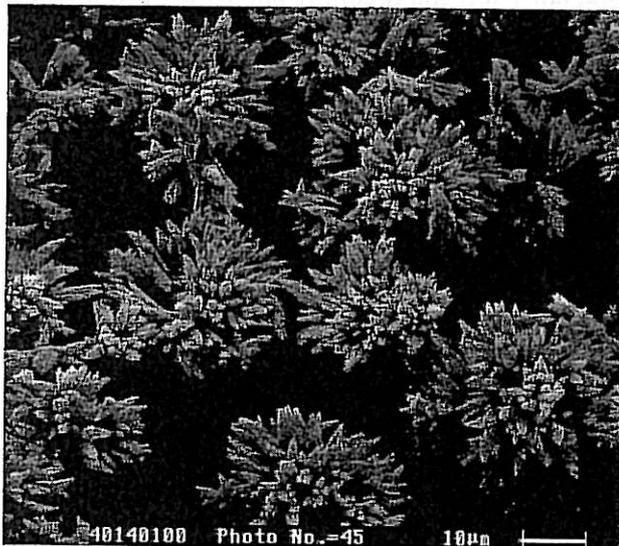


Photo 3: $\text{Mg}/\text{Ca} = 0,72$

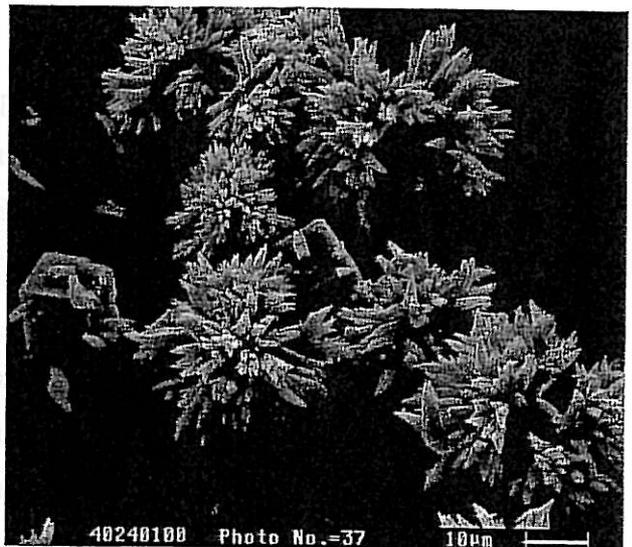


Photo 4: $\text{Mg}/\text{Ca} = 0,41$

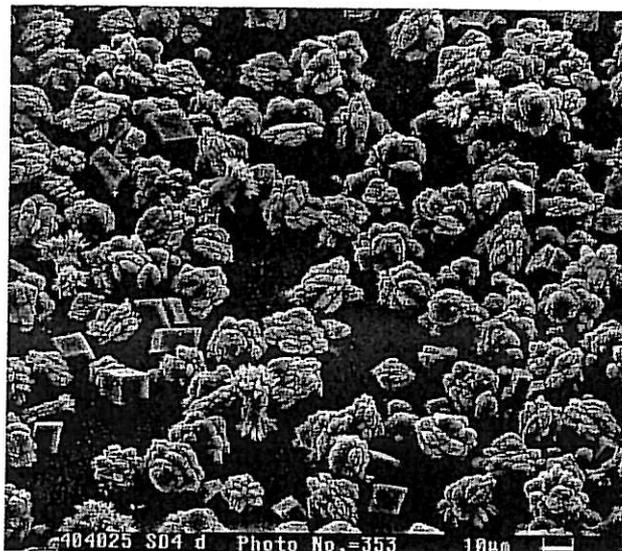


Photo 5: $\text{SO}_4/\text{Ca} = 0,625$

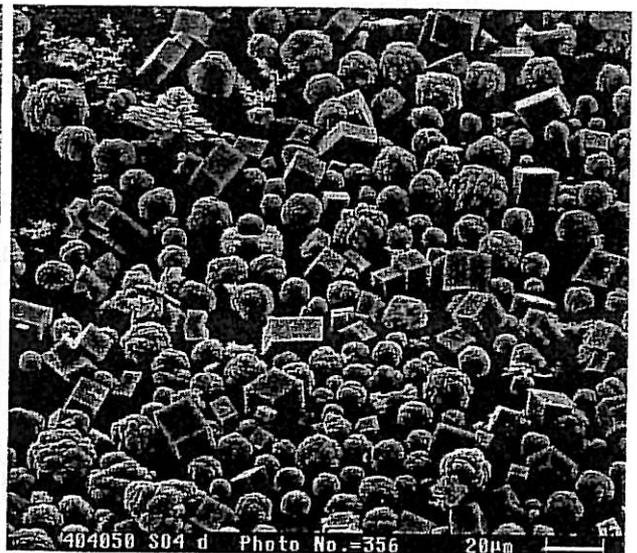
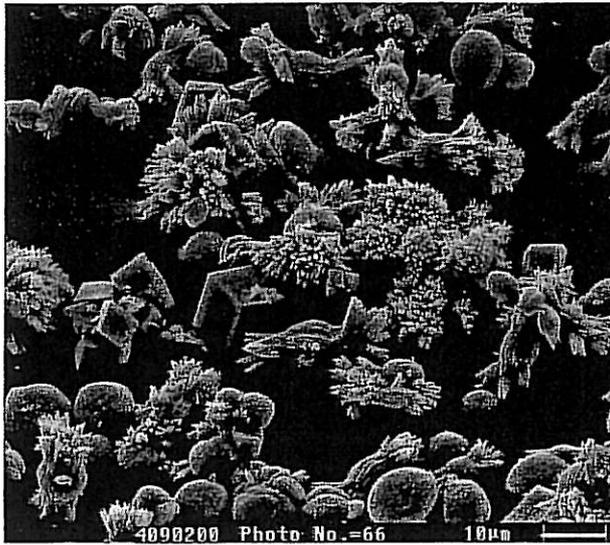
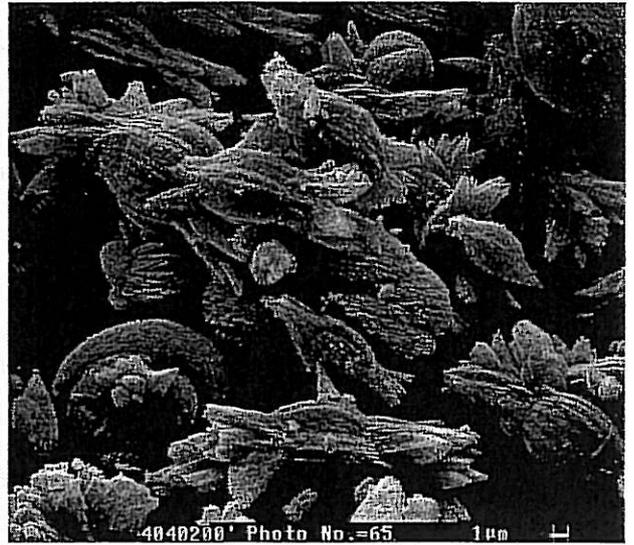


Photo 6: $\text{SO}_4/\text{Ca} = 1,25$

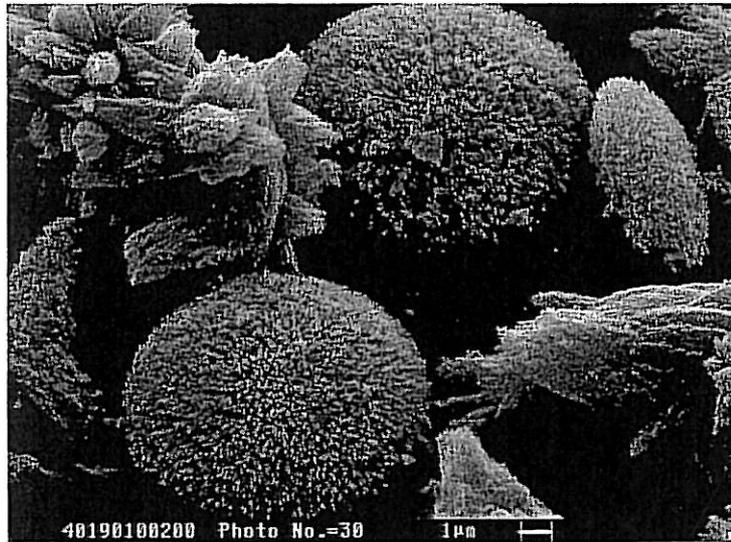
Planche IV



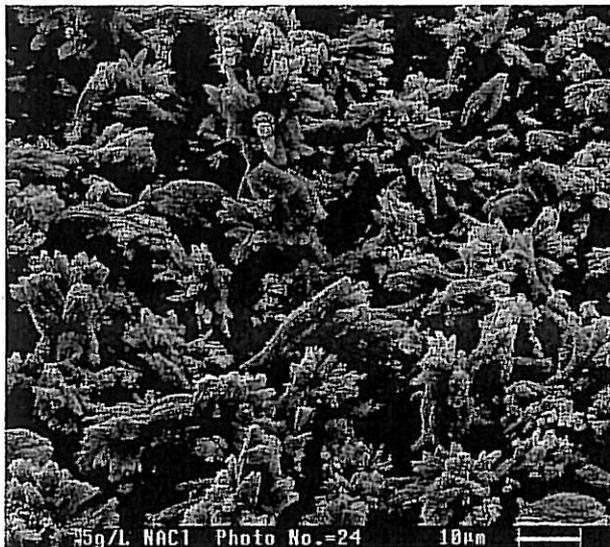
4000200 Photo No.=66 10µm
Photo 1: $\text{SO}_4/\text{Ca} = 2,25$



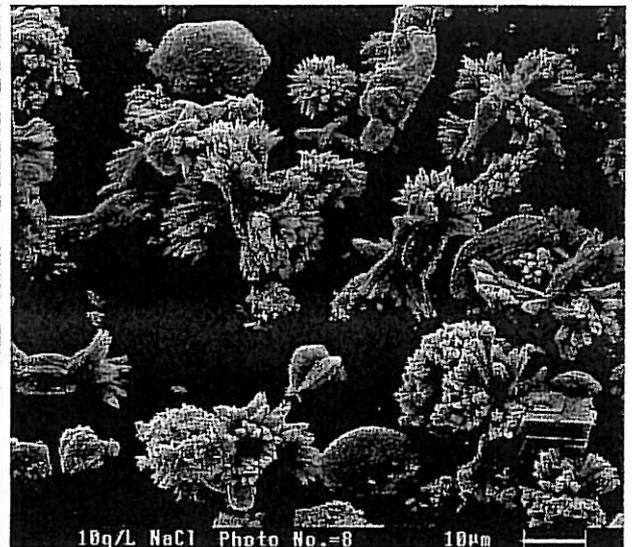
4040200' Photo No.=65 1µm
Photo 2: $\text{SO}_4/\text{Ca} = 5$



40190100200 Photo No.=30 1µm
Photo 3: $\text{Mg}/\text{Ca} = 2.5$ et $\text{SO}_4/\text{Ca} = 5$



5g/L NaCl Photo No.=24 10µm
Photo 4: CCP + 5 g/L NaCl



10g/L NaCl Photo No.=8 10µm
Photo 5: CCP + 10 g/L NaCl

Pour pouvoir comparer les résultats entre eux nous avons fixé le pH de la solution avant le début de l'expérience au pH d'équilibre par rapport à la calcite, c'est à dire pour un coefficient de sursaturation $\beta = 1$. Sachant que $\beta = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{\pi_c}$ où π_c est le produit de solubilité de la calcite qui est la forme la plus stable du carbonate de calcium.

II.2.1. Influence des cations

Les eaux naturelles peuvent présenter, en faibles concentrations, plusieurs cations métalliques tel que Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} et Cu^{2+} . Les ions Fe^{2+} et Cu^{2+} ne sont pas stables dans les conditions de travail, solutions alcalines et aérées, nous nous sommes limités aux cations Mg^{2+} et Mn^{2+} .

II.2.1.1. L'ion magnésium

L'ion magnésium est introduit à différentes concentrations à la solution CCP. Le relevé de la masse en fonction du temps (Figure V- 7) permet de déterminer le temps de germination T_g et la vitesse de précipitation en fonction de la concentration en Mg^{2+} représenté par le rapport

de concentration $R = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]}$ (Tableau V- 6).

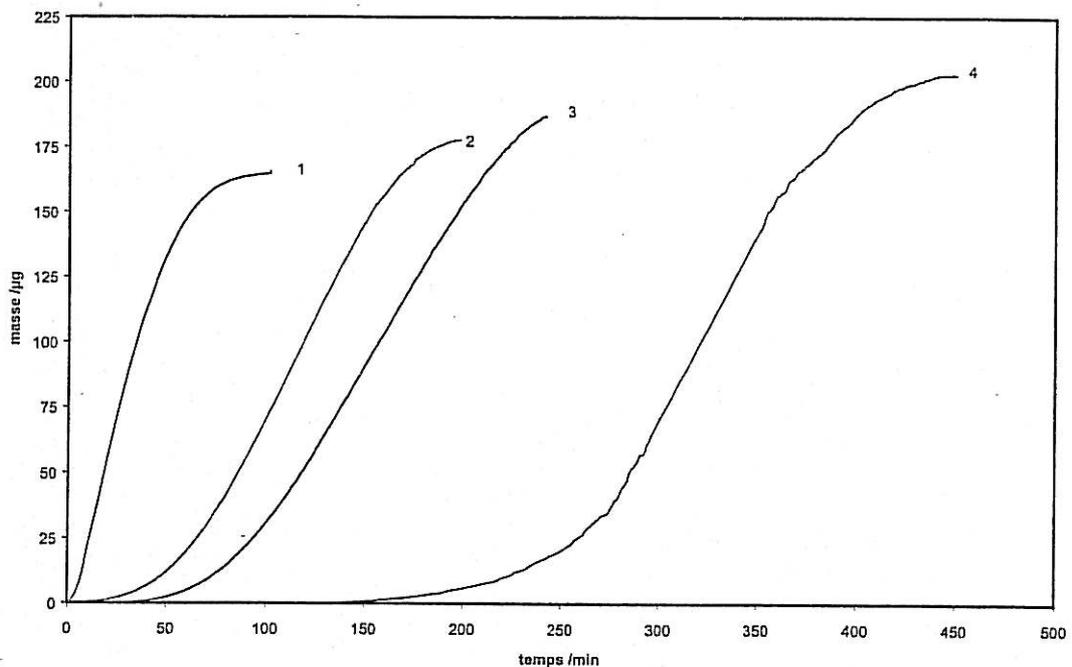


Figure V- 7 : Effet de l'addition en quantité croissante de l'ion Mg sur la vitesse de germination - croissance du CaCO_3 . (1) : $R=0$, (2) : $R=1.25$, (3) : $R=2.5$, (4) : $R=4$

L'examen de ce tableau met en évidence l'influence de cet ion sur le temps de germination qui passe de 3 à 48 min pour des solutions augmentant de $R = 0$ à $R = 1,25$, soit pour l'ajout de $50 \text{ }^\circ\text{F}$ en Mg^{2+} . Il tend vers des valeurs supérieures à des concentrations plus élevées, 226 min à $R = 4$. L'ion Mg^{2+} inhibe la germination et la vitesse de précipitation est réduite à 50% pour un rapport de 4.

Tableau V- 6. Variation des paramètres cinétiques de précipitation en fonction du rapport Mg/Ca

	0 mol/L Mg (Mg/Ca)=0	$5 \cdot 10^{-3}$ mol/L Mg (Mg/Ca)=1,25	10^{-2} mol/L Mg (Mg/Ca)=2,5	$1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L Mg (Mg/Ca)=4
TG /min	3	48	72	226
TE /min	52	140	208	370
VE / $\mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	3	1,50	1,28	1,19

A la différence des eaux de mer, où le rapport R peut atteindre 5, certaines eaux naturelles contiennent en plus d'une forte concentration en magnésium une dureté calcique importante tel est le cas des eaux saumâtres, où $R < 1$. Dans ce contexte nous avons testé l'influence de la dureté calcique sur la vitesse de germination-croissance du CaCO_3 . L'ion Ca^{2+} est ajouté à différentes concentrations à une solution d'eau magnésienne ($R = 2,5$) (Figure V- 8).

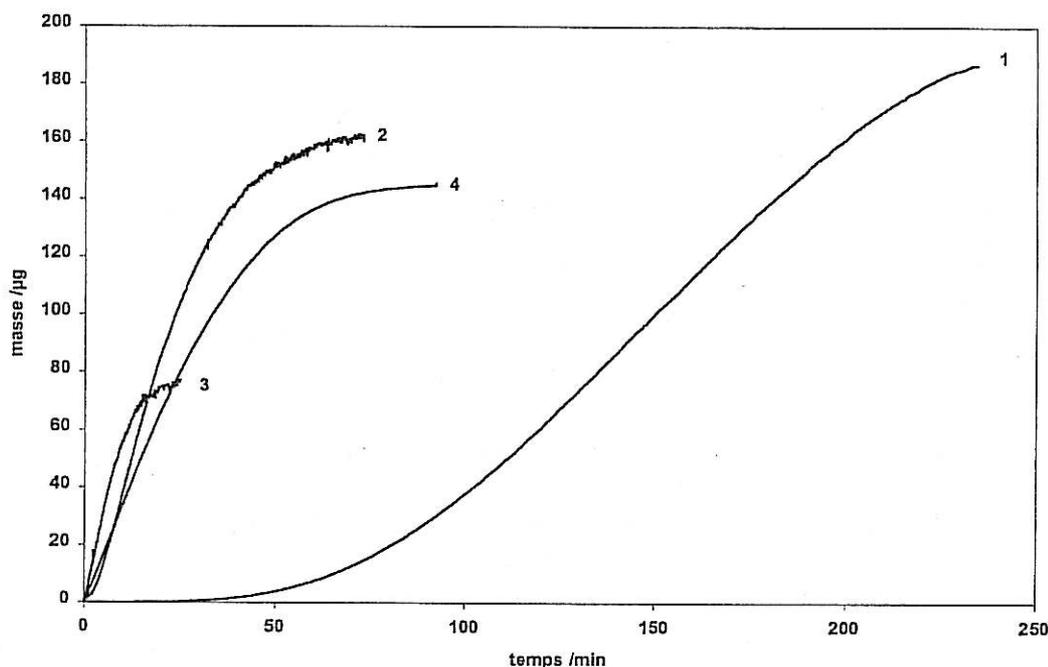


Figure V- 8 : Influence de la dureté permanente sur la cinétique de précipitation à partir d'une eau magnésienne. (1) : $R=2,5$; (2) : $R=1,11$; (3) : $R=0,78$; (4) : $R=0$

Une concentration de 50°F en calcium ($R = 1,1$) ajoutée à la solution d'eau magnésienne ($R = 2,5$) est suffisante pour inhiber l'effet du magnésium en débloquent totalement la germination où le temps de germination passe de 72 à 2 min (Tableau V- 7) et augmente la vitesse de croissance qui est multipliée par un facteur supérieur à 3 : elle passe de 1,3 à 4,7 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ cette vitesse excède même celle où $R = 0$. En fait, l'ion calcium est l'un des ions du système calcocarbonique $\text{Ca}^{2+}\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Sa présence augmente le coefficient de sursaturation et donc la possibilité de précipitation quand la concentration de Ca^{2+} est augmentée . Le palier de fin de précipitation est atteint à des masses plus faibles et des temps plus courts, qui passent de 208 à 11 min. La vitesse de recouvrement, reliée au nombre de germes formés, de l'électrode est également plus importante.

Tableau V- 7. Variation des paramètres cinétiques de précipitation en fonction de la dureté permanente

	0 °F Mg^{2+} $\frac{[\text{Mg}]}{[\text{Ca}]} = 0$	100 °F Mg^{2+} $\frac{[\text{Mg}]}{[\text{Ca}]} = 2.5$	100 °F Mg^{2+} $\frac{[\text{Mg}]}{[\text{Ca}]} = 1.1$	100 °F Mg^{2+} $\frac{[\text{Mg}]}{[\text{Ca}]} = 0.78$
Tg /min	3	72	1,5	0
TE /min	52	208	33	11
VE / $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$	3	1,30	4,70	5,90

La calcite cristallise à la suite d'une déshydratation simultanée des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} , l'énergie relative d'hydratation doit, donc, être considérée. Cette énergie qui diminue quand le rayon atomique de l'anhydride croît, indique que Ca^{2+} doit être plus hydraté que l'ion CO_3^{2-} . Se basant sur cette hypothèse, RICHARD [17] a proposé que l'étape contrôlant la vitesse de la cristallisation doit être l'échange de ligand de CO_3^{2-} par une des molécules d'hydratation de Ca^{2+} adsorbées à la surface du cristal. La substitution de Ca^{2+} par Mg^{2+} à la surface de la calcite doit diminuer sa vitesse de croissance à cause de la forte énergie d'hydratation de Mg^{2+} qui est de 17% plus importante que celle de Ca^{2+} [18]. En effet, si l'énergie d'activation est élevée de 17%, l'équation d'Arrhénius $K = A \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right)$ prévoit que la constante de vitesse doit être augmentée d'un facteur 10 [19]. Ceci explique l'influence de cet ion sur la cinétique de la germination-croissance du carbonate de calcium.

Comparons ces résultats avec ceux trouvés par la méthode de dégazage (Tableau V- 3M1, M2 et C1), il y a une parfaite concordance en ce qui concerne l'effet du rapport magnésium/calcium sur la vitesse de la croissance cristalline.

A la fin de chaque essai, le carbonate de calcium déposé sur l'électrode d'or est analysé par microscopie électronique à balayage. Nous présentons sur la Planche V les photos MEB à différent rapport R. Le CaCO_3 se dépose majoritairement sous la forme calcite à partir d'une solution CCP (photo 1-PV). En fonction de R, la présence du magnésium dans la solution influence plus ou moins la morphologie de la calcite. A un $R = 0,78$ on enregistre une légère déformation des rhomboèdres de la calcite (photo 2-PV), cette troncation devient de plus en plus marqué au fur et à mesure que le rapport R augmente (photo3-PV) et les rhomboèdres se transforment en dodécaèdres pentagonaux (photo 4-PV) pour $R = 1,25$. La croissance de la calcite se fait selon l'axe principal c et on assiste à la formation de calcite à faciès pentagonal en aiguille longue (photo 5-PV) pour un $R = 2,5$. A ce dernier rapport le magnésium commence à inhiber la germination de la calcite et l'aragonite secondaire qui reste très minoritaire apparaît comme la seule variété cristallographique à un rapport $R = 4$ (photo 6-PV).

L'analyse élémentaire au moyen des RX de la calcite tronquée montre la présence du magnésium à coté du carbone, oxygène et calcium (Figure V- 9).

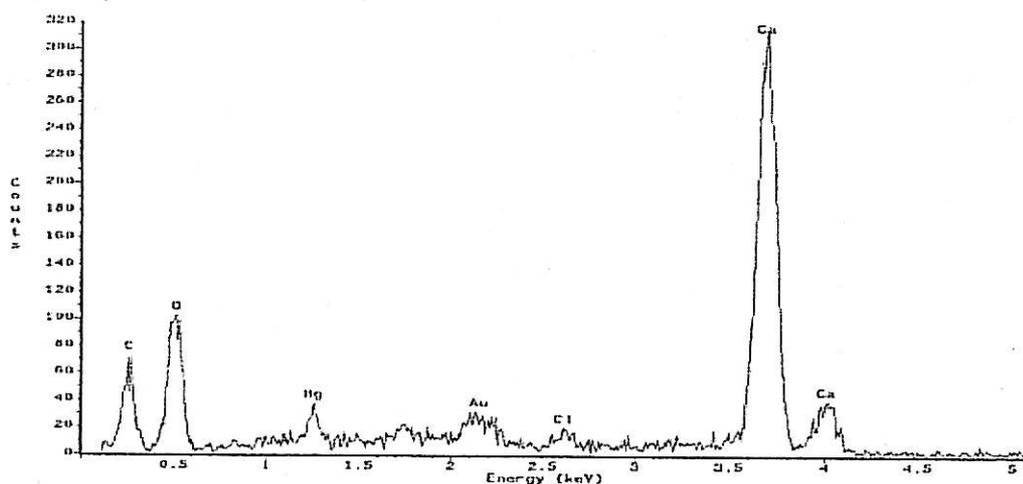


Figure V- 9 : Microanalyse par fluorescence X de la calcite magnésienne $R = 1,25$

Pour expliquer ces défauts de structures nous avons fait appel à la spectroscopie Raman. Le spectre Raman d'une calcite à faciès pentagonal ($R = 1,25$) présente un élargissement et un décalage des trois pics de vibration de l'anion carbonate vers des nombres d'ondes plus élevés

par rapport à une calcite normale (Figure V- 10). Le spectre donné par l'aragonite (R = 2,5 et R = 4) correspond à celui du CaCO_3 pur cristallisé selon cette variété.

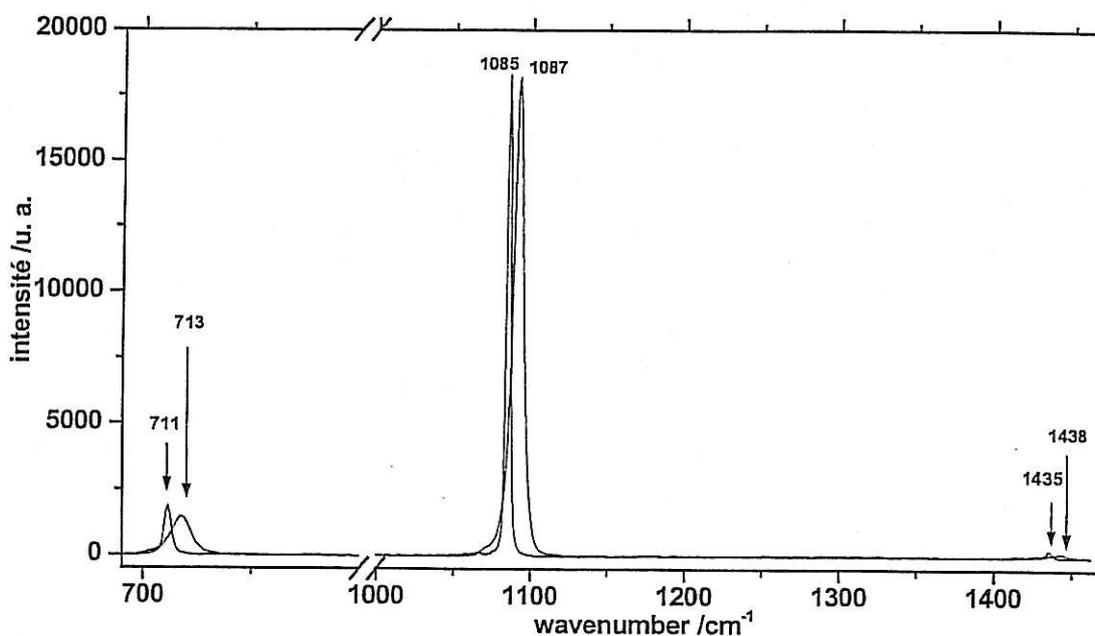


Figure V- 10 : Spectres Raman d'une calcite et d'une calcite magnésienne.

A part pour un rapport R = 0,78 où la calcite et la calcite magnésienne cohabitent, ce décalage est d'autant plus important que le rapport R est élevé. Pour plus de clarté, la vibration la plus intense ν_1 est représentée sur la Figure V- 11 en fonction du rapport magnésium/calcium. Le Tableau V- 8 donne les valeurs numériques des nombres d'onde, de la largeur et de la surface des pics et le taux de substitution magnésium-calcium.

Tableau V- 8 : Valeurs numérique caractérisant la vibration ν_1 de l'ion carbonate dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$

$[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ en solution	Vibration ν_1	FWHM	surface	x dans $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$ [20]
0	1085	1,75	12 0000	0
1,25	1085,8	5,3	85 000	0,039
2,5	1087	8,3	32 000	0,099

La diminution de l'intensité et l'élargissement du pic prouvent que l'ion Mg^{2+} se substitue à l'ion Ca^{2+} dans le réseau de la calcite d'une manière arbitraire et non pas selon un ordre défini. Le déplacement du pic le plus important est mesuré pour un rapport magnésium/calcium de 2,5. Ce déplacement correspond à $x = 10\%$.

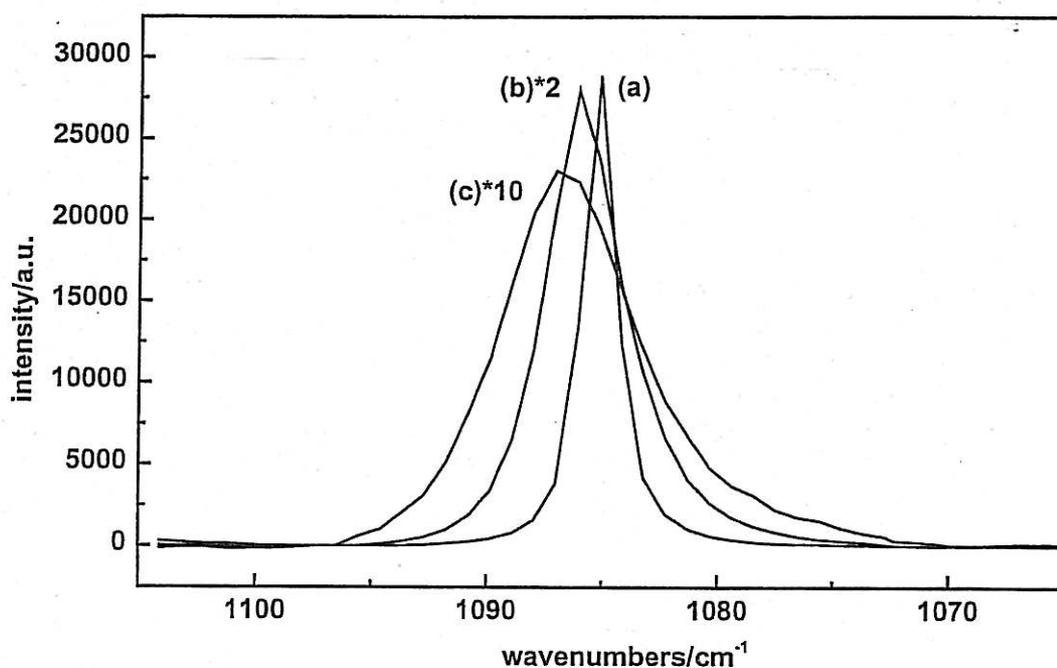
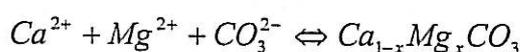


Figure V- 11 : Bandes Raman de la vibration ν_1 de l'ion carbonate (a) $R = 0$, (b) $R = 1.25$,
(c) $R = 2.5$

La morphologie, l'analyse RX et Raman montrent qu'il y a une substitution du Ca^{2+} par Mg^{2+} dans le réseau de la calcite et non une simple adsorption. La calcite présente une co-précipitation de carbonate de calcium et de magnésium selon:



où x représente l'écart à la stœchiométrie.

Le changement de la morphologie de la calcite magnésienne par rapport à la calcite s'explique par le fait que l'ion Mg^{2+} a un rayon inférieur à celui de Ca^{2+} . Ceci crée une distorsion de la matrice de la calcite en cours de croissance [21]. Lors de son étude de la croissance de la calcite PAQUETTE [22] a montré que la présence de Mg^{2+} bloque la croissance du réseau de la calcite selon les axes a et b et la favorise selon l'axe c, ce qui peut expliquer l'apparition de la calcite sous forme d'aiguilles épaisses (photo 5-PV).

Planche V

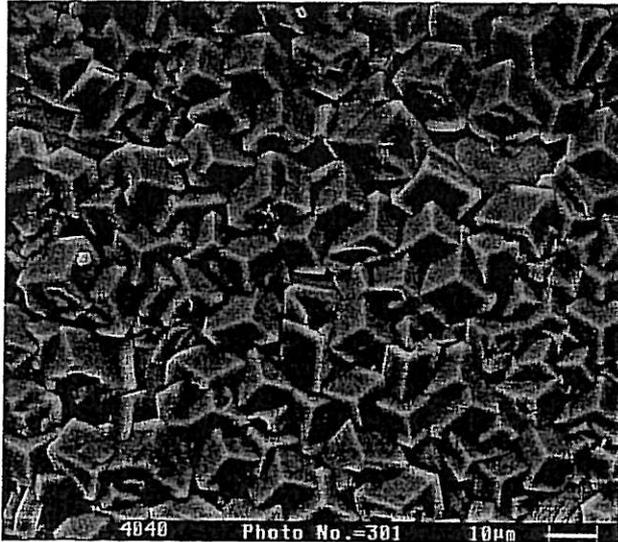


Photo 1: $\text{Mg}/\text{Ca} = 0$, Calcite

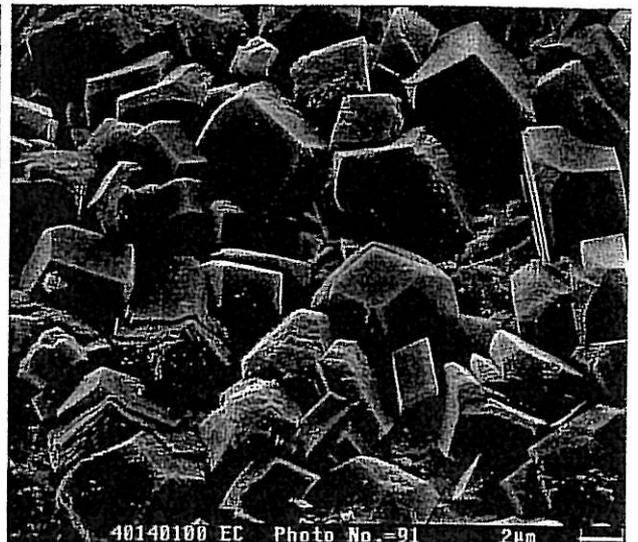


Photo 2: $\text{Mg}/\text{Ca} = 0,78$. Calcite et calcite magnésienne

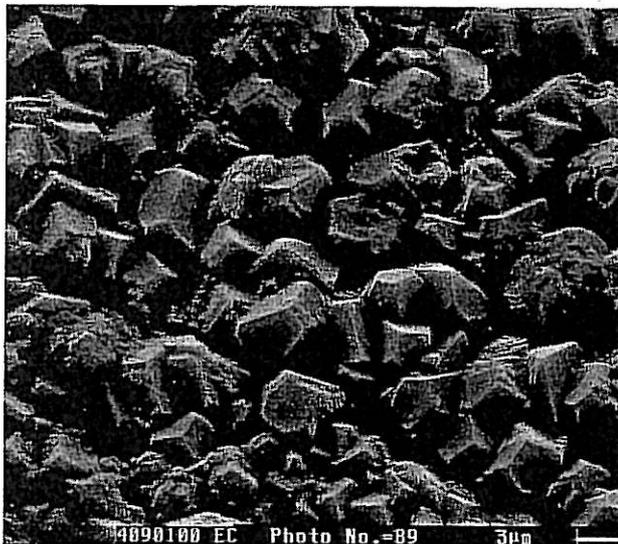


Photo 3: $\text{Mg}/\text{Ca} = 1,1$. Calcite magnésienne

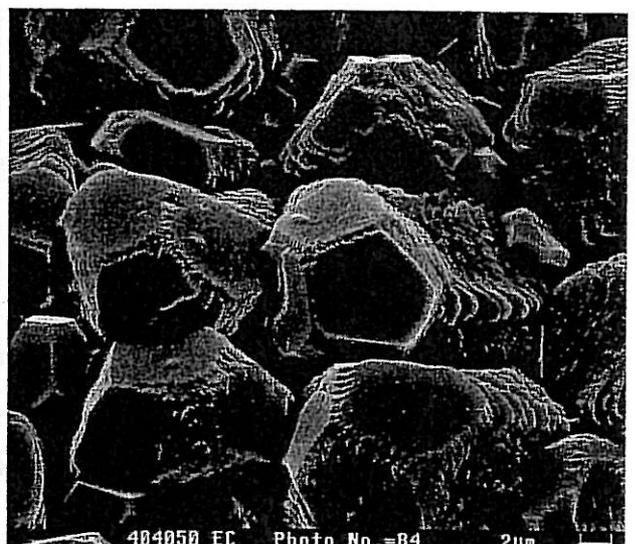


Photo 4: $\text{Mg}/\text{Ca} = 1,25$. Calcite magnésienne

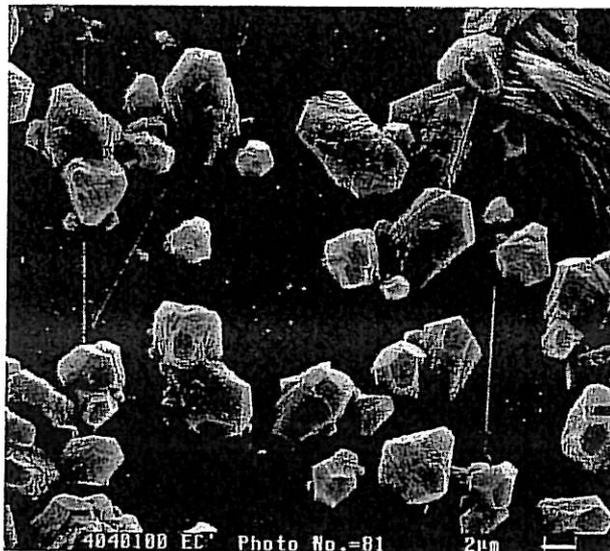


Photo 5: $\text{Mg}/\text{Ca} = 2,5$. Apparition de l'aragonite à côté de la calcite magnésienne

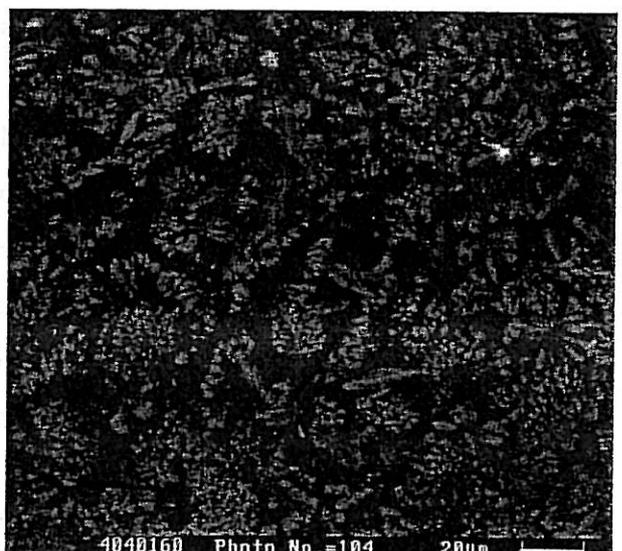


Photo 6: $\text{Mg}/\text{Ca} = 4$, Aragonite secondaire seule

II.2.1.2. L'ion manganèse

La présence, même à une très faible concentration, $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, de Mn^{2+} dans la solution CCP, augmente la vitesse de germination-croissance du tartre (Figure V- 12).

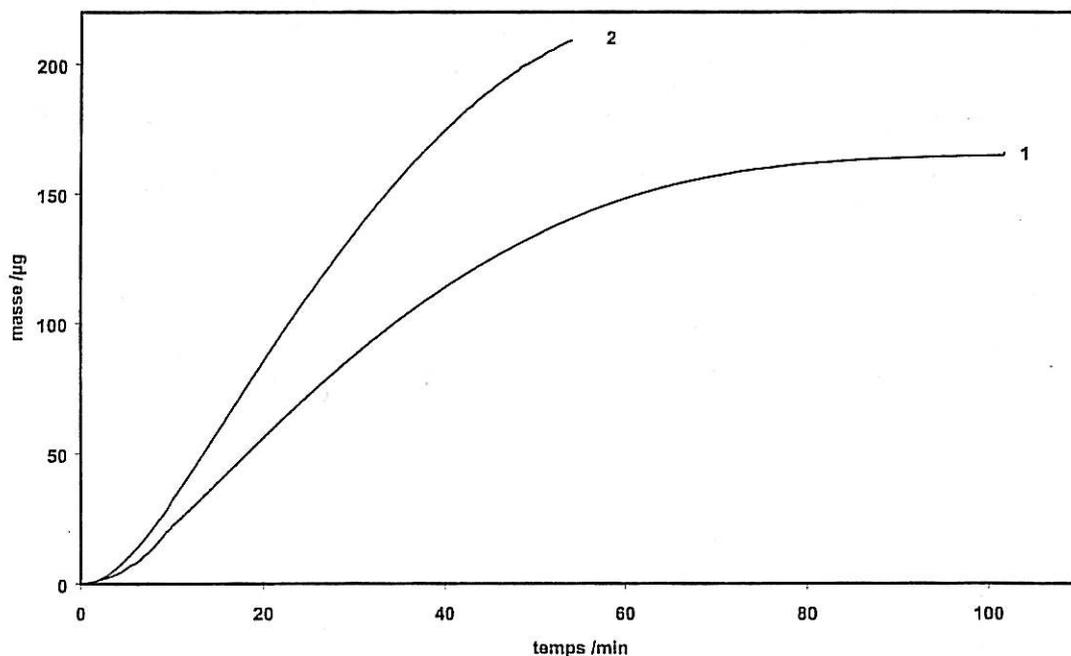


Figure V- 12 : Influence de l'ion manganèse sur la cinétique de précipitation
(1) : CCP, (2) : CCP + $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$

L'analyse MEB du tartre précipité montre que la présence de l'ion Mn^{2+} ne modifie pas la variété cristalline du carbonate de calcium. La calcite obtenue (photos 1 et 2 – PVI) présente des déformations de morphologie comme pour le cas du magnésium.

Planche VI

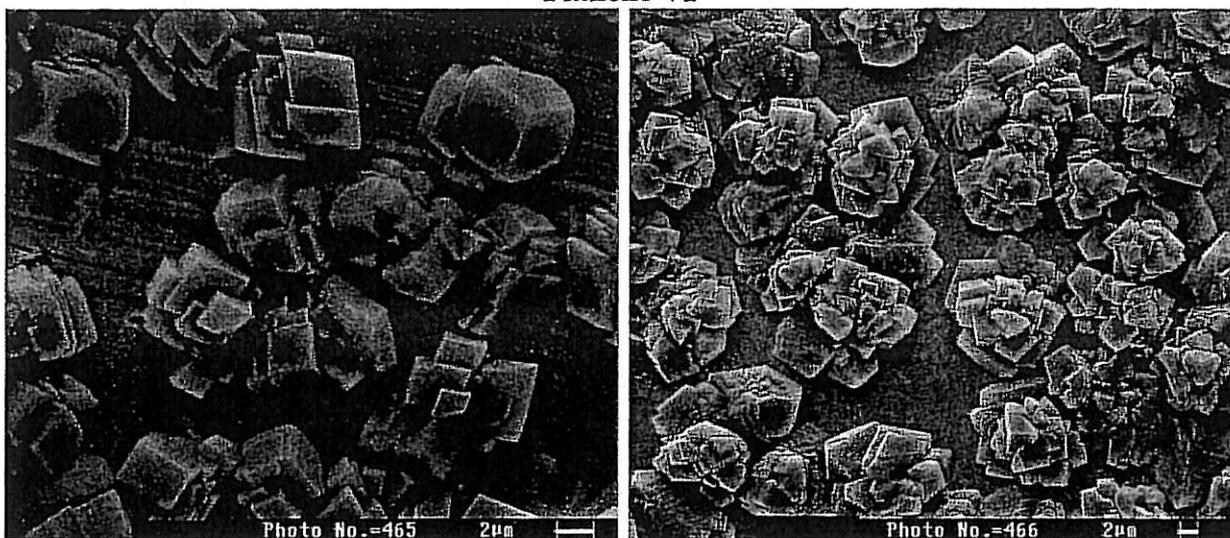


Photo 1: solution CCP + $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de Mn^{2+}

Photo 2: solution CCP + $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de Mn^{2+}

La spectroscopie Raman montre la présence d'une seconde phase mélangée avec le CaCO_3 dans le même cristal de calcite. La Figure V- 13 montre la convolution du pic le plus intense de vibration ν_1 de l'ion carbonate en deux pics. Le premier garde une position fixe mais son intensité augmente d'un facteur 2 si la concentration en Mn^{2+} passe de $2,5 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Une concentration plus élevée $20 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ n'influence plus cette intensité. Le deuxième pic, attribué à la vibration du carbonate dans le CaCO_3 , se décale vers des nombres d'onde plus élevés quand la concentration en manganèse dans la solution augmente, il diminue en intensité et s'élargit comme c'est le cas pour le magnésium (Tableau V- 9).

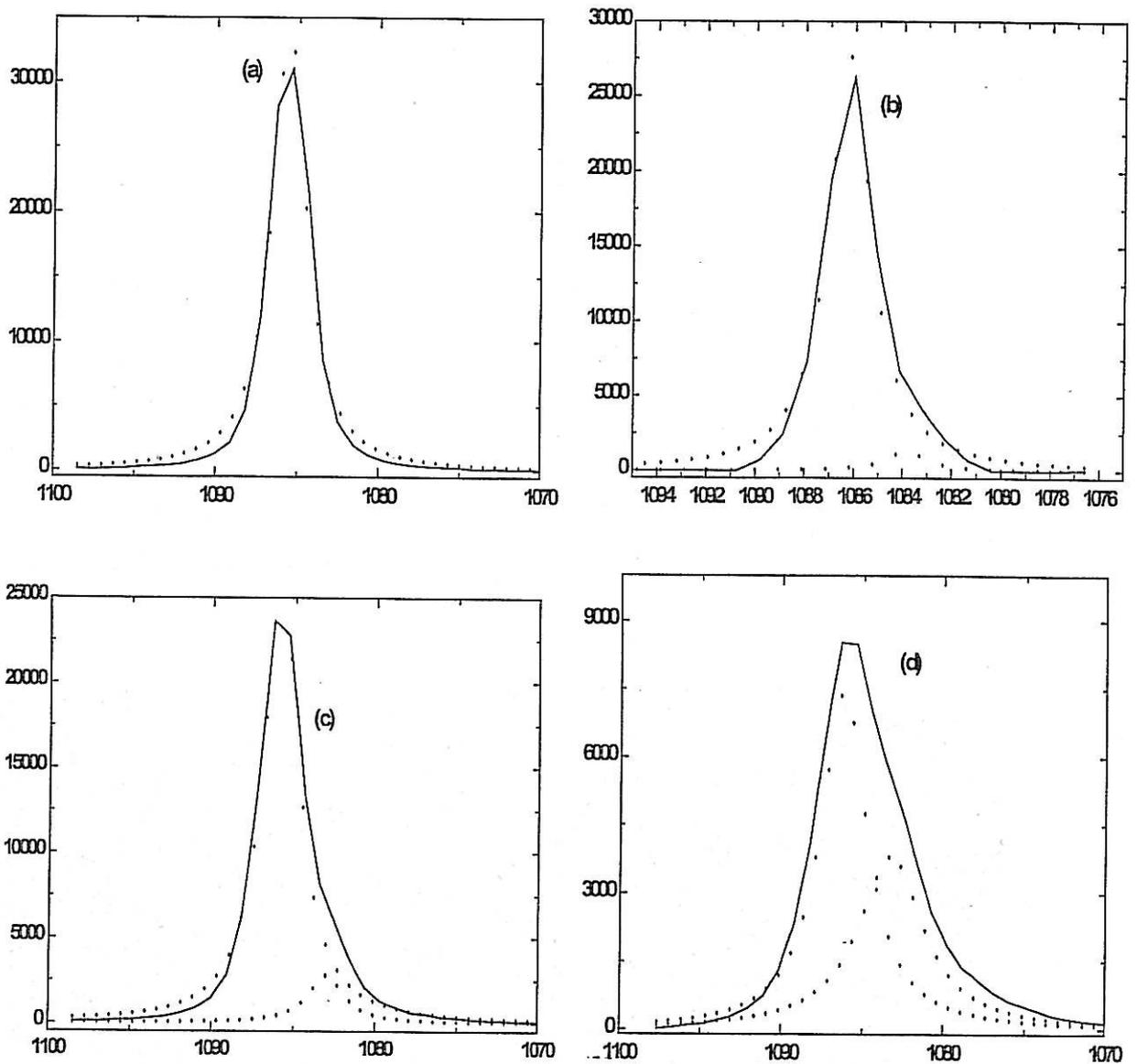


Figure V- 13 : convolution du pic de la vibration ν_1 des carbonates dans la calcite à partir de
 (a) solution CCP (b) CCP + $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de Mn^{2+} (c) CCP + $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de Mn^{2+} (d) CCP +
 $20 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de Mn^{2+}

Tableau V- 9 : Valeurs numériques caractérisant la vibration principale de l'ion carbonate dans Ca_{1-x}Mn_xCO₃

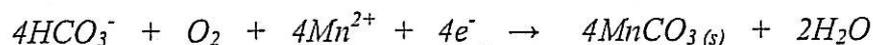
[Mn ²⁺] _{solution} x 10 ⁵	v ₁ carbonate		FWHM		Surface	
	MnCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	CaCO ₃
0	-	1085	-	1,75	-	120 000
2,5	1084	1086	2,7	2,5	10 000	100 000
5	1084	1086	3,6	2,7	23 000	92 000
20	1084	1087,5	4,5	3,5	27 000	42 000

Sur la base des travaux déjà publiés [23] le premier pic peut être attribué à la formation du carbonate de manganèse MnCO₃, appelé rhodochrosite. Le décalage et l'élargissement du pic de la calcite peut être attribué, comme pour le magnésium, à la substitution calcium – manganèse dans le réseau de CaCO₃, qui altère la structure et désorganise la distribution de l'ion carbonate. Ainsi, l'analyse MEB montre la germination de petit cristaux quand on augmente la concentration en manganèse (photo 2 – PVI). Cela peut être expliqué par une germination importante de MnCO₃ suivie d'une croissance de CaCO₃ sur ces germes.

L'ensemble des courbes de masse, l'analyse MEB et Raman, montre la superposition de plusieurs phénomènes. Ainsi, à la différence de l'ion magnésium qui retarde la précipitation du carbonate de calcium, le manganèse, malgré son faible rayon ionique, l'accélère. Pour expliquer ce résultat, nous avons comparé les produits de solubilité des trois minéraux mis en jeu. A 25°C, $\pi_{\text{magnésite}} = 8,36 \cdot 10^{-9}$ [24] > $\pi_{\text{calcite}} = 3,31 \cdot 10^{-9}$ [25] > $\pi_{\text{rhodochrosite}} = 6,45 \cdot 10^{-13}$ [26]. La sursaturation par rapport à ces minéraux:

$$\frac{(Mn^{2+})(CO_3^{2-})}{\pi_{\text{rhodochrosite}}} = \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{\pi_{\text{calcite}}} = \frac{(Mg^{2+})(CO_3^{2-})}{\pi_{\text{magnésite}}}$$

est atteinte pour 4.10⁻³ mol.L⁻¹ de Ca²⁺ par rapport à la calcite et 7,8.10⁻⁷ mol.L⁻¹ en Mn²⁺ par rapport à la rhodochrosite. Nous remarquons que la plus faible concentration utilisée en Mn²⁺ (2,5.10⁻⁵ mol.L⁻¹) correspond à une sursaturation par rapport à MnCO₃, presque, 150 fois supérieure à celle de CaCO₃. Ceci explique, d'une part, l'accélération de la vitesse de germination sur la courbe de masse car MnCO₃ précipite en premier lieu selon:



Il sert de semence et de-support à la croissance de CaCO₃ à partir de la solution sursaturée au niveau de l'électrode. D'autre part, cela explique également l'apparition du deuxième pic correspondant à la vibration du carbonate dans le réseau de MnCO₃ à côté de celui de CaCO₃ précipité sous forme de calcite. Au cours de la croissance de la calcite à partir des ions Ca²⁺ et

CO_3^{2-} , les rares ions de Mn^{2+} restant en solution vont partiellement se substituer au calcium dans le réseau de CaCO_3 . Ceci est prouvé par le déplacement du pic de vibration de carbonate dans le CaCO_3 .

Les phénomènes observés en présence de l'ion manganèse diffèrent de ceux produits en présence de l'ion magnésium. Dans ce dernier cas, nous n'avons pas détecté la formation d'une phase séparée de MgCO_3 . La sursaturation ne peut être atteinte quelle que soit la concentration étudiée et donc la précipitation de ce minéral ne peut avoir lieu à côté de la substitution calcium magnésium.

II.2.2. Influence de l'ion sulfate

L'ion SO_4^{2-} existe dans les eaux naturelles par suite, soit, de la dissolution de Na_2SO_4 , soit, de MgSO_4 . Il est introduit dans les solutions entartrantes sous différentes formes.

II.2.2.1. A partir de Na_2SO_4

Les tests de précipitation du carbonate de calcium en présence de SO_4^{2-} introduit sous forme de Na_2SO_4 montrent que l'ajout de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à une solution CCP accélère à la fois, la vitesse de la germination et la croissance cristalline (Figure V- 14). Le temps d'entartrage passe de 52 à 37 min. Ce résultat est en accord avec d'autres études de précipitation par voie électrochimique [3].

Ces anions inhibent la germination de la calcite et favorisent la vatérite qui a une forme «en volcan» (photo 1-PVII) bien différente de celle obtenue en absence de cet anion (photo1-PV). A 12,5 °F en SO_4^{2-} , la concentration de la calcite, forme majoritaire en absence de cet ion devient minoritaire devant la vatérite en volcan et elle disparaît à une concentration de 50 °F en SO_4^{2-} (photo 3-PVII).

Le spectre Raman enregistré pour cette vatérite montre, comme pour celle obtenue par dégazage, un pic large en plus de celui dû aux vibrations de l'ion carbonate d'une vatérite pure, vers 995 cm^{-1} (Figure V- 15). Ce pic, correspond à la vibration de l'anion SO_4^{2-} libre en solution (982 cm^{-1}), nous l'attribuons à l'adsorption de cet anion sur les faciès de la vatérite et non inséré dans le réseau cristallin. Cette adsorption bloque la croissance en hauteur et la favorise en surface ce qui explique la forme étalée de la vatérite en volcan. La vitesse de croissance de la vatérite est plus rapide que celle de la calcite [27] ce qui peut expliquer son

effet sur les courbes de masse. L'analyse chimique montre la présence du soufre dans les réseaux de la calcite et la vaterite.

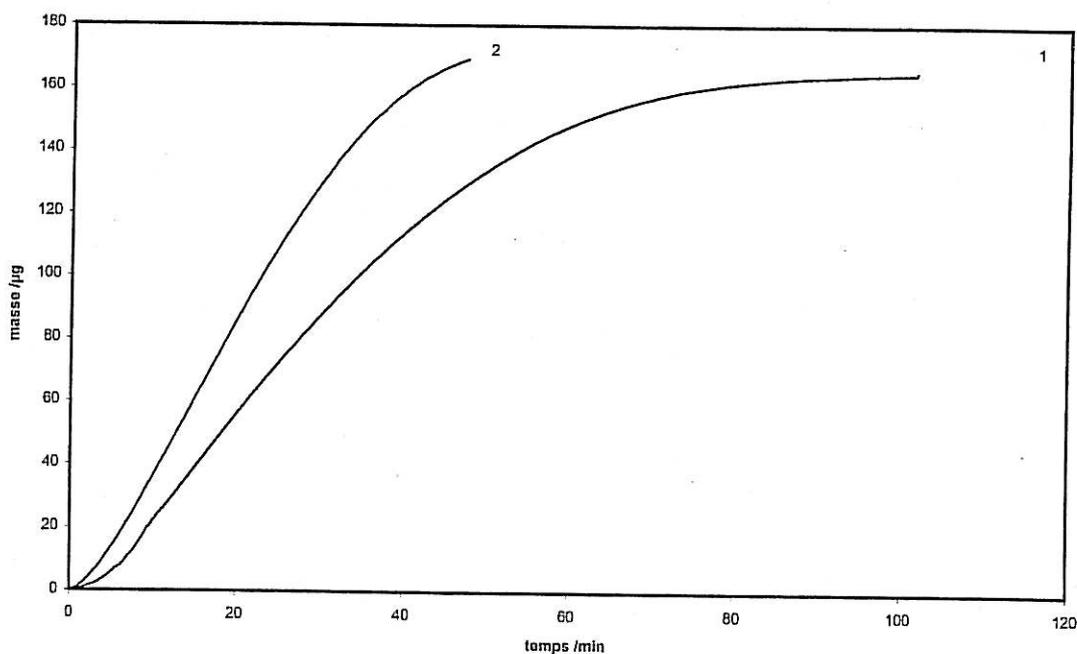


Figure V-14: Influence de l'ion sulfate sur la cinétique de précipitation
(1) sans sulfate (2) avec 25°F Na_2SO_4

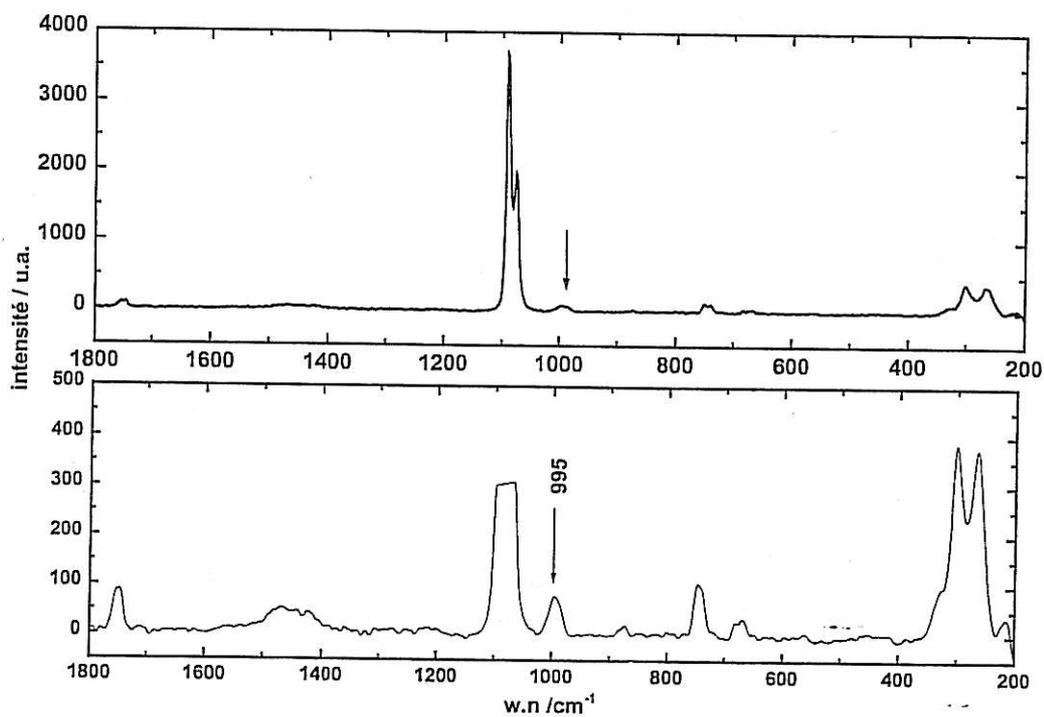


Figure V-15 : Spectre Raman de la vaterite obtenue en présence de sulfate en solution

Le réseau de la calcite précipitée en présence de sulfates présente une certaine déformation par rapport à la calcite propre (photos 1 et 2 -PVII). La spectroscopie Raman confirme cette déviation comme le montre le pic supplémentaire, bien défini dans ce cas, à 1017 cm^{-1} (Figure V- 16). L'intensité de ce pic augmente avec la concentration en sulfate dans la solution.

La vibration observée à 1017 cm^{-1} est la même que celle de la vibration ν_1 de l'anion sulfate dans le sulfate de calcium anhydre CaSO_4 . En effet, la Bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ont des valeurs de ν_1 différentes [28], 1026 cm^{-1} pour le premier et 1006 cm^{-1} pour le deuxième. De plus, les autres vibrations de l'ion sulfate déterminées (Figure V- 16) à $443, 505 \text{ cm}^{-1}$ pour ν_2 ; $613, 630 \text{ cm}^{-1}$ pour ν_4 et $1140, 1170 \text{ cm}^{-1}$ pour ν_3 , correspondent parfaitement aux vibrations de l'anion SO_4^{2-} dans le réseau de la forme anhydre de sulfate de calcium [29].

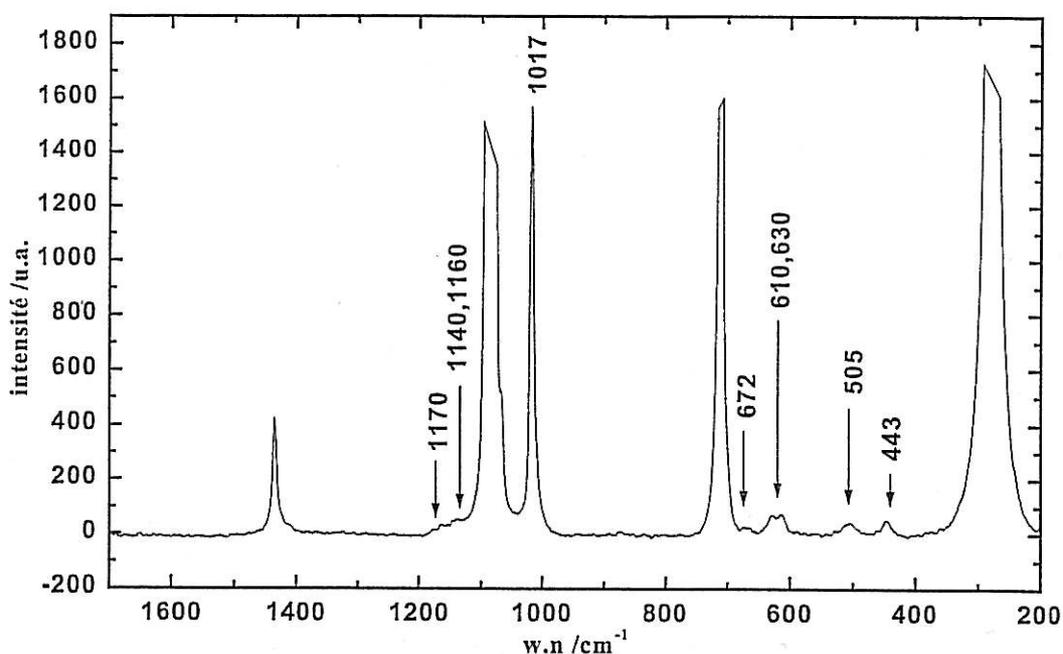


Figure V- 16 : Spectre Raman de la calcite sulfatée

Ainsi, la substitution carbonate – sulfate de manière ordonnée dans le réseau de la calcite ou la précipitation du sulfate de calcium sur ces faciès sont les deux possibilités qui correspondent au spectre Raman enregistré. Dans le premier cas, la présence de l'ion sulfate doit modifier la valeur du nombre d'onde de la vibration de l'ion carbonate et un élargissement de pic doit être observé suite au désordre créé par l'insertion de cet anion comme pour le cas du magnésium. Ceci n'est pas vérifié dans notre cas où la partie du spectre

Raman attribuée aux vibrations de l'ion carbonate dans le réseau de la calcite n'est pas modifiée par rapport à une calcite pure. L'analyse MEB (photo 2-PVII) montre la stratification de couches «en escalier» sur des faces préférentielles de la calcite, l'analyse X de ces couches montre la présence de soufre en forte proportion par rapport aux faciès lisses de la calcite. Ainsi, la cristallisation de CaSO_4 sur le réseau du carbonate de calcium est le mécanisme le plus probable qui explique le mieux le spectre Raman obtenu.

II.2.2.2. A partir de MgSO_4

Dans une solution magnésienne les sulfates conservent leur effet sur la cinétique de précipitation. Ainsi la Figure V- 17 montre que la précipitation est plus rapide pour une solution CCP contenant 100°F en MgSO_4 que pour celle contenant 100 °F en $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ce résultat prouve que la présence des sulfates est le seul responsable de l'accélération de la vitesse de germination-croissance et exclut la participation de Na^+ dans le premier cas.

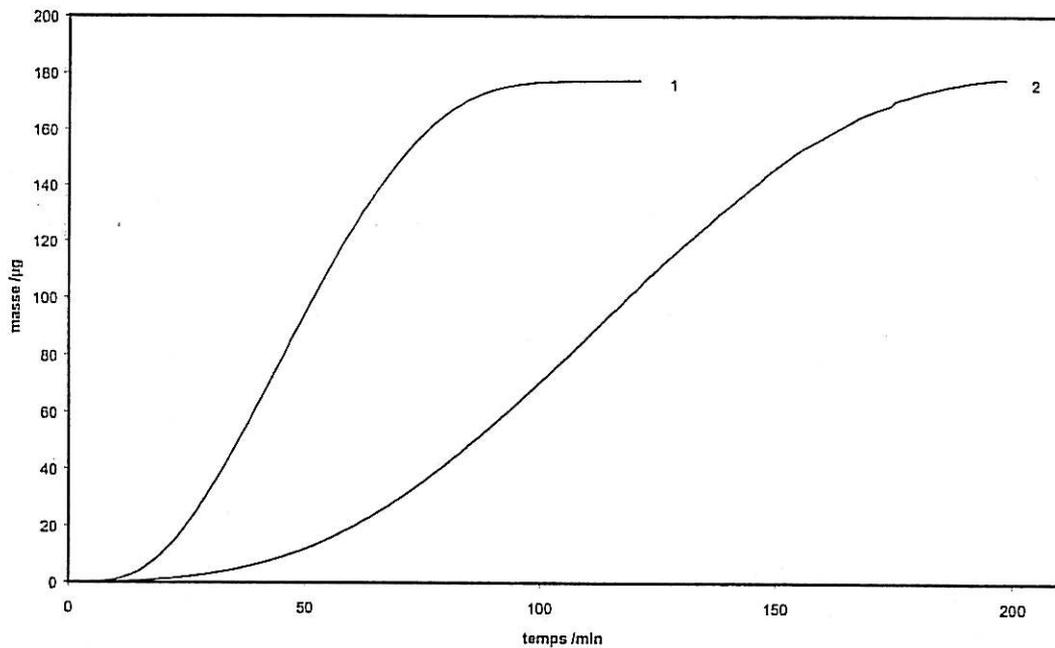


Figure V- 17 : Influence de l'ion sulfate sur la cinétique de précipitation en présence de magnésium (1) : CCP+100°F MgSO_4 (2) CCP+100°F $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La morphologie du carbonate de calcium précipité en présence de magnésium introduit sous forme de MgCl_2 (photo 5-PV) semble non affectée par la présence de l'ion sulfate qui remplace les Cl^- en ajoutant à la solution du MgSO_4 (photo 4-PVII). Ainsi, en présence ou en absence d'ions sulfates dans la solution d'eau magnésienne le carbonate de calcium précipite

sous les deux variétés, calcite et aragonite secondaire. L'analyse au moyen de la spectroscopie Raman montre qu'en présence de sulfates, malgré la ressemblance morphologique de la calcite dans les deux cas, la substitution magnésium – calcium que nous avons détecté en absence de cet ion n'a pas lieu et le spectre Raman enregistré est celui d'une calcite sulfatée avec le pic à 1018 cm^{-1} (Figure V- 18). La présence de sulfates empêchent l'insertion du Mg^{2+} dans le réseau de la calcite. Nous avons montré que les sulfates orientent vers la vatérite. Dans ce cas, la présence du magnésium accélère la transformation de cette vatérite en aragonite.

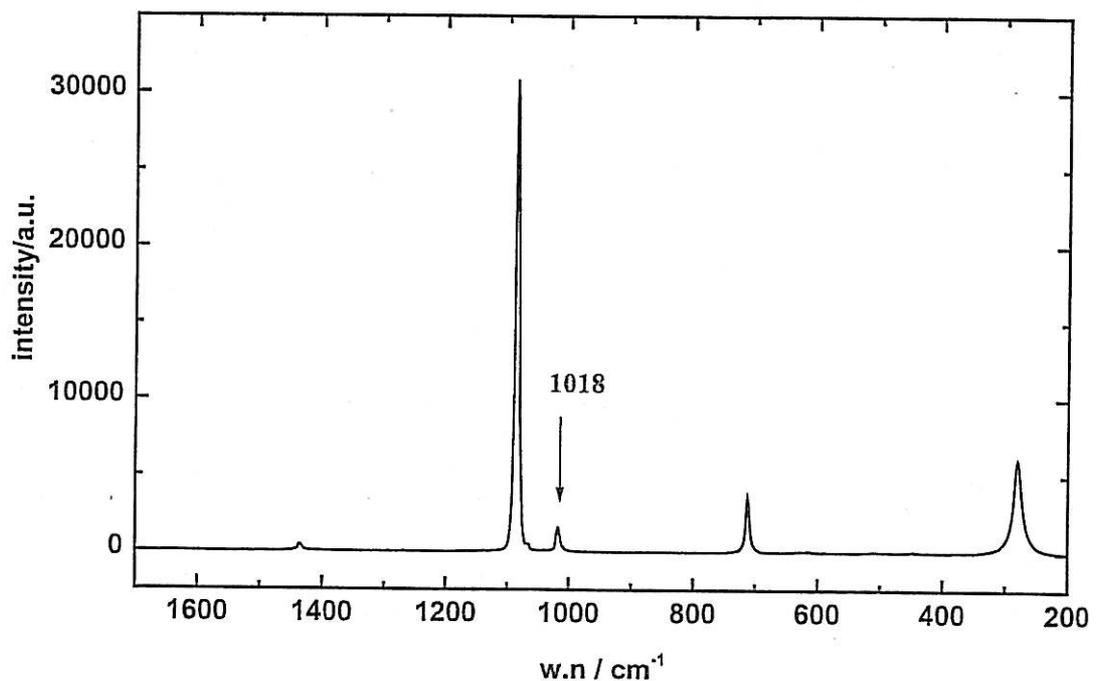


Figure V- 18: Spectre Raman de la calcite sulfatée précipitée en présence de l'ion magnésium

Cette interprétation est aussi valable quand l'ion sulfate est ajouté sous forme MgSO_4 . La précipitation de sulfate de calcium bloque le chemin d'insertion de l'ion magnésium. Au contraire, dans le cas de la vatérite, l'adsorption des sulfates n'empêche pas le magnésium d'accélérer la transformation vatérite / aragonite.

Planche VII

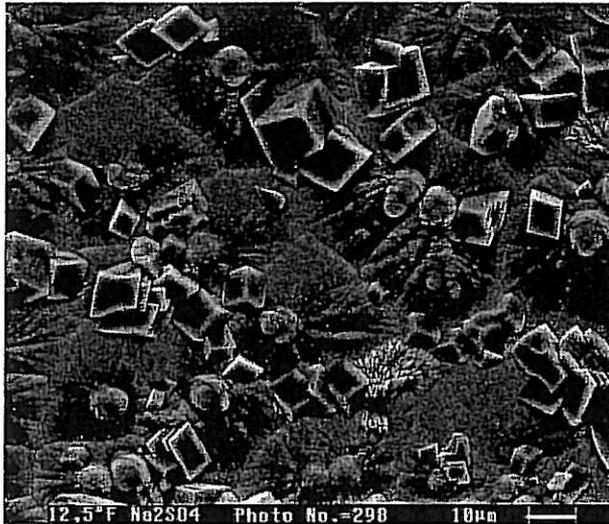


Photo 1: $\text{SO}_4/\text{Ca} = 0,31$

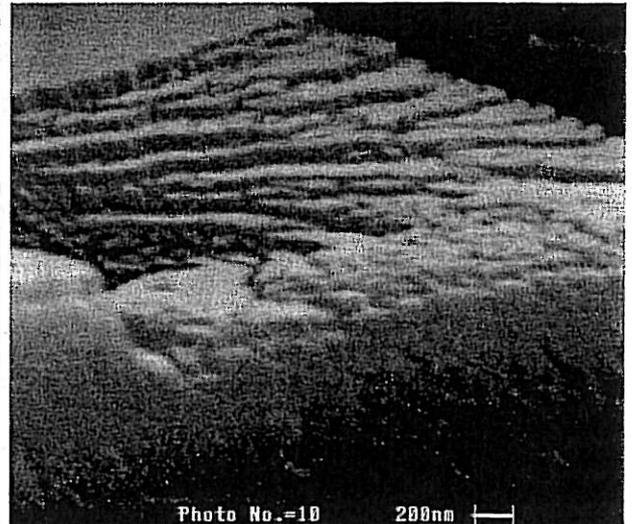


Photo 2: faciès d'un cristal de calcite sulfatée

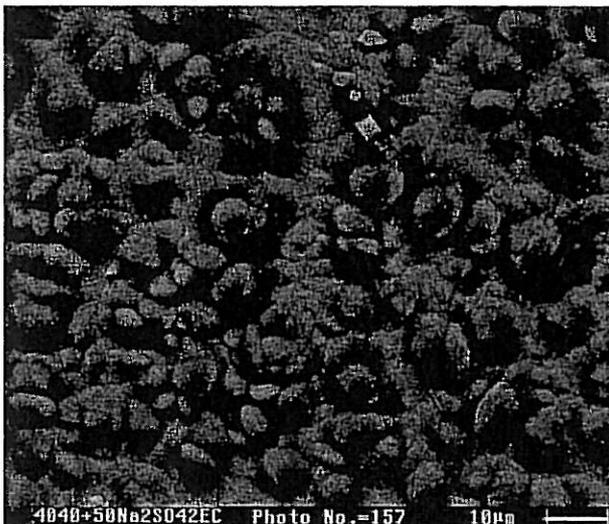


Photo 3: $\text{SO}_4/\text{Ca} = 1,25$

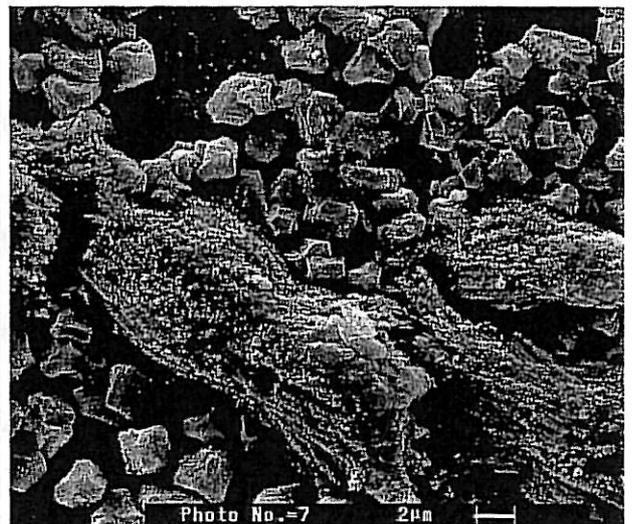


Photo 4: $\text{Mg}/\text{Ca} = 2,5$ et $\text{SO}_4/\text{Ca} = 2,5$

II.2.3. Effet de NaCl

Nous avons testé des solutions CCP à 40°F additionnées de 5 et 10 g/L en NaCl. La Figure V-19 montre que NaCl intervient sur l'étape de germination en allongeant le temps de germination mais qu'il n'affecte pas la vitesse de croissance cristalline (Tableau V-10).

La présence des ions Cl^- et Na^+ dans la solution favorise la précipitation sous forme vaterite (photo1-PVIII) avec toujours la présence d'une faible quantité de calcite. Aux plus fortes concentrations, l'aragonite secondaire apparaît aux cotés de la calcite et de la vaterite (photo 2-PVIII). Les spectres Raman de ces trois variétés ne présentent aucun changement par

rapport à ceux obtenu à partir d'une solution calco-carbonique ce qui confirme le résultat obtenu sur le tartre formé uniquement de CaCO_3 précipité à partir de solutions de compositions similaires par dégazage. La présence des ions Cl^- et Na^+ dans la solution favorise la précipitation sous forme vaterite (photo1-PVIII) avec toujours la présence d'une faible quantité de calcite. Aux plus fortes concentrations, l'aragonite secondaire apparaît aux cotés de la calcite et de la vaterite (photo 2-PVIII). Les spectres Raman de ces trois variétés ne présentent aucun changement par rapport à ceux obtenu à partir d'une solution calcocarbonique ce qui confirme le résultat obtenu sur le tartre formé uniquement de CaCO_3 précipité à partir de solutions de compositions similaires par dégazage.

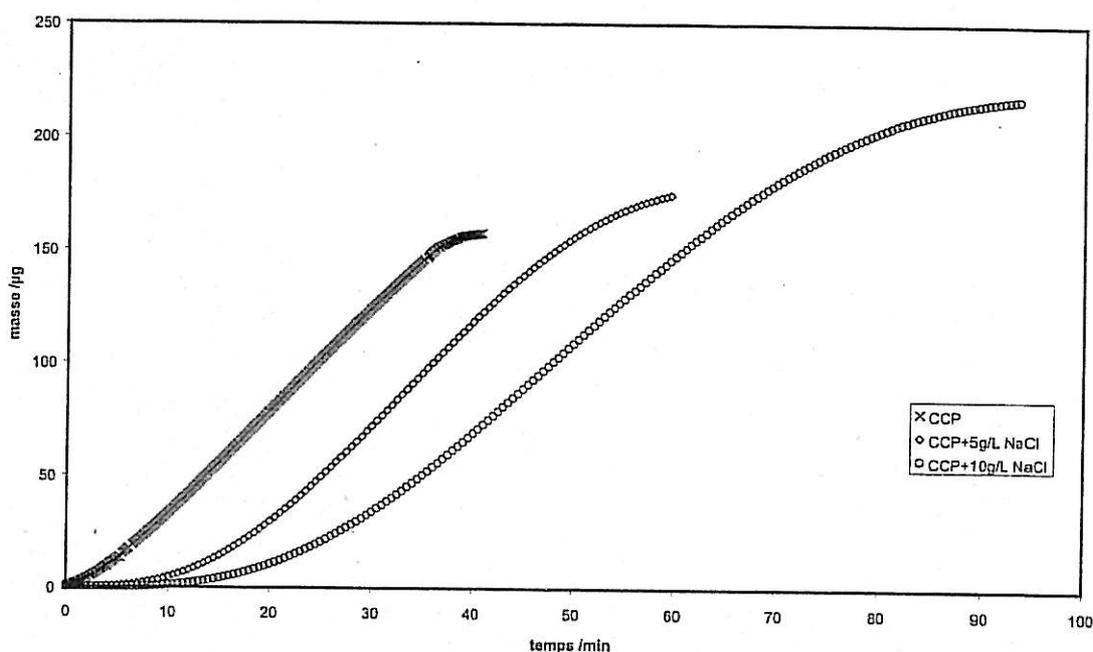


Figure V- 19 : Courbes de masse pour une solution CCP additionnée de NaCl (-1V/ESS)

Tableau V- 10 : Paramètres cinétiques observés lors de la précipitation de CaCO_3 en présence de NaCl

	0 g/L NaCl	5 g/L NaCl	10 g/L NaCl
TG /min	3	14	22
TE /min	52	52	80
VE /µg.min⁻¹	3	3,20	3,35

III. INFLUENCE DES INHIBITEURS

III.1. STPP, RPI2000 ET POA

Nous avons mené plusieurs expériences pour étudier l'effet de ces inhibiteurs sur le domaine métastable dans le chapitre trois par la méthode de dégazage. Ces mêmes expériences seront exploitées pour déterminer leur effet sur la cinétique de la croissance cristalline et sur la morphologie du tartre. Nous contribuons également à l'étude de leurs modes d'action. L'exploitation des résultats expérimentaux pour les trois inhibiteurs testés, STPP, RPI2000 et POA, en utilisant l'air atmosphérique comme gaz de dégazage sont regroupés dans le Tableau V- 11.

Tableau V- 11- Variation de T_g , pHg , PCO_{2g} , β_g , et des constantes cinétiques k_D et k_R en fonction de la quantité et du type des inhibiteurs ; $PCO_{2gaz}=3.10^{-4}$ atm.

$PCO_{2gaz} = 3.10^{-4}$ atm	CC (mg/L)	T_g (min)	β_g	k_D 1/min	R^2	k_R 1/°f.min	R^2
Sans Inhibiteurs	0	14	190	$2,91.10^{-2}$	0,957	$2,03.10^{-3}$	0,988
STTP	0,1	30	232	$1,24.10^{-2}$	0,985	$0,68.10^{-3}$	0,983
	0,2	42	283	$0,61.10^{-2}$	0,967	$0,24.10^{-3}$	0,938
	0,35	145	294	$0,35.10^{-2}$	0,885	$0,15.10^{-3}$	0,801
	0,4	>350	-	-	-	-	-
RPI 2000	1,2	28	219	$0,77.10^{-2}$	0,988	$0,34.10^{-3}$	0,991
	2	40	294	$0,62.10^{-2}$	0,991	$0,27.10^{-3}$	0,966
	3	70	294	$0,49.10^{-2}$	0,957	$0,19.10^{-3}$	0,977
	4	73	343	$0,5.10^{-2}$	0,974	$0,19.10^{-3}$	0,977
POA	1	30	245	$1,31.10^{-2}$	0,933	$0,64.10^{-3}$	0,993
	3	52	289	$0,57.10^{-2}$	0,982	$0,23.10^{-3}$	0,993
	6	80	289	$0,34.10^{-2}$	0,931	$0,13.10^{-3}$	0,946
	8	85	312	$0,31.10^{-2}$	0,915	$0,11.10^{-3}$	0,925

Les mêmes phénomènes ont été observés avec le STPP en ajoutant le RPI2000 et le POA à différentes concentrations. La valeur 0,4 mg/L représente la concentration limite de STPP qui a permis de retarder la précipitation au-delà de 350 min. Avec l'RPI2000 et le POA, cette concentration limite existe, mais sous une autre forme. L'ajout d'inhibiteur au-delà de la concentration limite ne permet pas ni d'arrêter la précipitation, ni de retarder encore la germination. Ce phénomène sera appelé : *efficacité limitée*.

De ce tableau nous retiendrons que le temps de germination augmente avec l'ajout de l'inhibiteur jusqu'à la concentration limite, quelle que soit sa nature. Par contre, la constante de vitesse décroît sensiblement pour se stabiliser au niveau de la concentration efficace.

Les mêmes expériences ont été reprises, en changeant seulement le gaz de travail. L'air du réseau a été remplacé par de l'air reconstitué dont la PCO_2 est nettement inférieure, $\text{PCO}_2=2.10^{-5}$ atm. (Tableau V- 12).

Tableau V- 12- Variation de T_g , pH_g , PCO_{2g} , β_g et les constantes cinétiques k_D et k_R en fonction de la quantité et du type des inhibiteurs ; $\text{pCO}_{2g} \approx 2.10^{-5}$ atm.

$\text{PCO}_{2g} = 2.10^{-5}$ atm	CC (mg/L)	T_g (min)	β_g	k_D 1/min	R^2	k_R 1/°F.min	R^2
Sans Inhibiteurs	0	14	190	$2,91.10^{-2}$	0,957	$2,03.10^{-3}$	0,988
STTP	0.15	23	336	$1,92.10^{-2}$	0,996	$1,84.10^{-3}$	0,885
	0.5	72	574	$1,26.10^{-2}$	0,984	$0,79.10^{-3}$	0,970
	0.8	106	666	$1,17.10^{-2}$	0,896	$0,63.10^{-3}$	0,973
	1	135	903	$0,67.10^{-2}$	0,971	$0,26.10^{-3}$	0,966
	1.2	142	972	$0,72.10^{-2}$	0,753	$0,28.10^{-3}$	0,816
RPI 2000	2	23	312	$2,10^{-2}$	0,996	$1,0.10^{-3}$	0,940
	4	40	411	$1,2.10^{-2}$	0,983	$0,62.10^{-3}$	0,989
	6	50	530	$0,83.10^{-2}$	0,974	$0,49.10^{-3}$	0,980
	7	52	657	$0,9.10^{-2}$	0,852	$0,5.10^{-3}$	0,966
POA	3	24	2.78	$1,7.10^{-2}$	0,998	$1,28.10^{-3}$	0,939
	6	30	3.49	$1,58.10^{-2}$	0,974	$1,07.10^{-3}$	0,977
	10	40	376	$1,25.10^{-2}$	0,974	$0,63.10^{-3}$	0,994
	12	41	488	$1,08.10^{-2}$	0,871	$0,62.10^{-3}$	0,966

Les mêmes constatations sont observées et surtout le phénomène d'*efficacité limite*. La concentration limite ou efficace devient plus importante qu'avec l'air du réseau. En effet, la PCO_2 de gaz de dégazage est encore plus faible, ce qui permet de prolonger la phase de dégazage et par la suite d'atteindre des valeurs de pH plus élevées. Ainsi, le pouvoir entartrant est amplifié et le phénomène d'entartrage est accéléré. Ce qui permet de conclure que cette efficacité limite dépend aussi bien de la nature de l'inhibiteur que de la pression partielle du CO_2 du gaz de dégazage.

Sur le Tableau V- 12, le phénomène d'efficacité limite est bien mis en évidence. En effet, en passant de 1 à 1,2 mg/L de STTP, le comportement de la solution est quasi-constant, alors

qu'en passant de 0,8 à 1 mg/L, T_g augmente de 30 min et les constantes de vitesses cinétiques se réduisent presque de moitié.

Le STTP sous sa forme solide semble nettement plus efficace que les autres inhibiteurs, commercialisés sous forme liquide. En effet, aux concentrations efficaces, le STTP prolonge la stabilité de la solution à 140 min, alors que cette période décroît à 50 min pour le RPI2000, pour ne pas dépasser les 40 min avec le POA. De même pour la vitesse de précipitation représenté par la constante de vitesse k_D , qui passe de $2,03 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{F}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ en absence d'inhibiteurs à $0,26 \cdot 10^{-3}$, $0,5 \cdot 10^{-3}$ et $0,63 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{F}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ aux concentrations efficaces en STPP, RPI et POA, respectivement.

De point de vue morphologique la présence de ces inhibiteurs favorise une vaterite ronde (photo3,4-PVIII). Le spectre Raman enregistré pour la vaterite qui a l'aspect rugueux obtenu en présence de polyacrylates (RPI2000) révèle la présence de deux pics supplémentaires aux bandes de vibration d'une vaterite pure (Figure V- 20). Le spectre Raman du polyacrylate montre que ces deux pics sont propres à cette molécule. Cet ion agit donc par adsorption sur la vaterite.

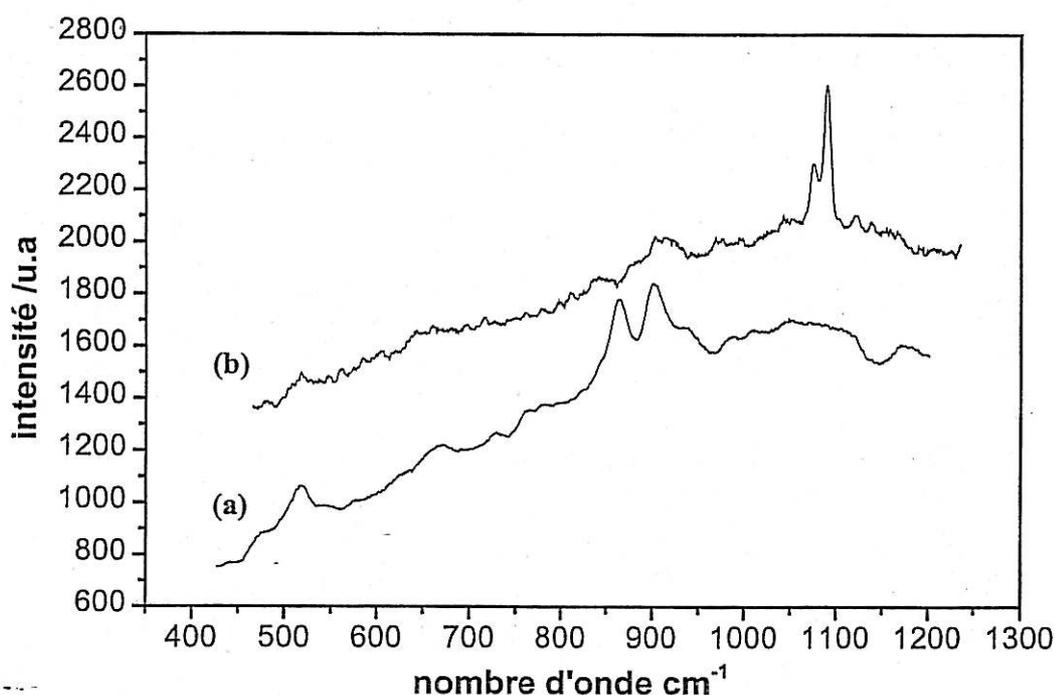


Figure V- 20 : Spectres Raman (a) de l'RPI2000 et (b) de la vaterite en présence de RPI2000

Planche VIII

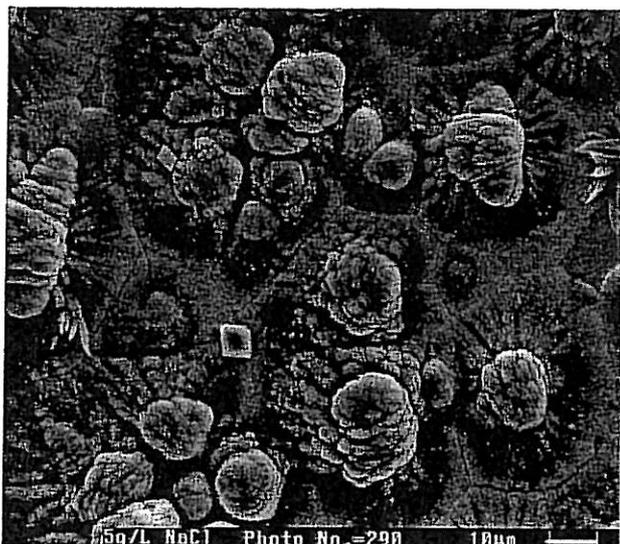


Photo 1: CCP + 5 g/L NaCl *Vatérite et Calcite*



Photo 2: 10 g/L NaCl *Vatérite et Calcite*



Photo 3: CCP + 0,2 mg/L RPI2000 *Vatérite ronde*

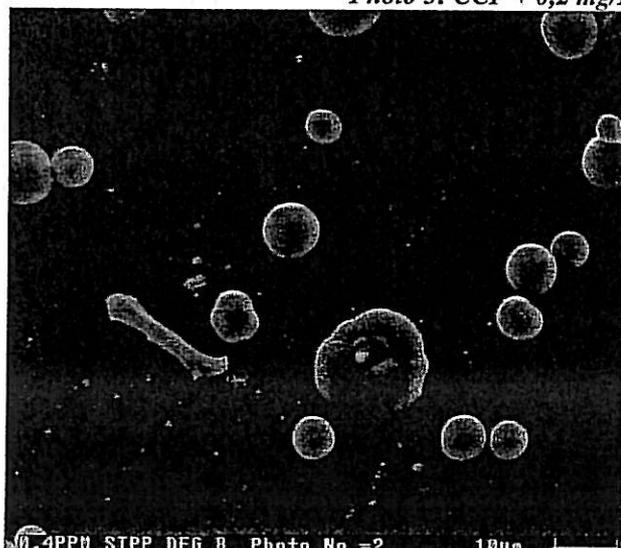
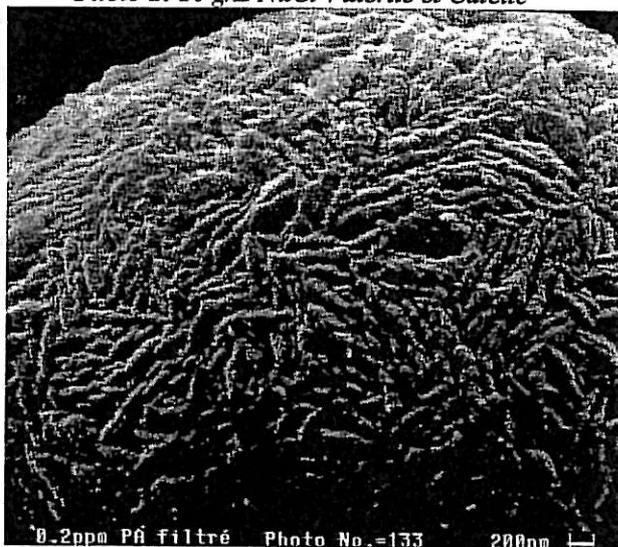
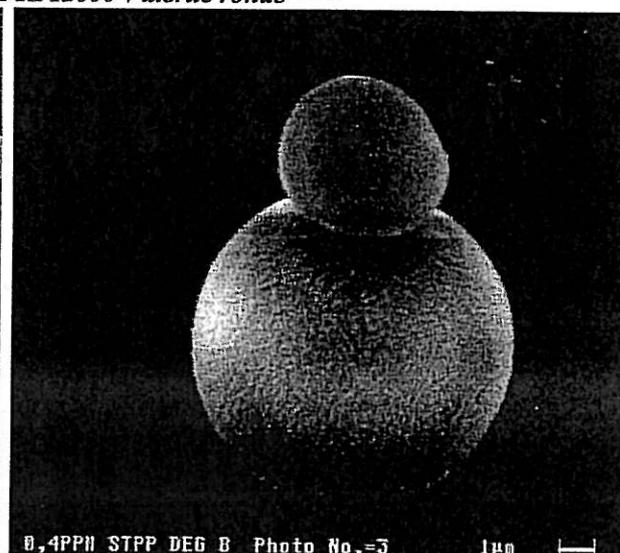


Photo 4: CCP + 0,4 ng L^{-1} STPP



Dans le cas de la vaterite lisse précipitée en présence de polyphosphate (STPP), le spectre Raman enregistré est celui d'une vaterite qui montre également une vibration supplémentaire vers 1000 cm^{-1} qui correspond à une vibration interne de l'ion phosphate. Les vibrations principales de cet ion dans l'STPP sont masquées dans le spectre de la vaterite (1095 et 740 cm^{-1}) ainsi que le montre la figure (Figure V- 21). La présence d'inhibiteur en surface de la vaterite n'est donc détectée que par la vibration à 1000cm^{-1} .

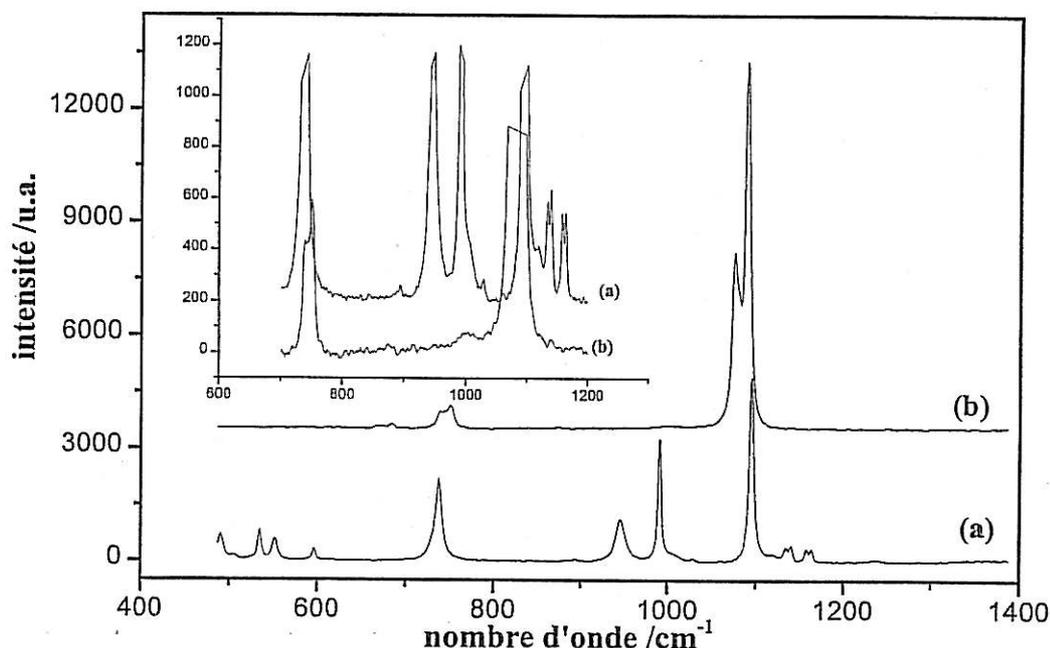


Figure V- 21 : Spectre Raman (a) de l'STPP et (b) de la vaterite précipitée en présence de l'STPP

III.2. EFFET DES PHOSPHATES

L'ion orthophosphate PO_4^{3-} est aussi désignée comme l'un des ions les plus puissants pour inhiber le processus de précipitation. Cet effet inhibiteur est mis en évidence par REDDY [30] en utilisant la technique de l'ensemencement d'une solution sursaturée de CaCO_3 . En ce qui concerne son mode d'action, certains auteurs considèrent qu'il s'adsorbe superficiellement sur les cristaux de calcite [31] d'autres précisent que le PO_4^{3-} est susceptible de se substituer localement à CO_3^{2-} et par conséquent de bloquer la croissance du cristal par formation, à la surface de la calcite, de l'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [32].

Nous avons mis en évidence son effet inhibiteur par la technique électrochimique. La présence de cet anion, PO_4^{3-} , même en faible concentration dans une solution CCP retarde la germination et réduit la vitesse de précipitation du carbonate de calcium (Figure V- 22).

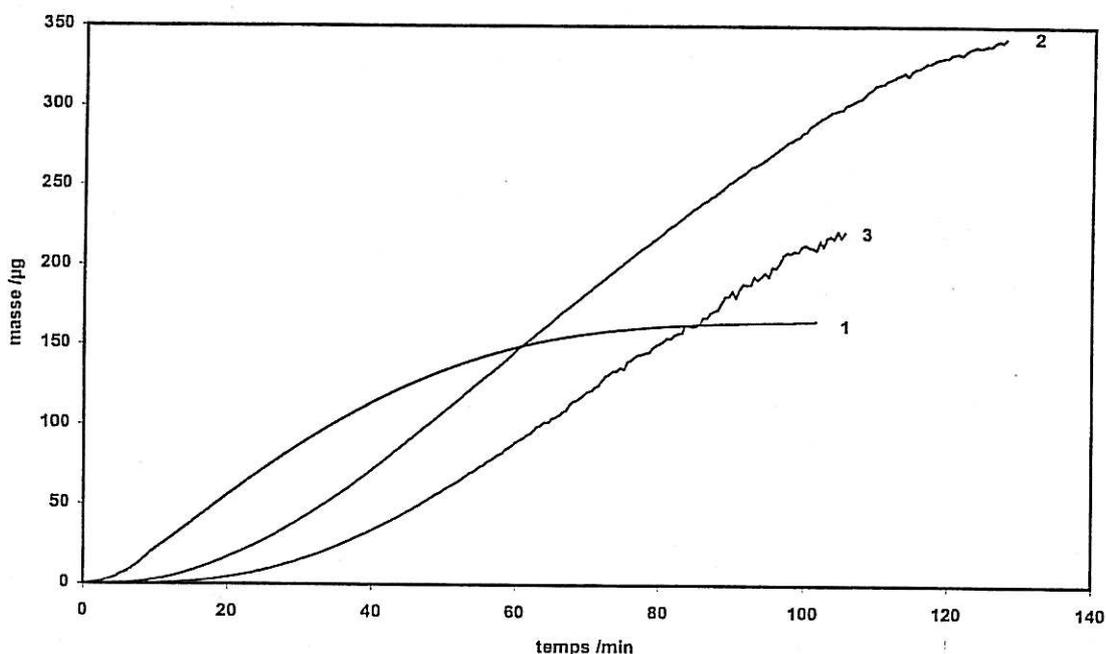


Figure V- 22 :influence de l'ion orthophosphate

(1): CCP (2): CCP + $6,5.10^{-6} \text{ molL}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$ (3): CCP + $9,2.10^{-6} \text{ molL}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$

Le tartre se dépose sous les deux variétés calcite et vatérite en présence de cet ion. L'influence de PO_4^{3-} sur la vatérite est clairement visible sur la photo 1 de la planche IX et le spectre Raman de la Figure V- 23. L'adsorption de l'orthophosphate sur la vatérite est caractérisée par la présence d'un pic large à 948 cm^{-1} correspondant à la vibration de cet ion libre en solution (940 cm^{-1}), cette adsorption, comme pour le cas des sulfates, conduit à une croissance latérale de la vatérite.

Le spectre Raman de la calcite présente un ensemble de pics, supplémentaires à ceux correspondant aux vibrations de l'ion carbonate, dont le pic le plus intense est à 966 cm^{-1} (Figure V- 24). Ce pic est attribué à la vibration ν_1 de PO_4^{3-} dans le spectre Raman de l'hydroxyhapatite et de celui du phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Les autres pics à 959 , 425 et 590 cm^{-1} correspondent eux aussi à la vibration de cette molécule. Aucune vibration n'est détectée vers 3570 cm^{-1} où apparaît normalement celui de la liaison O-H qui peut contribuer à

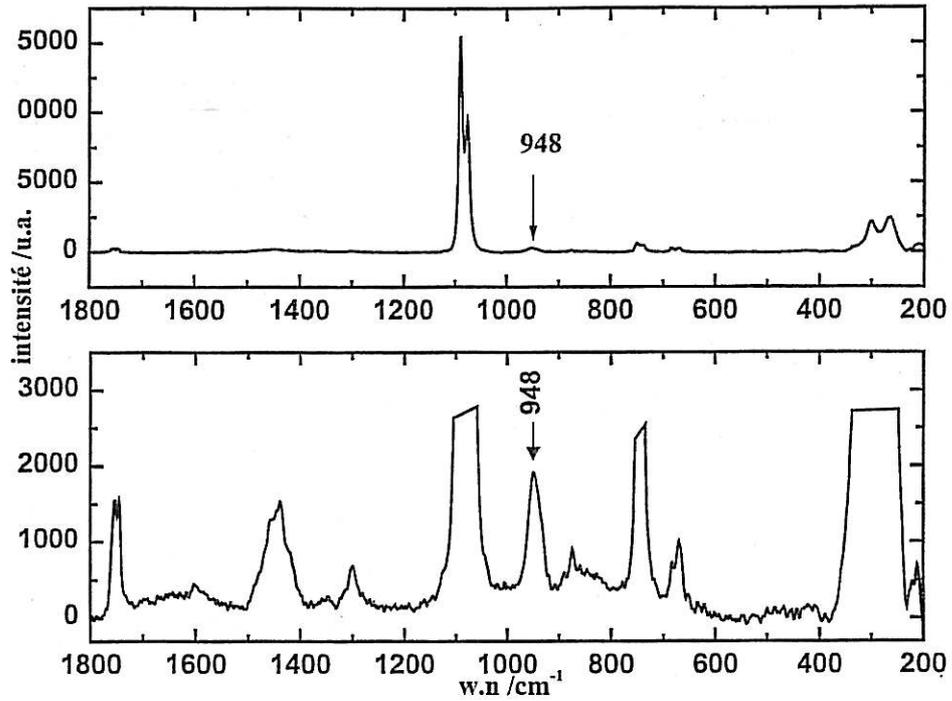


Figure V- 23 : Spectre Raman de la vaterite en présence de l'ion orthophosphate

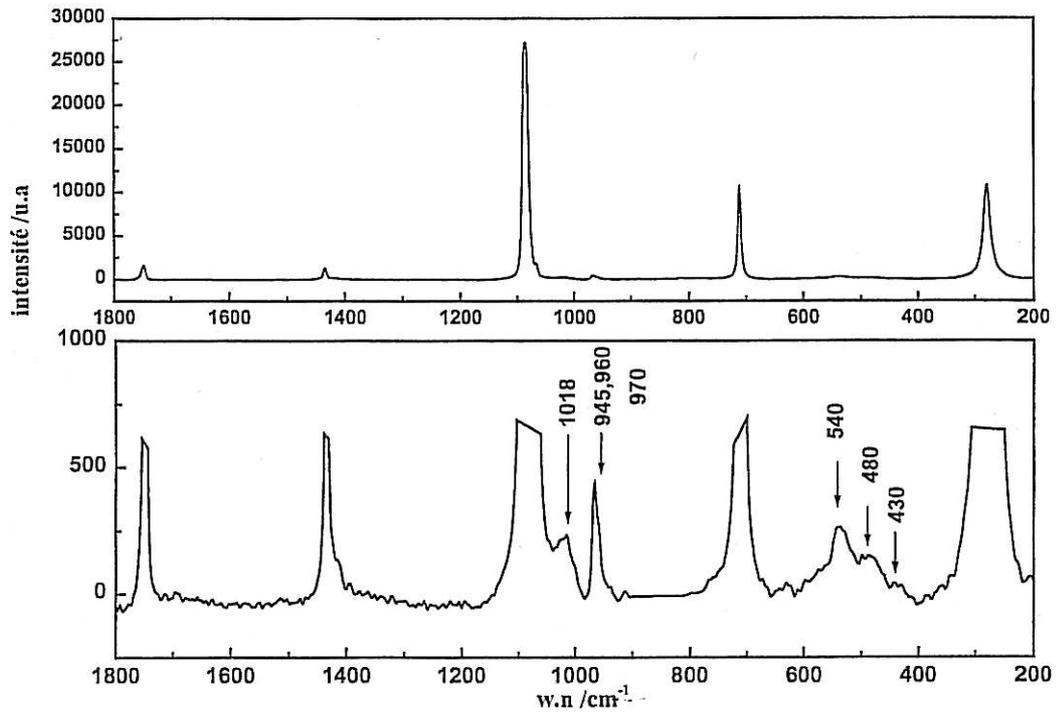


Figure V- 24 : spectre Raman de la calcite en présence de l'ion orthophosphate

l'attribution des pics observés à la formation de l'hydroxyapatite. Ainsi, le phosphate tricalcique est la phase la plus probable formée sur les faciès de la calcite comme le montre la photo 2 de la planche IX. Un pic supplémentaire aux vibrations des phosphates et carbonate marque sa présence vers 1018 cm^{-1} .

Les polyphosphates sont généralement plus efficaces que l'ion orthophosphate vis-à-vis de la cinétique de germination et de la croissance cristalline. Nous avons testé leur efficacité sur la précipitation électrochimique de CaCO_3 . Ils sont efficaces à de faibles concentrations, ainsi pour $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (STPP) la germination n'a pas été détectée après plus de 120 min [33]. L'effet de ces anions sur la morphologie du tartre est représenté sur la photo 3 de la planche IX. La vatérite se présente sous une forme très épaisse (photo 3c- PIX), son spectre Raman ne diffère pas de celui obtenu lors de la précipitation par dégazage en présence de STPP. Quant à la calcite, qui présente certains défauts mais qui garde sa morphologie (photo 3b - PIX), son spectre Raman montre la présence d'un pic supplémentaire à 1018 cm^{-1} comme dans le cas de la calcite précitée en présence de l'ion orthophosphate.

Ce pic à 1018 cm^{-1} que nous avons détecté en présence des borates [34], ne peut pas être attribué à la vibration de l'ion PO_4^{3-} . En présence des anions, par un mécanisme difficile à déterminer, la surface de la calcite est recouverte par une couche d'ions HCO_3^- adsorbés dont le pic Raman de vibration de ces carbonates libres en solution est de 1015 cm^{-1} .

IV. DISCUSSION

Les conclusions suivantes peuvent être établies :

- ☐ en ce qui concerne le comportement cinétique de la précipitation à partir de la même solution étudiée par dégazage et par électrochimie,
- la présence de l'ion magnésium ou d'inhibiteurs retardent la germination et la croissance cristalline du carbonate de calcium par les deux techniques.
- NaCl retarde la vitesse de germination par dégazage ou par électrochimie. Dans le premier cas il influence la croissance cristalline par réduction de la vitesse de précipitation par contre par électrochimie il n'influence pas cette croissance et il a, même, tendance à l'augmenter.

Planche IX

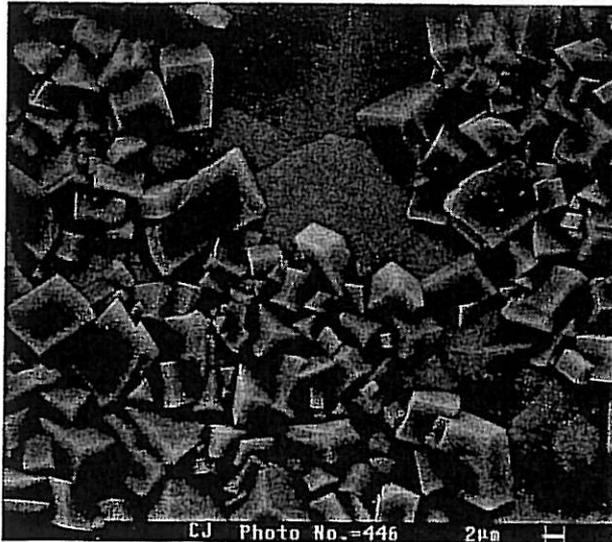


Photo 1: CCP + $6,5 \cdot 10^{-6} \text{M PO}_4^{3-}$

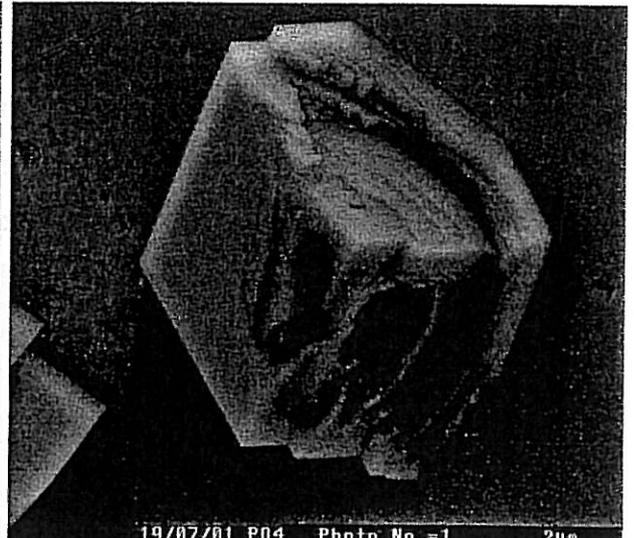
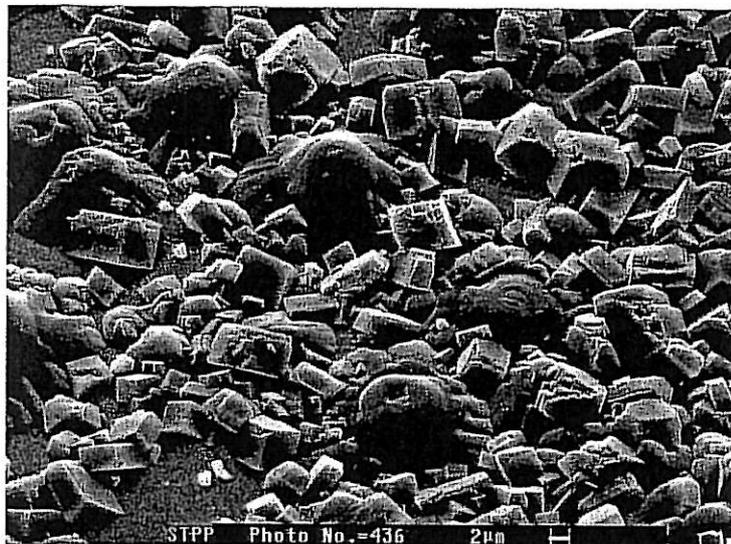
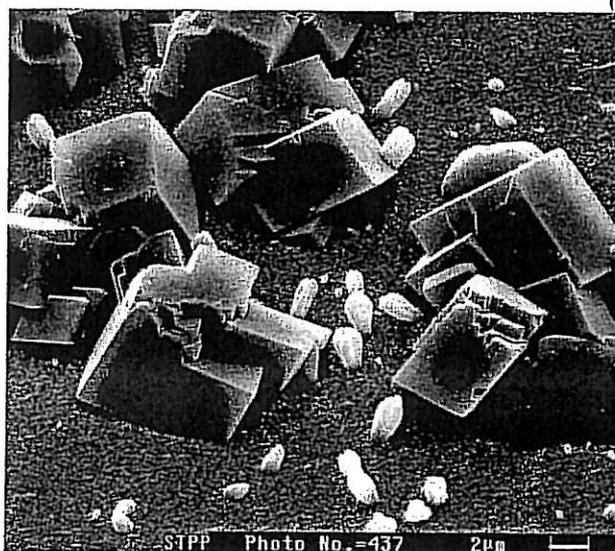


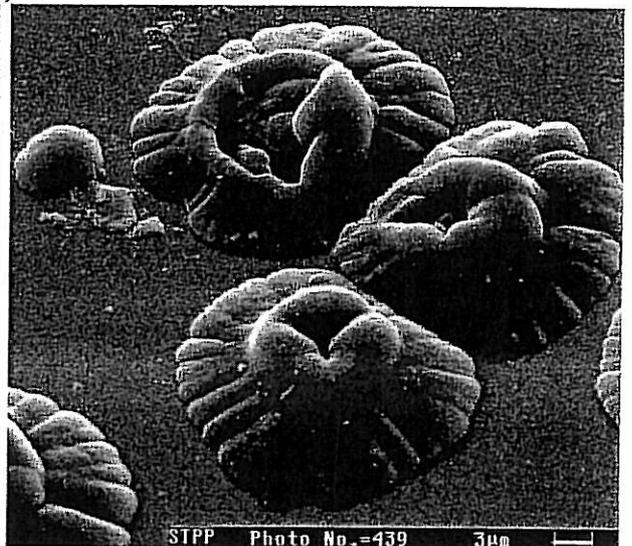
Photo 2: faciès de la calcite en présence de PO_4^{3-}



(a)



(b)



(c)

Photo 3: (a), (b) et (c) CCP + 1 mg/L de STPP

- Les sulfates jouent des rôles inversés, leur présence augmente les vitesses de la germination et de la croissance par électrochimie et les retardent par dégazage. Cet anion stable au potentiel imposé n'a aucun effet sur la valeur de pH interfacial comme c'est le cas par exemple pour les nitrates NO_3^- qui se réduisent et participent à la génération des OH^- . Nous attribuons son effet sur la précipitation du CaCO_3 , dans le cas de l'électrochimie sous la forme de vaterite qui a une vitesse de croissance plus importante que la calcite. Cependant dans le cas de la présence de magnésium en plus des sulfates, où le tartre précipite sous les deux variétés calcite et aragonite, cette interprétation reste insuffisante et ne permet pas d'expliquer l'augmentation de la vitesse de germination. Dans ce dernier cas, son influence peut être attribuée à ce que, les sulfates empêchent l'insertion du magnésium comme nous l'avons montré par spectroscopie Raman, et par conséquent inhibe son effet sur la cinétique de précipitation.
- ☐ Vis-à-vis de la morphologie, les mêmes essais effectués par dégazage et par électrochimie ne donnent pas les mêmes variétés de carbonate de calcium.
- A partir d'une solution calcocarbonique à 40°F, le carbonate de calcium précipite sous la variété calcite par voie électrochimique et vaterite par dégazage (Photo1-PX).
 - La présence, à la même concentration dans la solution, de l'ion magnésium favorise l'aragonite secondaire en dégazage et la calcite magnésienne en électrochimie (Photo2-PX).
 - Les ions sulfates semblent avoir des rôles inverses en fonction de la variété de CaCO_3 présente initialement en solution. Ainsi, ils favorisent la vaterite en électrochimie au dépend de la calcite et la calcite en dégazage au dépend de la vaterite (photo 3 PX), alors que les mêmes spectres Raman sont enregistrés pour ces 2 variétés.
 - A 5 g.L^{-1} , NaCl inhibe la formation de la calcite en électrochimie et transforme la vaterite en aragonite secondaire en dégazage (photo 1-PXI). A plus forte concentration, 10 g.L^{-1} , il transforme la vaterite en aragonite secondaire par ces deux techniques (photo 2 - PXI). La spectroscopie Raman montre que ces ions n'ont aucune influence sur la structure cristalline dans les deux cas.

Ces différences peuvent être attribuées à plusieurs paramètres qui diffèrent d'une technique à l'autre tels que :

- la nature de la germination, homogène en dégazage et hétérogène en électrochimie, où la nature du substrat intervient,
- la sursaturation qui est nettement supérieure en électrochimie comme nous l'avons montré au troisième chapitre,

IV.1. EFFET DE LA SURSATURATION

Les deux techniques consistent à déstabiliser artificiellement une eau susceptible de donner un dépôt, de façon à hâter l'enchaînement des mécanismes qui conduisent à ce dépôt. Cette déstabilisation est provoquée par une hausse du pH, donc de la sursaturation, due à une réduction de l'oxygène dissous dans le cas de l'électrochimie et par évaporation du CO₂ dissous dans la méthode de dégazage.

Pour étudier ce paramètre nous avons fait appel à la méthode de précipitation par double décomposition qui nous permet de contrôler la sursaturation. Nous avons préparé des solutions sursaturées dont les concentrations en calcium et carbonate sont comparables avec celles des eaux étudiées précédemment au moyen des deux techniques (Tableau V- 13).

Tableau V- 13 : Composition et état de sursaturation des solutions étudiées

		NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂ .2H ₂ O	MgCl ₂ .2H ₂ O	pH	β
Sans Mg ²⁺	Solution 1	-	100mL/80°F	100 mL/80°F	-	10,8	2160
	Solution 2	50 mL/80°F	50 mL/80°F	100 mL/80°F	-	9	355
Avec Mg ²⁺	Solution 3	-	100mL/80°F	50 mL/160°F	50 mL/160°F	10,8	1590
	Solution 4	70 mL/80°F	30 mL/80°F	50 mL/160°F	50 mL/160°F	8,7	146
	Solution 5	90 mL/80°F	10 mL/80°F	50 mL/160°F	50 mL/160°F	8,4	73

La réaction de précipitation par mélange des solutions se fait en même temps dans un becher placé sur un agitateur magnétique et contenant l'électrode de pH étalonné avec des tampons 7 et 10. Toutes les expériences sont effectuées dans les mêmes conditions. Les cristaux de carbonate de calcium sont filtrés sur filtre Millipore 0,45 μ et analysés par spectroscopie Raman et MEB.

A partir de ces analyses nous avons mis en évidence l'importance de la sursaturation sur la morphologie du carbonate de calcium. La calcite, variété majoritaire à forte sursaturation (photo1-PXII) devient minoritaire devant la vaterite quand la sursaturation baisse (photo 2-PXII). En présence de l'ion magnésium, c'est la calcite magnésienne qui précipite pour des valeurs élevées de la sursaturation, ce qui est vérifié par spectroscopie Raman (photo3 -PXII).

Aux faibles sursaturations cet ion transforme la vaterite en aragonite secondaire (photos 4,5 – PXII).

Les variétés précipitées aux fortes sursaturations sont semblables à celles trouvées par électrochimie. Aux sursaturations plus faibles elles correspondent, plutôt, au tartre trouvé par la méthode de dégazage. Cependant ce paramètre ne peut être considéré comme le seul responsable des différences de morphologies signalées. Ainsi, les sursaturations étudiées sont très fortes et ne peuvent pas être atteintes par les deux modes de précipitation.

IV.2. INFLUENCE DE LA PAROI

Nous avons montré, dans le chapitre précédent, que pour la même solution le tartre déposé sur une paroi est différent de celui trouvé en solution. Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence de plusieurs matériaux utilisés comme support de précipitation sur la morphologie du carbonate de calcium.

Au moyen de la technique de dégazage, comme par la méthode électrochimique, l'influence de la paroi sur la cinétique de précipitation est mise en évidence. Au moyen de cette dernière technique, une étude morphologique est aussi développée [2]. Nous exploitons la première technique, précipitation par dégazage, pour l'étude de l'effet de la paroi.

Dans un support de résine nous avons moulé plusieurs types de matériaux: PVC, cuivre, aluminium, nickel, or, acier et verre. Ces derniers qui sont cylindriques, présentent, une fois moulées, une surface circulaire de 0,5 cm de diamètre au contact de la solution qui sert comme support de précipitation. Ces matériaux sont placés à mi-hauteur dans la cellule de dégazage. Dans ces conditions, nous sommes sûrs que la sursaturation, la température, la composition de la solution, la vitesse de dégazage ... sont homogènes et s'il y a un changement de morphologie il ne sera dû qu'à la nature seule de matériau.

L'analyse MEB des plots montre effectivement que la paroi influe sur la morphologie du carbonate de calcium. La calcite est la variété majoritaire déposée sur le PVC et l'acier au carbone à forte (photo1,3-PXIII) et à faible (photo 2,4-PXIII) concentration en carbonate de calcium dans la solution. A une concentration de 40°F, sur les autres supports, cuivre (photo5-PXIII), nickel (photo1-PXIV), aluminium (photo3-PXIV), verre (photo5-PXIV) et or (photo6-PXIV), la vaterite est la forme majoritaire précipitée. Vers les faibles concentrations en

CaCO_3 en solution nous avons remarqué que sur ces mêmes matériaux une tendance à la précipitation sous la variété calcite (photo 6-PXIII, photos 2,4-PXIV).

V. CONCLUSION

La seule caractérisation des dépôts du carbonate de calcium par MEB semble insuffisante pour l'identification des phases de ce sel. L'analyse par spectroscopie Raman nous a permis de suivre d'une manière rigoureuse l'effet des ions étrangers. Ces analyses montrent que quelque soit l'anion introduit dans la solution, la vaterite formée est un support d'adsorption pour ces anions. Sa vitesse de croissance est alors nettement modifiée. En ce qui concerne la calcite et dans le cas en présence des sulfates et phosphates on observe la précipitation de la calcite pure d'une phase séparée, sulfate de calcium ou phosphate de calcium, qui bloque selon des axes cristallographiques préférentielles la croissance de la calcite.

En présence des cations, deux cas peuvent être distingués :

- le produit de solubilité du carbonate de l'ion introduit est plus faible de celui de la calcite, on observe la formation de la phase MCO_3 (M^{2+} : cation) suivie par la croissance d'une phase $\text{M}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ où x augmentant avec le taux de l'ion M^{2+} en solution. Cas de la précipitation de CaCO_3 en présence de l'ion Mn^{2+} .
- Le produit de solubilité de MCO_3 est plus élevé, on observe directement la formation des phases $\text{M}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$. cas de la précipitation en présence de l'ion magnésium.

Dans ces deux cas de précipitation la calcite est favorisée.

La comparaison des résultats obtenus par les deux voies chimique et électrochimique, nous a conduit à mettre en évidence l'effet de la sursaturation, de la nature de la germination homogène ou hétérogène et de la paroi sur la morphologie et la minéralogie des précipités formés. L'étude de ces paramètres nous a permis de trouver une explication vis-à-vis de la morphologie qui diffère, pour la même solution, d'un dépôt à l'autre utilisant l'une ou l'autre des deux techniques de précipitation. Par contre, l'explication du comportement cinétique de la précipitation électrochimique tel qu'elle se produit en présence de sulfate ou de NaCl reste jusqu'à maintenant difficile à expliquer.

Planche X

ELECTROCHIMIE

DEGAZAGE

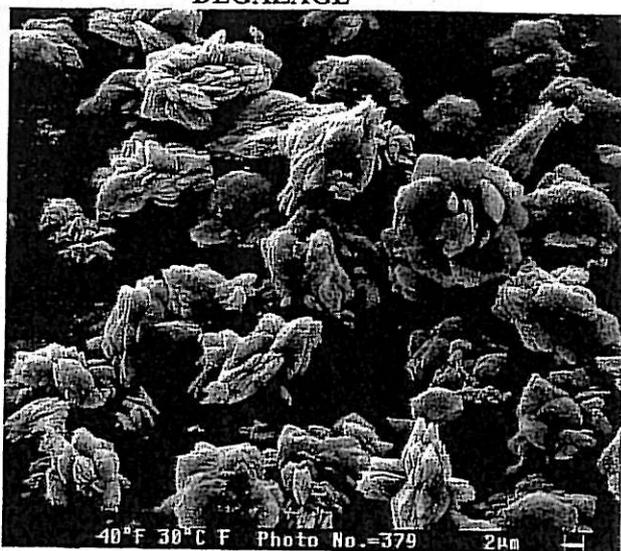
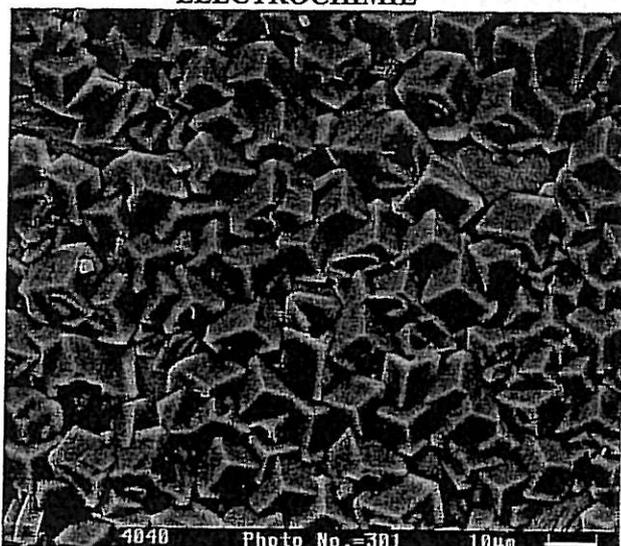


Photo 1 : CaCO_3 à partir d'une solution CCP à 40°F

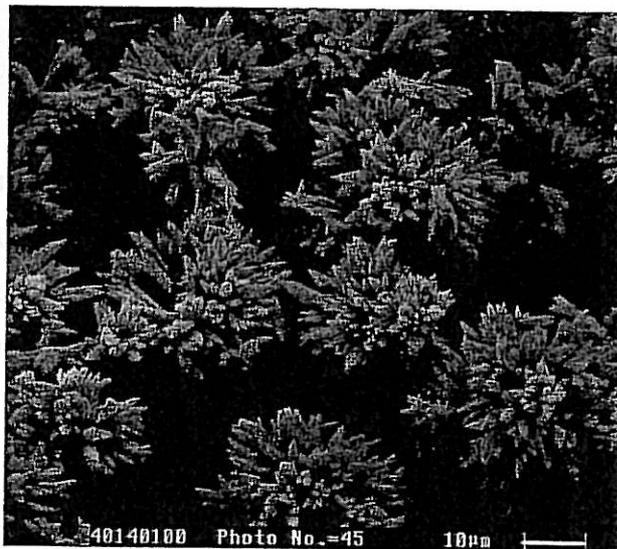
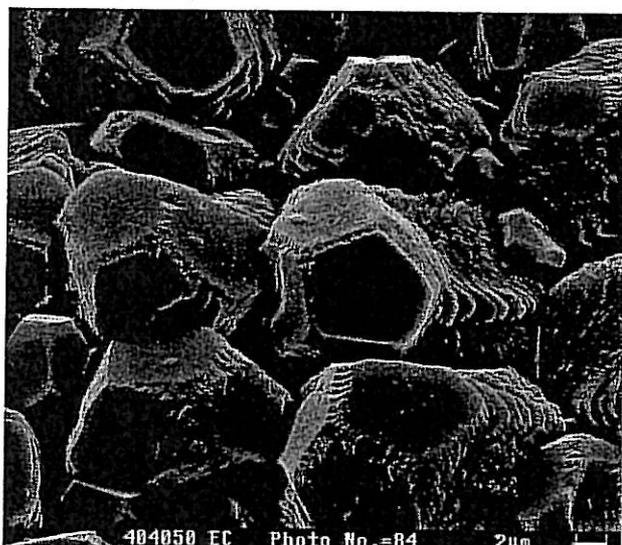


Photo 2 : CaCO_3 à partir d'une solution CCP à 40°F + 50°F MgCl_2

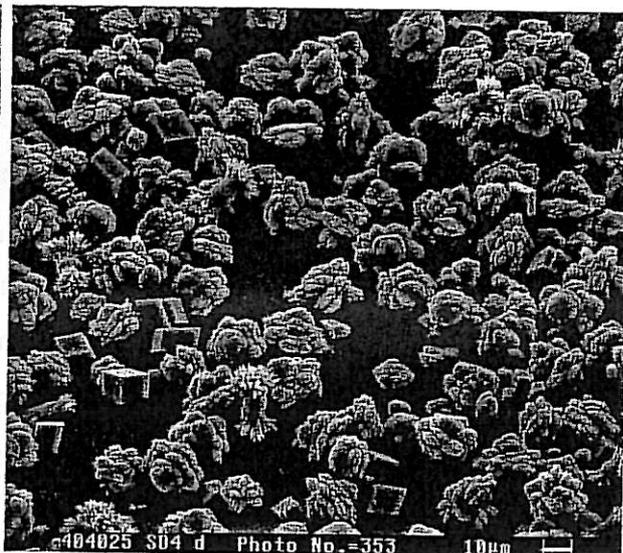


Photo 3 : CaCO_3 à partir d'une solution CCP à 40°F + 25°F Na_2SO_4

PLANCHE XI

ELECTROCHIMIE

DEGAZAGE

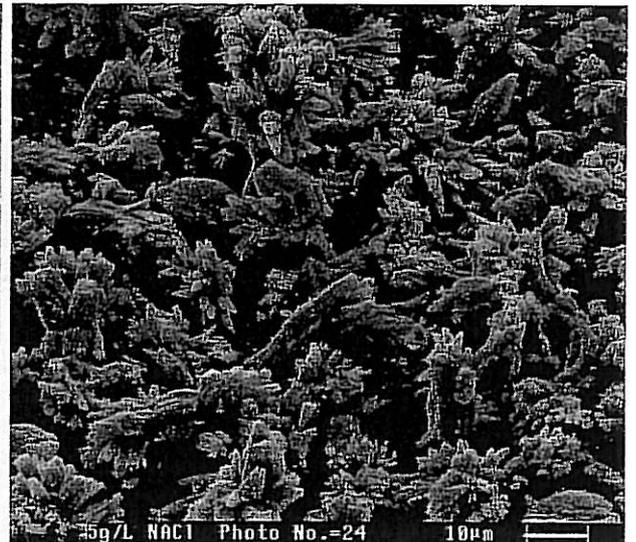
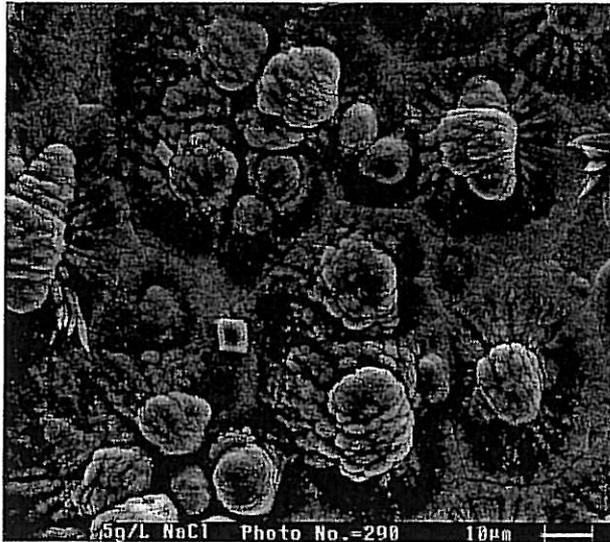


Photo 1 : CaCO_3 à partir d'une solution CCP à 40°F + 5g/L NaCl

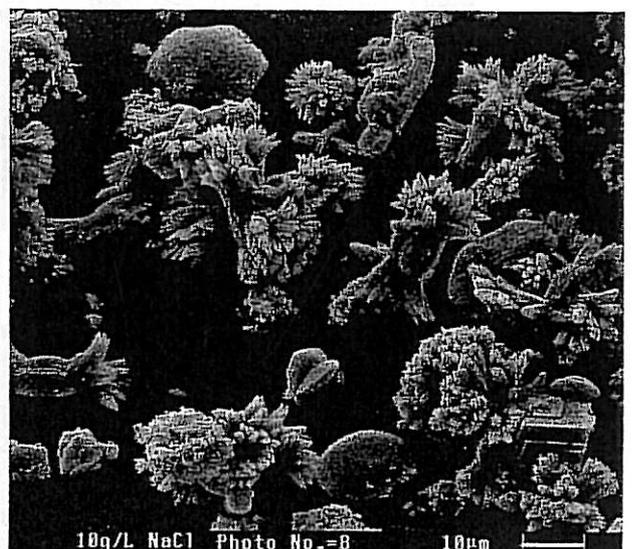
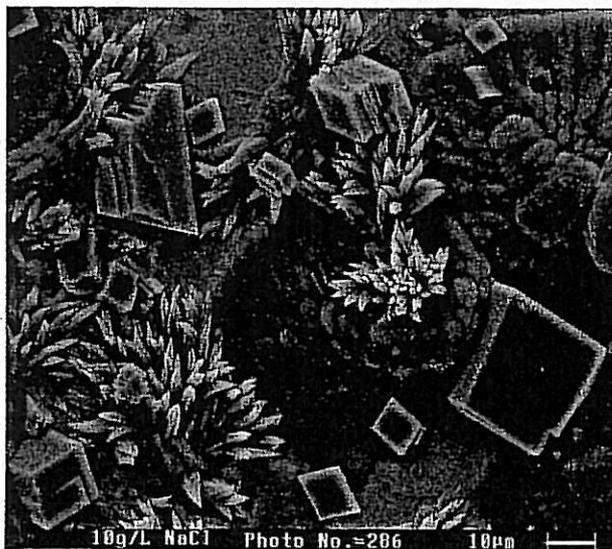


Photo 2 : CaCO_3 à partir d'une solution CCP à 40°F + 10 g/L NaCl

Planche XII

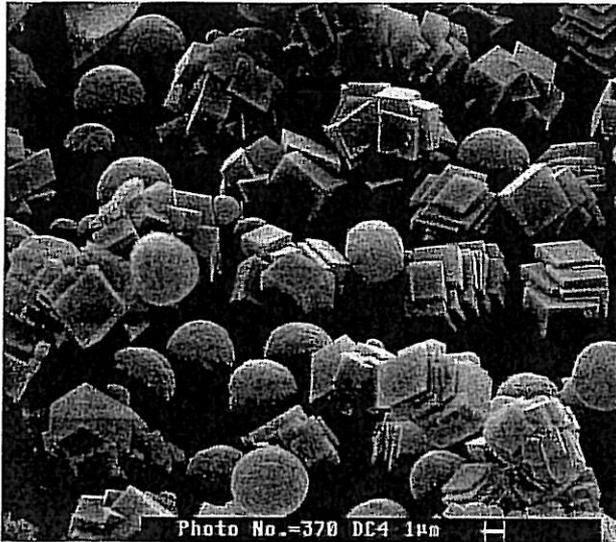


Photo 1: Solution 1

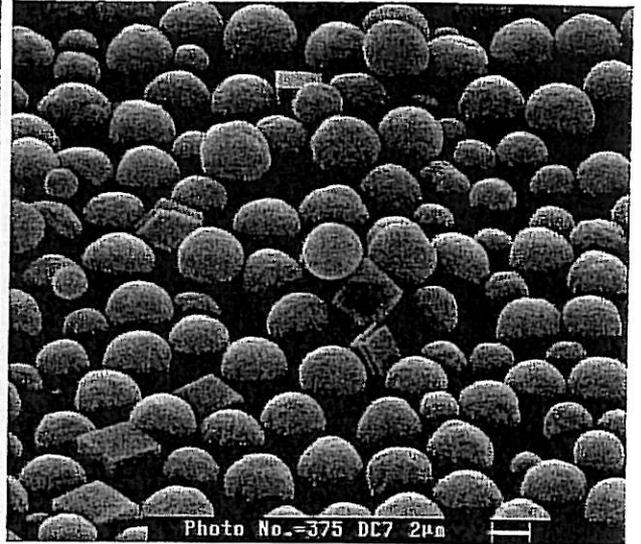


Photo 2: Solution 2

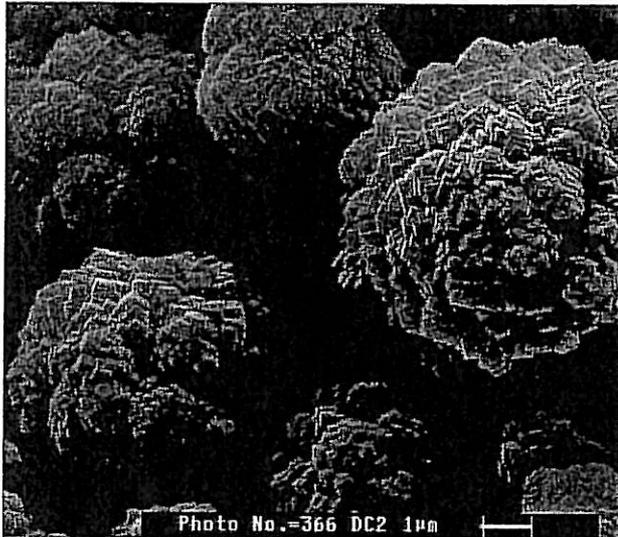


Photo 3: Solution 3

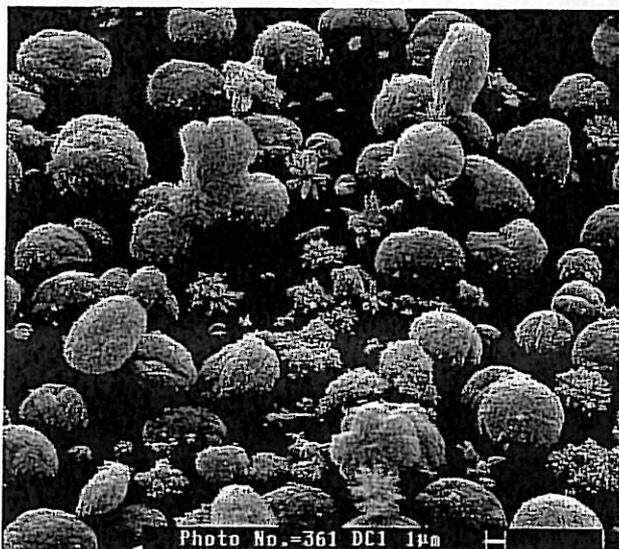
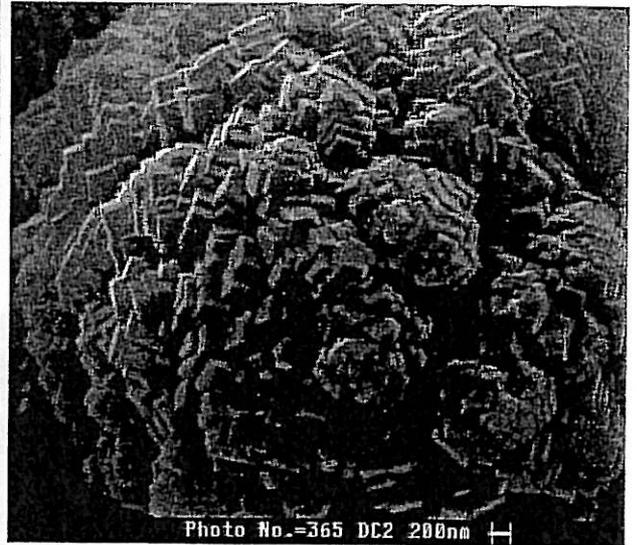


Photo 4: Solution 4

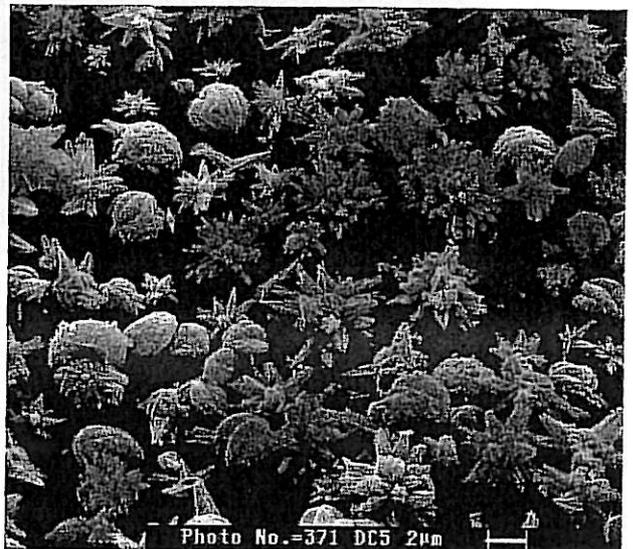


Photo 5: Solution 5

PLANCHE XIII

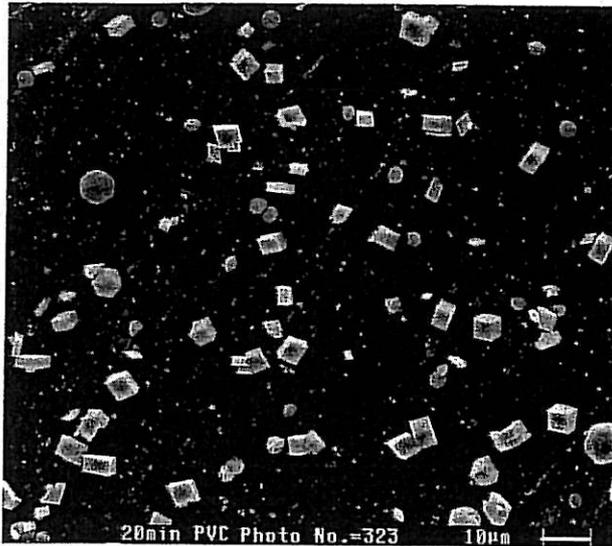


Photo 1: CCP 40°F substrat de PVC

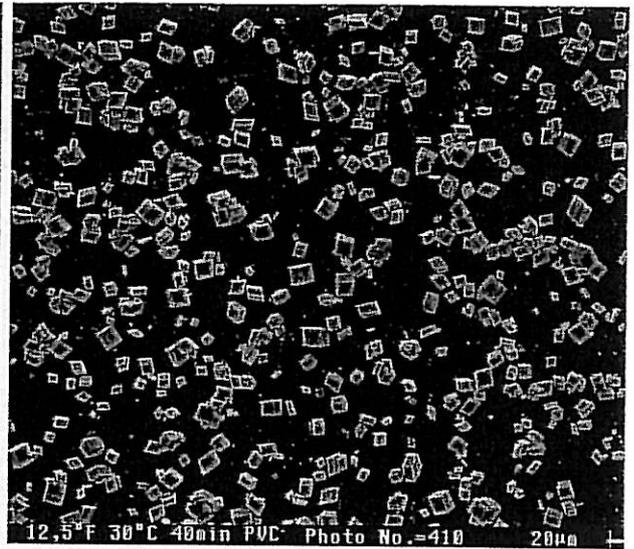


Photo 2 : CCP 12.5°F substrat de PVC



Photo 3: CCP 40°F substrat acier

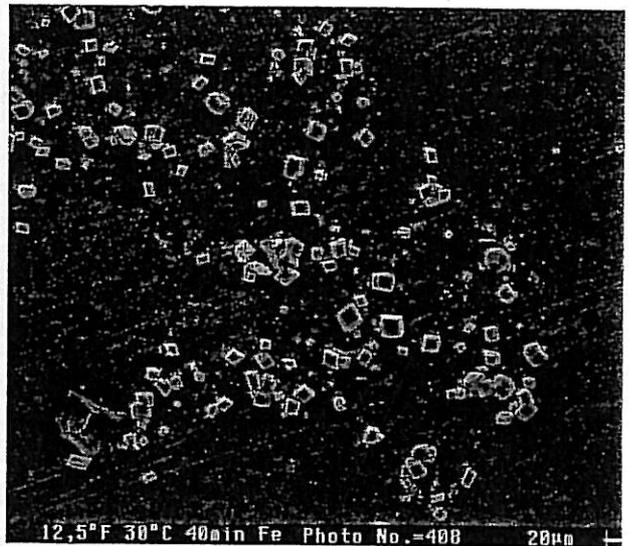


Photo 4: CCP 12.5°F substrat acier



Photo 5 : CCP 40°F substrat cuivre

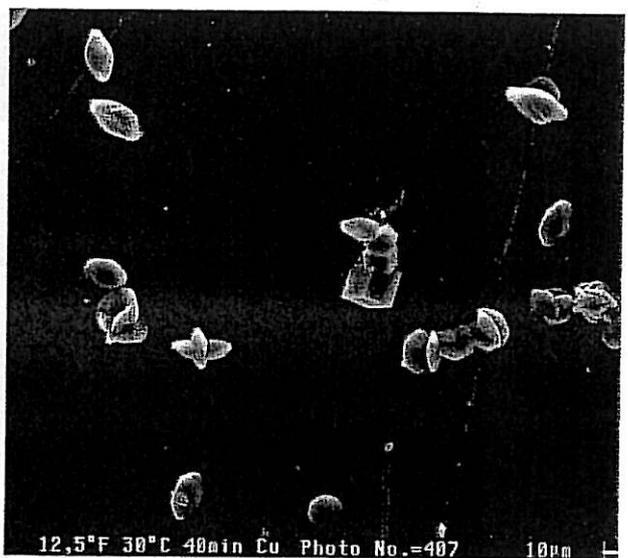


Photo 6: CCP 12.5°F substrat cuivre

PLANCHE XIV

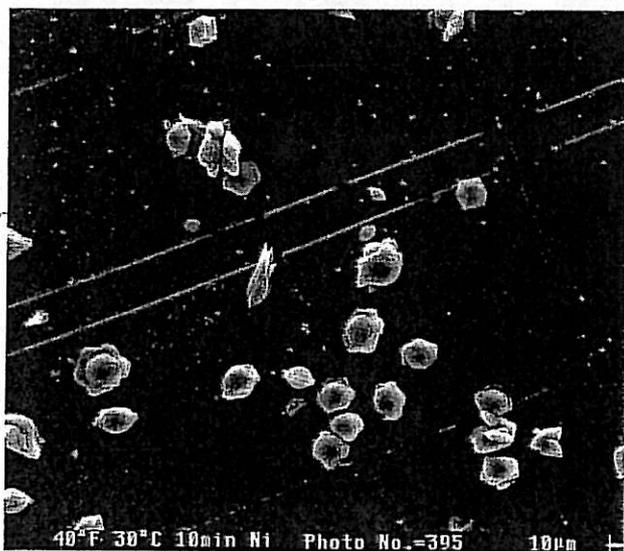


Photo 1: CCP 40°F substrat nickel

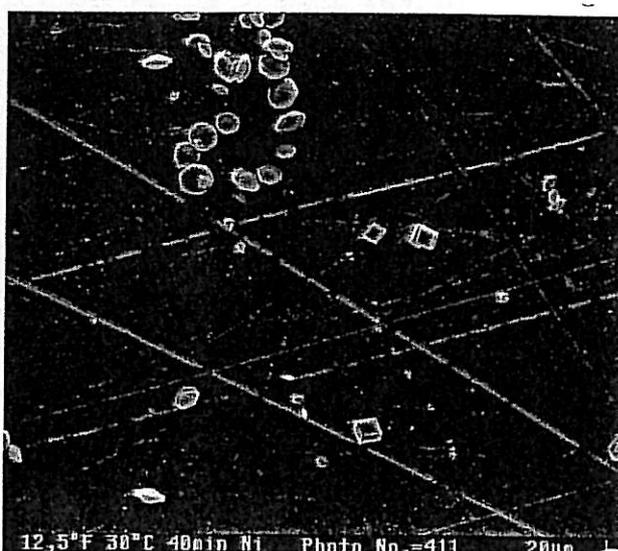


Photo 2: CCP 12.5°F substrat nickel

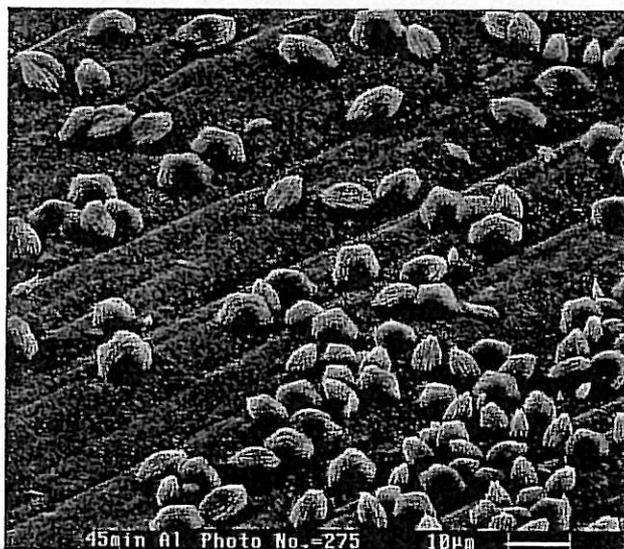


Photo 3: CCP 40°F substrat aluminium



Photo 4: CCP 12.5°F substrat aluminium

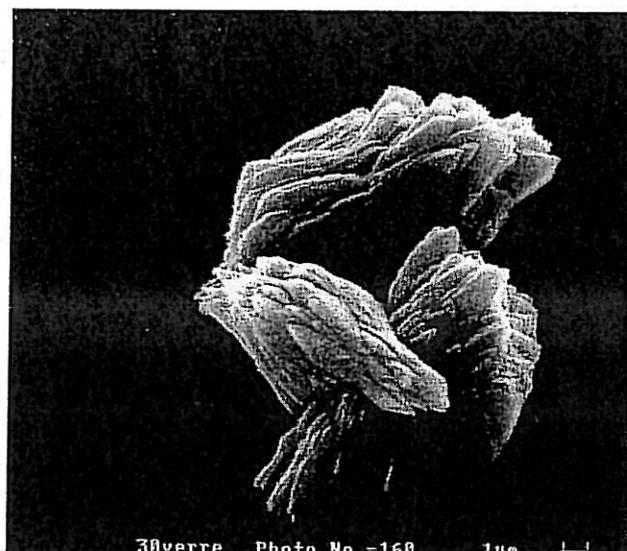


Photo 5: CCP 40°F substrat verre

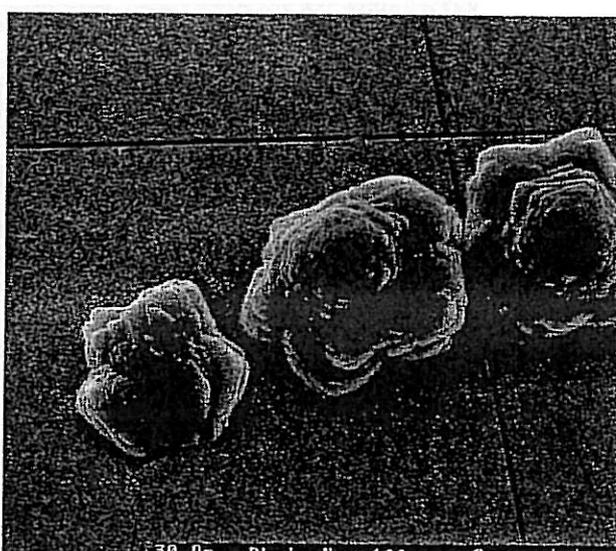


Photo 6: CCP 40°F substrat or

Bibliographie

- 1 DELOUIS C., DONCESCU A., FESTY D., GIL O., MAILLOT V., TOUZAIN S., & TRIBOLLET B., *Kinetics and characterisation of calcareous deposit under cathodic protection in natural sea water*. Material Science Forum vols 289-292 1163-1180. 1998.
- 2 JAOUHARI R., BEN BECHIR A., GUENDOUR A., GABRIELLI C., *Influence of water composition and substrate on electrochemical scaling*. J. of the Electro. Soc., 147, 6, 2151-2161, 2000.
- 3 GABRIELLI C., KEDDAM M., KHALIL A., MAURIN G., PERROT H., ROSSET R. & ZIDOUNE M., *Quartz crystal microbalance investigation of electrochemical calcium carbonate scaling*. J. of the Electrochemical Soc. 145, 2386-2396, 1998
- 4 XU S., MELENDRES C. A., PARK J. H. & KAMARATH M. A., *Structure and morphology of electrodeposited CaCO₃: X-Ray diffraction and microscopy studies*. J. of the Electrochemical Soc. 146, 3315-3323, 1999
- 5 MUCCI A. MORSE J. W., *The incorporation of Mg²⁺ and Sr²⁺ into calcite overgrowths. Influence of growth rate and solution composition*. Geochemica and cosmética Acta vol. 47. pp 217-233, 1983.
- 6 MUCCI A., *Growth kinetics and composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater: quantitative influence of orthophosphate ions*. Geochem. Cosmochim. Acta, 50, 2255-2265. 1986.
- 7 KATZ A., *The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-90° C and one atmosphere*. Geochemica and cosmética Acta vol. 37. pp 1563-1586, 1973.
- 8 TESORIERO A. J., PANKOW J. F., *Solid solution partitioning of Sr²⁺, Ba²⁺, Cd²⁺ to calcite*. Geochemica and Cosmética Acta vol. 60. pp 1053-1063. 1996
- 9 LORENS R. B., *Sr, Cd, and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate*. Geochemica and cosmética Acta vol. 45. pp 533-561. 1981.
- 10 McBEATH M. K., ROCK P. A., CASEY W. H. & MANDELL G. K., *Gibbs energies of formation of metal-carbonate solid solution: part3. The Ca_xMn_{1-x}CO₃ sistem at 298 K and 1 bar*. Geochemica and cosmética Acta vol. 62. pp 2799-2808, 1998.
- 11 PAQUETTE J. & REEDER R. J., *Relation between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite*. Geochemica and cosmética Acta vol. 59. pp 735-749, 1995.
- 12 TEMMAM M., PAQUETTE J. & VALI H., *Mn and Zn incorporation into calcite as a function of chloride aqueous concentration*. Geochemica and cosmética Acta vol. 64. pp 2417-2430. 2000.
- 13 HORT C., MARTIN-DOMINGUEZ A., RABUT C., ROQUES H., *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 2^{ème} partie: Les cinétiques de croissance cristalline*. Tribune de l'eau. vol.48. N°573. p. 31-46, 1995.

- 14 DEDIEU L., HORT C., MARTIN-DOMINGUEZ A., ROLA M. et ROQUES H., *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1^{ère} partie : Généralités et méthodes d'étude LCGE*. Tribune de l'eau, 48 (N°571), 3-19, 1994.
- 15 BISCHOFF J. L., *Kinetics of calcite nucleation : magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis*. J. Geophys. Res, vol 73, p. 3315, 1968.
- 16 CAILLEAU P., JAQUINC., DRAGONE D., GIROU A., ROQUES H., HUMBERT L., *Influence des ions étrangers et de la matière organique sur la cristallisation des carbonates de calcium*, Revue de l'Institut Français de Pétrole, Janvier-Février 1979.
- 17 RICHARD W. L., *A chemical model for calcite crystal growth and morphology control*. Journal of Sedimentary Petrology. Vol 48, 1, 337. 1978.
- 18 LIPPMAN F., *Versuch zur aufklärung der bildungsbedingungen von kalzit under aragonit*. Fortschr. Miner., 38, 156, 1960.
- 19 NANCOLLAS G. H. & REDDY M. M., *The crystallisation of calcium carbonate. II. Calcite growth mechanism*. J. Colloid Interface Sci. 37, 824-830, 1971
- 20 BISCHOFF W. D., SHARMA S. K. and MAKENZIE F. T., *Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcite : a Raman spectral study*. American Mineralogist, Vol 70, 581-589, 1985.
- 21 FOLK R. L., *The natural history of crystalline calcium carbonate : effect of magnesium content and salinity*. J. Sed. Petrology, 44, 40. 1974.
- 22 PAQUETTE J., VALI H., MUCCI A., *TEM study of Pt-C replicas calcite overgrowths precipitated from electrolyte solutions*. Geochimica and cosmética Acta vol. 60. pp 4689-4699, 1996.
- 23 HERMAN R. G., BOGDAN C. E., SOMMER A. J. & SIMPSON D. R., *Discrimination among carbonate minerals by Raman Spectroscopy using Laser Microprobe*. Applied Spectroscopy, 41,3, 1987, 437
- 24 CHRIST C. L. & HOSTETLER P. B., *Studies in the system MgO-SiO₂-CO₂-H₂O (IV) : the stability of MgOH⁺ from 10 to 90°C*. Am. J. Sci., 268, 439-453. 1970.
- 25 PLUMMER L. N. et BUSENBERG E., *The solubility of calcite aragonate and vaterite in solutions between 0 and 90 °C and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O*. Géochim. Cosmochimica Acta 46, 1011-1040, 1982
- 26 WOLFRAM O. & KRUPP R. E., *Hydrothermal solubility of rhodochrosite, Mn(II) speciation, and equilibrium constants*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 21, 3983-3994, 1996.
- 27 DEVOS O., GABRIELLI C. & TRIBOLLET B., *Electrochemical and Solid-State Lettees*, 4, 10, 1, 2001.

- 28 PRASAD P. S. R., *Raman Intensities Near Gypsum-Bassanite transition in natural gypsum*. J. of Raman Spectroscopy, 30, 693-699, 1999.
- 29 BERENBLUT B. J., DAWSON P. & WILKINSON G. R., *A comparison of the Raman spectra of anhydrite (CaSO_4) and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)*. Spectrochimica Acta, 29A, 29-36, 1973.
- 30 REDDY N. M., *Crystallisation of calcium carbonate in the presence of trace concentrations of phosphorous-containing anions*. J. of Crystal Growth. 41, 1977.
- 31 BERNARD A., Actes du congrès « *Cristallisation-déformation-dissolution des carbonates* ». Bordeaux 17-18, 33, Nov. 1980
- 32 SIMKISS K. Biol. Rev., 39, 487, 1964
- 33 TLILI M. M., ELFIL H. & BEN AMOR M., *L'inhibition chimique de l'entartrage: détermination de la concentration efficace d'inhibiteurs par les techniques LCGE et CEG*. Cahiers de l'Ass. Sci. Europ. pour l'Eau et la Santé. Vol 6. 2001.
- 34 TLILI M. M., BENAMOR M., GABRIELLI C., JOIRET S., MAURIN J. ROUSSEAU P., *Characterisation of CaCO_3 hydrates by micro-Raman spectroscopy*. J. of Raman Spectroscopy. 33, 10, 2001

CONCLUSION

Les conséquences nuisibles des phénomènes d'entartrage nous ont conduit à une étude des conditions de précipitation du carbonate de calcium, constituant majeur du tartre. Nous avons abordé le problème selon trois axes : thermodynamique, cinétique et minéralogique. Plusieurs techniques de précipitation et d'analyse ont été utilisées lors de cette étude afin d'assurer une meilleure compréhension des mécanismes de formation de ce sel et de lutter contre son dépôt.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé, par voie chimique, et caractérisé, par spectroscopie micro-Raman, les formes hydratées du carbonate de calcium rarement étudiées: amorphe, mono et hexahydraté. Nous avons, ainsi, enregistré leur spectres Raman complet pour la première fois. Ces variétés ne sont stables qu'à basses températures ($< 3^{\circ}\text{C}$) et ils se transforment rapidement en carbonate de calcium anhydre à des températures plus élevées. La déshydratation du monohydrate conduit généralement à la formation de l'aragonite. L'hexahydrate se transforme en calcite après déshydratation. Ces variétés peuvent être considérées comme les précurseurs des formes anhydres du carbonate de calcium.

Nous avons procédé à une mise au point sur les bases thermodynamiques du système calco-carbonique en utilisant la technique de dégazage contrôlé. Ainsi, nous avons prouvé que, quel que soit la composition de la solution, la précipitation n'a lieu que lorsque le produit de solubilité de l'une des formes hydratées du carbonate de calcium est dépassé.

Les ions étrangers au système calco-carbonique peuvent agir de deux manières : ils diminuent l'activité des ions de base par augmentation de la force ionique. La précipitation, dans ces conditions, n'aura lieu que lorsque l'équilibre par rapport au monohydrate est dépassé sans atteindre celui de l'amorphe. Un écart à l'équilibre par rapport à la phase amorphe, phase la plus soluble, est observé avec des ions qui présentent un effet inhibiteur tel que l'ion Mg^{2+} ou l'ion SO_4^{2-} . La solution garde sa stabilité avant la rupture de l'équilibre. Aussi, la présence des inhibiteurs d'entartrage augmente d'avantage l'étendue du domaine métastable. Cet écart à l'équilibre, par rapport à l'amorphe, vers les faibles pressions de CO_2 , peut être attribué à l'effet de ces ions sur la tension de surface des germes en cours de formation. Cette suggestion est confirmée après analyse micro-Raman. Elle montre qu'il y a adsorption de ces espèces et même insertion par substitution dans certains cas. Selon la composition de la solution nous avons pu limiter l'étendue du domaine métastable.

A ces données thermodynamiques, l'analyse micro-Raman *in situ* a montré la présence d'une phase fortement hydratée et peu structurée de CaCO_3 . Cette phase ne correspond à aucune des trois variétés hydratées du carbonate de calcium : amorphe, mono et hexahydraté. La confrontation des résultats expérimentaux aux calculs des équilibres thermodynamiques exclut que cette phase soit formée de paires d'ions CaCO_3° .

Sur la base des calculs thermodynamiques, cette phase va se réorganiser en se déshydratant pour donner naissance à une phase de carbonate de calcium moins hydratée, soit le monohydrate soit l'amorphe selon la composition de la solution.

L'analyse des dépôts recueillis à la fin du processus de précipitation par Raman et MEB montre un lien entre la nature de la phase hydratée et celle de la phase finale anhydre. A la lumière de ces résultats, nous avons proposé un nouveau schéma d'évolution du système calco-carbonique tenant compte des formes hydratées et anhydres.

La technique de dégazage nous a permis de suivre l'évolution du système calco-carbonique. Toutefois cette technique n'est pas en mesure d'appréhender la cinétique de la germination - croissance du carbonate de calcium de façon quantitative, rigoureuse et approfondie. A ce propos, nous avons fait appel aux techniques électrochimiques.

Nous avons, dans un premier temps, adapté et développé un montage expérimental de mesure de pH interfacial électrode/solution pour déterminer l'état thermodynamique de la solution. L'exploitation des mesures données par ce montage, au moyen d'un programme informatique basé sur le calcul des différents équilibres chimiques et électrochimiques qui ont lieu au niveau de l'électrode, nous a permis, pour la première fois, de déterminer les gradients de pH, de concentration des ions présents dans la solution et du coefficient de sursaturation du niveau de l'électrode jusqu'au sein de la solution. Ces données nous ont permis de comprendre les phénomènes qui se déroulent au niveau de l'électrode aboutissant à un germe stable. Ainsi que de montrer que la précipitation est purement hétérogène et que la nature de la phase cristalline obtenue est fonction de l'état de sursaturation de la solution.

Une autre partie de notre travail a porté sur l'étude *in situ* de la cinétique de la germination et de la croissance cristalline du carbonate de calcium sous l'effet de la réduction cathodique de

l'oxygène dissous. A ce propos nous avons utilisé une nouvelle méthode associant la chronoampérométrie, la chronoélectrogravimétrie et un caméra vidéo.

Ainsi, nous avons obtenu séparément les lois de germination et les vitesses de croissance des germes de calcite et de vaterite. Nous avons montré que la cinétique de croissance dépend de la phase cristalline. Dans les conditions où le transport de matière est suffisant, la concentration de la solution en CaCO_3 ainsi que son pH n'influencent que la germination. Ces paramètres n'ont en revanche aucun effet sur la cinétique de croissance surfacique des cristaux. Nous pouvons ainsi conclure que, dans les conditions expérimentales abordées, la cinétique de croissance cristalline est limitée par la réaction de surface de formation de CaCO_3 .

En présence de sels étrangers dans l'eau, nous avons montré que la seule analyse par MEB des dépôts de tartre est insuffisante pour l'identification minéralogique et même morphologique des phases du tartre. Par des analyses complémentaires au moyen de la spectroscopie Raman nous avons montré que ces ions interviennent soit par former des solutions solides telle que le cas en présence de magnésium ou de manganèse ou de phases séparées tel le cas des ions sulfates et phosphates.

ANNEXE

ANNEXE

CARACTERISATION DES EAUX DE REFROIDISSEMENT

Les eaux Tunisiennes sont riches en ions responsables de la formation du carbonate de calcium ou tartre. Elles présentent un risque majeur aux utilisateurs dans différents secteurs. Au sud de la Tunisie, l'exploitation des eaux géothermales, destinées à l'irrigation [1] ou la consommation [2,3], a révélé ce problème de façon aiguë. De même, pour les eaux froides, de la région du Cap Bon au nord du pays, connue pour son activité agricole, le tartre se manifeste dans les installations d'irrigation goutte à goutte [4].

L'industrie se trouve, aussi, en grande difficulté face à ce problème. Ainsi, la majeure partie de l'eau employée à des fins industrielles, est utilisée pour refroidir un produit ou les équipements d'un procédé de fabrication. La disponibilité de l'eau dans la région industrielle et sa grande capacité d'absorption de la chaleur ont fait d'elle le milieu idéal pour le transfert de chaleur. Le fonctionnement d'une installation d'eau de refroidissement a des répercussions importantes sur la chimie de l'eau, influant sur la formation de dépôt, la corrosion et l'encrassement des canalisations.

Toutes les usines du Groupe Chimique Tunisien sont installées au bord de la mer utilisant son eau pour le refroidissement à l'exception de l'usine de M'DHILLA. Etant donné l'emplacement géographique loin de la mer, d'une part, et la rareté d'eau de bonne qualité, d'autre part, les eaux de la nappe semi-profonde ont dû y être utilisées. Ces eaux se caractérisent par une salinité de 15g.L^{-1} , une teneur élevée en calcium et magnésium ainsi qu'une très forte dureté temporaire. L'analyse chimique des deux eaux (WA: eau d'appoint et WB: eau du bassin qui alimentent les échangeurs thermiques) et les principales caractéristiques sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Analyse chimique des eaux de M'DHILLA.

	WA	WB	WA	WB
Ca^{2+}	190,4 °F	248,5 °F	0,76 g L ⁻¹	0,99 g L ⁻¹
Mg^{2+}	90,8 °F	110 °F	0,22 g L ⁻¹	0,28 g L ⁻¹
Na^+	932,6 °F	1123,9 °F	4,29 g L ⁻¹	5,17 g L ⁻¹
Cl^-	1025,5 °F	1257,9 °F	7,28 g L ⁻¹	8,93 g L ⁻¹
HCO_3^-	34 °F	41 °F	0,41 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹
SO_4^{2-}	198 °F	249,8 °F	1,90 g L ⁻¹	2,40 g L ⁻¹
TH	281,2 °F	348,5 °F	<p>°F: degré hydrotimétrique français, 1 °F correspond à 10^{-4} mol.L⁻¹ en ions bivalent et $2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ en ions monovalents.</p> <p>TH : titre hydrotimétrique total</p> <p>β: Coefficient de sursaturation. Produit d'activité ionique (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) par le produit de solubilité de la calcite.</p> <p>PAI: Produit d'activité ionique</p> <p>R.S: résidu sec, quantité de sels dissous.</p> <p>Γ: conductivité</p> <p>I: force ionique</p>	
pH	7,51	8,18		
R.S gL ⁻¹	15,312	18,4		
Γ μs/cm	18850	23000		
PCO ₂ atm.	1,2E-2	3E-3		
β	13,1	86,2		
PAI (molL ⁻¹) ²	3,5E-8	2,3E-7		
I	0,29	0,36		

A partir du tableau 1, les conclusions suivantes peuvent être établies:

- en se référant au classement des eaux selon la minéralisation [5], les eaux de forages sont des eaux salées (le résidu sec > 10 g L⁻¹)
- l'élévation des valeurs du résidu sec, de la conductivité et de titre hydrotimétrique de l'eau du bassin par rapport à l'eau d'appoint est due à l'évaporation de l'eau au niveau de la tour de refroidissement.
- la hausse du pH, de 7,51 pour l'eau d'appoint à 8,18 pour l'eau du bassin, est due au dégazage (départ de CO₂) provoqué par l'air atmosphérique aspiré par les ventilateurs placés en haut de la tour. C'est l'un des facteurs les plus importants qui déplace l'équilibre vers la formation de CaCO₃.

Les utilisateurs se trouvent malheureusement confrontés à un problème d'entartrage entraînant de nombreuses difficultés techniques et économiques. Il est donc nécessaire d'utiliser une quantité importante de produits de lutte antitartre ou tartrifuges : environ vingt Tonnes par an, soit une dépense très élevée.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans une étude antérieure au phénomène de l'entartrage qui touche ce secteur, particulièrement le circuit d'eau de l'usine de M'dhilla [6]. Ainsi, après caractérisation des circuits et analyse des eaux et du tartre, nous avons mené quelques expériences au laboratoire pour chercher un inhibiteur d'entartrage efficace et moins coûteux [7].

Bibliographie

- [1] WALHA K., *Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien*. Th. Doct. Univ. de Sfax, 1999.
- [2] ELFIL H., *Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud de la Tunisie: Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage*. Th. Doct. N° 507. INSA Toulouse. 1999
- [3] NEFZI M., *Contribution à l'étude du phénomène d'entartrage : cinétique de précipitation des carbonates de calcium en présence de magnésium*. DEA Fac. Sci. Tunis 1998.
- [4] GHORBAL A., *Caractérisation et moyens de lutte contre le colmatage chimique des eaux utilisées en micro irrigation dans le capBon*. Thèse Doctorat, Fac. Sci. Sfax 2001.
- [5] MAYET J., *LA PRATIQUE DE L'EAU "Traitement de l'eau aux points d'utilisation, comportement de l'eau dans les installations, 2^{ème} édition, le Moniteur, Paris, 1994.*
- [6] TLILI M.M. *Contribution à l'étude de la lutte contre l'entartrage des circuits de refroidissement industriels*. DEA, Fac. Sci. Sfax 1997.
- [7] TLILI M. M., ELFIL H. & BEN AMOR M., *L'inhibition chimique de l'entartrage: détermination de la concentration efficace d'inhibiteurs par les techniques LCGE et CEG*. Cahiers de l'Ass. Sci. Europ. pour l'Eau et la Santé. Vol 6. 2001.

RESUME

Les dépôts de tartre observés dans les installations industrielles et domestiques sont formés principalement de carbonate de calcium. La lutte contre la formation du tartre est donc tributaire d'une meilleure compréhension et de la maîtrise des mécanismes de précipitation de ce sel. Dans ce travail nous avons utilisé les techniques d'entartrage chimique et électrochimique associées à des analyses MEB et Raman assurant ainsi la maîtrise des paramètres qui influencent le processus.

Nous avons synthétisé et caractérisé par spectroscopie micro-Raman les précurseurs de précipitation des formes anhydres que sont les formes hydratées du carbonate de calcium : monohydrate, hexahydrate et amorphe. Une approche de la précipitation du carbonate de calcium basée sur les calculs des équilibres thermodynamiques en solution d'une part et l'expérience d'autre part a conduit à la proposition d'un mécanisme d'évolution du système calco-carbonique.

Nous avons déterminé l'état thermodynamique de la solution lors de la précipitation par voie électrochimique au moyen de la technique de mesure de pH interfacial. Une étude cinétique *in situ* de la germination - croissance a également été développée au moyen d'un montage sophistiqué associant la précipitation électrochimique à la visualisation de la surface par caméra vidéo. Nous avons pu séparer la phase de germination de celle de croissance cristalline. Nous avons montré que la vaterite évolue plus vite que la calcite malgré une précipitation simultanée de ces deux variétés. Nous avons aussi montré que le pH de la solution ainsi que la concentration en CaCO_3 interviennent sur la cinétique de germination sans influencer la croissance des cristaux. La croissance cristalline est donc limitée par la réaction de surface et non par la diffusion des ions vers le cristal.

Les sels étrangers présents, parfois à forte teneur, dans les eaux naturelles retardent la cinétique de précipitation de CaCO_3 . Ils influencent la morphologie du tartre. Par spectroscopie Raman, nous avons montré que le magnésium et le manganèse substituent le calcium dans le réseau de la calcite. Les ions sulfates et phosphates forment une couche de sel de calcium sur les faciès de la calcite.

Nous avons mis en évidence l'effet de la sursaturation, de la nature de la germination, homogène ou hétérogène, et de la paroi sur la morphologie du carbonate de calcium. A forte sursaturation, la calcite est la variété majoritaire. Le PVC, l'acier et le chrome la favorisent également.

Les techniques chimiques et électrochimiques se sont avérées complémentaires pour une meilleure compréhension de la précipitation du carbonate de calcium. La spectroscopie micro-Raman exploitée le long de ce travail nous a fourni des informations précieuses sur les précurseurs de précipitation, d'une part, et sur le mode d'action des sels étrangers d'autre part. Cette technique a permis une identification précise des différentes formes de CaCO_3 que la seule analyse MEB n'arrive pas à séparer.

ABSTRACT

The scale deposit observed in industrial and domestic installations is formed mainly by calcium carbonate. The struggle against the formation of scale is therefore tributary of a better understanding and of the control of the precipitation mechanisms of this salt. In this work we have used chemical and electro-chemical techniques to induce the scaling process and associated MEB analyses to Raman spectrometry insuring a good control of the parameters influencing the process.

We have synthesised and characterised by micro-Raman spectroscopy the precursors of calcium carbonate precipitation which are the hydrated form of calcium carbonate: monohydrate, hexahydrate and amorphous. An approach of this salt precipitation based on the calculations of the thermodynamic equilibrium in solution and on experience was used to propose a scheme of the calco-carbonic system mechanism evolution.

We have determined the thermodynamic state of the solution at the precipitation time by means of interfacial pH measurements. A kinetic survey of the *in situ* nucleation-growth was also developed by means of a sophisticated installation associating the electro-chemical precipitation to visualisation of the surface by video camera. We could separate the nucleation step from the crystalline growth. We showed that vaterite evolves more quickly than calcite although they precipitate at the same time. We also showed that the solution pH as well as CaCO_3 concentration influences the nucleate kinetics without influencing crystal growth. The crystalline growth is limited therefore by the surface reaction and not by the ion diffusion toward the crystal.

The presence of foreign salts, sometimes in high content, in natural waters delays the kinetics of CaCO_3 precipitation. They influence the morphology of the scale. By Raman spectroscopy, we showed that magnesium and manganese substitute the calcium in the calcite lattice. The sulphates and phosphates ions formed a layer of calcium salt on the calcite crystal.

We put in evidence the effect of the supersaturation, of the nature of nucleation, homogeneous or heterogeneous, and of the partition on the morphology of the calcium carbonate. For strong supersaturation, the calcite is the majority variety. The PVC, steel and chromium also encourage it.

The chemical and electro-chemical techniques are established complementary for a better understanding with precipitation of calcium carbonate. The micro-Raman spectroscopy exploited along this work provided us some precious information on the precursors of precipitation on one hand, and on the action of foreign salts on the other hand. This technique allowed a precise identification of the different varieties of CaCO_3 whereas MEB analysis doesn't allow the various CaCO_3 to be discriminated.