



HAL
open science

Identification et caractérisation de la formule inhibitrice d'un extrait végétal pour le blocage de la réaction germination-croissance du carbonate de calcium : Modélisation des dépôts

Zineb Belarbi

► **To cite this version:**

Zineb Belarbi. Identification et caractérisation de la formule inhibitrice d'un extrait végétal pour le blocage de la réaction germination-croissance du carbonate de calcium : Modélisation des dépôts. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6); Université Abderrahmane Mira - Béjaia (Algérie), 2013. Français. NNT : 2013PA066779 . tel-04115007

HAL Id: tel-04115007

<https://theses.hal.science/tel-04115007>

Submitted on 2 Jun 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE

Présentée pour obtenir le grade

Docteur de l'université Pierre et Marie Curie - Paris VI-France

Docteur de l'université Abderrahmane Mira -Bejaia-Algérie

Spécialité : **Génie des Procédés et Technologie avancées**

Par

Zineb BELARBI

Titre de la thèse

Identification et caractérisation de la formule inhibitrice d'un extrait végétal pour le blocage de la réaction germination-croissance du carbonate de calcium. Modélisation des dépôts formés.

Soutenue publiquement le 10 Décembre 2013 devant le jury composé de :

Jury MM.

Directeur de thèse	B.TRIBOLLET	Directeur de recherches CNRS (LISE-Paris)
Directeur de thèse	L. MAKHLOUFI	Professeur (U. de Bejaia)
Co-directeur de thèse	J.GAMBY	Chargé de recherches CNRS (LISE-Paris)
Rapporteur	O. GIL	Professeur (U. Caen-Basse Normandie)
Rapporteur	B. SAIDANI	Professeur (U. de Bejaia)
Examineur	C. CAMBIER	Maître de conférence-HDR (UPMC)
Examineur	A. KAHOUL	Professeur (U. de Sétif)

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (Lise -UPR15 CNRS) grâce aux soutiens financiers de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) en collaboration avec l'Institut Français de Recherche pour le Développement (IRD) vers les pays du Sud dans le cadre du programme doctoral international "modélisation des systèmes complexes " (PDI-MSc) et de l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia (Algérie). Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une convention de cotutelle de thèse entre l'Université Pierre et Marie Curie Paris et l'Université Abderrahmane Mira- Bejaia.

*Les travaux de thèse ont été effectués sous la direction de Monsieur **Bernard Tribollet**, Directeur de Recherche au CNRS, Monsieur **Jean Gamby**, Chargé de recherche au CNRS et Monsieur **Laid Makhloufi**, professeur à l'Université A-Mira de Bejaia. Je les remercie pour tous leurs efforts fournis qui ont conduit à la réalisation de ce travail dans de bonnes conditions. Ils m'ont fait partager, sans compter, leurs connaissances scientifiques et leurs expériences.*

*Ma gratitude va également à Monsieur **Otavio Gil**, Professeur à l'université Caen et à Monsieur **Boualem Saidani**, Professeur à l'université A-Mira-Bejaia qui ont eu la tâche d'être rapporteurs de ce travail de thèse.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **Christophe Cambier**, Maître de conférence-HDR à l'UPMC, Monsieur **Claude Deslouis**, Directeur de Recherche au CNRS et Monsieur, **Abdelkrim Kahoul** Professeur à l'Université de Sétif, d'avoir bien voulu*

accepté d'être membres du jury, ainsi que Monsieur **Fabrice Chaussec**, Chef d'entreprise Odyssée environnement, qui a bien voulu s'intéresser à mes travaux.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur **François Huet**, Directeur du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, et offert la possibilité de poursuivre cette étude dans de bonnes conditions.

J'exprime ma gratitude à Monsieur **Bruno Sotta**, Directeur de Recherche au laboratoire physiologie cellulaire et moléculaires des plantes de l'UPMC pour son aide éclairée concernant l'utilisation de l'HPLC et ses conseils avisés pour la mise en œuvre des protocoles de purification.

Je tiens également à remercier l'équipe de la plateforme spectrométrie de masse et protéomique (IFR 83) de l'UPMC, et particulièrement Monsieur **Thierry Blasco** pour son travail de qualité et ses analyses en spectrométrie de masse.

De sincères remerciements à Monsieur **Olivier Lequin**, Professeur associé du laboratoire des biomolécules - UPMC, pour son expertise en RMN et conseils scientifiques.

Je tiens également à remercier Madame **Céline Paris**, ingénieur au laboratoire de dynamique, interactions et réactivité de l'UPMC, pour les analyses en spectroscopie IR.

Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes du LISE qui m'ont apporté leur aide technique :

Monsieur **Stephan Borensztajn** et Madame **Françoise Pillier** pour les images MEB et les analyses EDX, et Monsieur **Cyril Bazin** pour les analyses DRX.

Monsieur **Daniel Rose** pour son aide au niveau instrumental et informatique,

Mesdames, **Martine Chaduc, Véronique Martin et Isabelle Lefebvre** pour les tâches administratives et bureautiques.

De sincères remerciements à mes parents, à mon père pour la cueillette de la plante et ma mère pour le séchage et le broyage.

Mes remerciements s'adressent à ma sœur **Fouzia** et à son mari **Mustapha**. Je les remercie de m'avoir hébergée gratuitement durant les trois années de thèse, sans compter les conditions qui m'ont été offertes et toutes les petites attentions.

Merci aussi à tous mes collègues et amis du LISE : **Amine, Yasser, Sameer, Mathilde,...**, sans oublier **Kamel et Nizar**.

Merci aussi à tous mes collègues et amis du laboratoire **LECVE (Bejaia) Fatah, Nabila, Hassiba, Aida, Lynda, ...**, et plus particulièrement **kahina et Naima**.

Merci à tous pour leur amitié et pour leur aide précieuse.

Je tiens à redire le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du laboratoire **LISE**, et j'en remercie ici tous ses membres.

Enfin, je ne pourrai pas oublier ma famille. Je la remercie pour ses compréhensions et ses encouragements.

Abréviations

A : Amplitude

ATMP : Acide amino triméthylène phosphonique

ACN : Acétonitrile

CA : Chronoampérométrie

CE : Contre électrode

CEG : Chronoélectrogravimétrie

C_d : Capacité double couche

CMI : Inuline carboxyméthylrique CMI

CPE : Constant phase element

CS : Coefficient de sursaturation

DRX : Diffraction des rayons X

ECS : Electrode au calomel saturé en KCl

EDTMP: Acide ethylenediaminetetramethylenephosphonic

EDT: Electrode à disque tournant

EDS: X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy

ELDS: Evaporative light scattering detectors

ENH : Electrode normale à hydrogène

°F : Degré français.

HEDP : Acide hydroxy éthylidène diphosphonique.

HMPS : Hexametaphosphate de sodium

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance

IR : Spectrométrie infrarouge

I_{Res} : Courant résiduel

K : Degré Kelvin

LCGE : Technique qui porte le nom du Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement, université de Toulouse

MEB : Microscopie électronique à balayage

PA : Acide polyaspartique

PA1 : Extrait de *paronychia argentea*

PASP : Polyaspartate

PMA : Acide polymaleique

PMPP : Phosphono-N-méthylénephosphonic dérivé du polycaproamide

REACH: Regulation, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals

RMN : Résonance magnétique nucléaire

R_s : Résistance de l'électrolyte

SDS : Sulfate dodecylique de sodium

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

SM : Spectrométrie de masse

STTP : Tripolyphosphate de sodium

t_E : temps d'entartrage conventionnel

T : Température

t : temps

V_b : Vitesse de balayage

Ω : Vitesse de rotation

Z_{EHD} : Impédance électrohydrodynamique

ω : Fréquence angulaire

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Représentation schématique du système complexe où des échanges de matière aux interfaces et des réactions en phase liquide ont lieu.

Figure I.2 : Evolution du système calco- carbonique.

Figure I.3 : Concept de la germination.

Figure I.4 : Germination primaire en phase hétérogène.

Figure I.5 : Influence de l'angle de contact sur le facteur de germination primaire hétérogène.

Figure I.6 : Mécanisme de croissance des dislocations.

Figure I.7 : Croissance selon la théorie de Kossel.

Figure I.8 : Mécanisme de croissance par germination bidimensionnel.

Figure I.9 : Etapes de la croissance d'un produit en solution aqueuse.

Figure I.10 : Photos MEB, issues de la thèse Elfil, des différentes formes cristallines du carbonate de calcium : (a) calcite, (b, c, d) aragonite, (e, f, g) vaterite.

Figure I.11 : Courbe type de la chronoampérométrie (CA).

Figure I.12 : Courbe montrant l'évolution du nombre de publication par an (d'après Web of science avec mots clé : extract corrosion inhibition).

Chapitre II

Figure II.1 : Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Figure II.2 : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique. (a): Circuit équivalent de Randles, (b) diagramme de Nyquist associé.

Figure II.3 : Impédance du circuit équivalent de Randles : cas d'une couche de diffusion d'épaisseur finie. (a) : Circuit équivalent de Randles, (b) diagramme de Nyquist associé.

Figure II.4 : Circuit électrique équivalent pour l'impédance d'une électrode recouverte d'une couche poreuse [11]. R_e : résistance d'électrolyte, R_i : résistance dans les pores, C_i : capacité du film, C_{dl} : capacité double couche, Z_f : impédance faradique.

Figure II.5 : Diagramme de Bode pour le couple ferricyanure-ferrocyanure de potassium 10^{-2} M (KCl 1 M, 20°C) à différentes vitesses d'agitation (120, 300, 600 et 1200 tr/min) sur électrode de platine.

Figure II.6 : concentration des espèces à l'électrode en présence d'une couche poreuse.

δ_f : épaisseur du film et δ_N : épaisseur de la couche de diffusion.

Figure II.7 : Caractère d'une couche poreuse à l'interface électrochimique. $\dots\dots 10,47 \text{ rd.s}^{-1}$,
 $\text{---} \text{---} 65,4 \text{ rd.s}^{-1}$, $\text{---} \cdot \text{---} 262 \text{ rd.s}^{-1}$, $D_f/\delta_f = 5.10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$, $\delta_f^2/D_f = 1\text{s}$, $Sc = 10^3$, $W: Z_{EHD}$
d'une électrode nue.

Figure II.8 : Montage expérimental pour les mesures électrochimiques. Courbe (I-E), Chronoampérométrie et SIE.

Figure II.9 : Montage expérimental pour la mesure d'impédance électrohydrodynamique.

Figure II.10 : Photo de l'appareil Rotavapor.

Figure II.11 : Photos de HPLC.

Chapitre IV

Figure IV.1 : Courbes intensité- potentiel de réduction de l'oxygène dissous dans une minérale « Cristaline » à 28°F sur une électrode en acier à différentes vitesses de rotation, $V_b = 60 \text{ mV/min}$, $T = 293 \text{ K}$.

Figure IV.2 : Evolution des courants limites obtenus (voir Figure IV.1) en fonction de $\Omega^{1/2}$ d'une électrode en acier dans une minérale « Cristaline ».

Figure IV.3 : Courbe CA relative à une eau minérale (293 K) à potentiel imposé de -1 V/ECS, ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega = 500 \text{ tr/min}$.

Figure IV.4 : Diagrammes d'impédance durant la formation d'un dépôt de CaCO_3 à -1 V/ECS, ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega = 500\text{tr/min}$, $T = 293 \text{ K}$.

Figure IV.5 : Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes par SIE.

Figure IV.6 : Diagramme d'impédance durant la formation d'un dépôt calcaire à -1 V/ECS (domaine d'une seule boucle). (O,Δ,□) : Expérimentaux,(—) ajustés. (a) : diagramme de Nyquist, (b) : diagramme de bode. ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega = 500\text{tr/min}$, $T = 293 \text{ K}$.

Figure IV.7 : Circuit électrique équivalent de l'interface acier-électrolyte au potentiel du dépôt de CaCO_3 .

Figure IV.8 : Variation de la capacité C_d , calculée à partir de la formule de Brug, à -1V/ECS. ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega = 500\text{tr/min}$. $T = 293 \text{ K}$.

Figure IV.9 : Taux de recouvrement déduit à partir des valeurs de capacité haute fréquence en fonction du temps de déposition de CaCO_3 . ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega = 500\text{tr/min}$. $T = 293 \text{ K}$. (---): $\theta(t) = 1 - \exp[-10^{-4} * (78.5 * t + 4.3 * t^2)]$.

Figure IV.10 : Images MEB de l'acier recouvert de dépôt de carbonate de calcium formé à -1 V/ECS, TH=28°F, Ω = 500 tr/min, T = 293K.

Figure IV.11 : Spectre EDS obtenu sur un dépôt de carbonate de calcium formé après 140 minutes dans une eau minérale à 28 °F, E = -1 V/ECS, Ω = 500 tr/min, T = 293 K.

Figure IV.12 : Spectre DRX obtenu sur un dépôt de carbonate de calcium formé après 140 minutes dans une eau minérale à 28 °F, E = -1 V/ECS, Ω = 500 tr/min, T = 293 K.

Figure VI.13 : Courbe CA relative à une eau minérale à potentiel imposé de -1 V/ECS, en présence d'inhibiteur à différentes concentrations. ET= Acier au carbone, TH=28°F, Ω = 500 tr/min, T = 293 K.

Figure IV. 14 : Images MEB de la surface de l'acier montrant l'effet de l'inhibiteur, à différentes concentrations, sur la formation du tartre. (a): 0 ppm, (b): 54 ppm, (c): 76 ppm, (d): 108 ppm, (e): 130 ppm. ET= Acier au carbone, TH=28°F, Ω = 500tr/min, T = 293 K.

Figure IV.15 : Spectres DRX de l'acier recouvert de dépôt de carbonate de calcium en présence d'inhibiteur. ET= Acier au carbone, TH=28°F, Ω = 500tr/min, T = 293 K.

Figure IV.16 : Diagrammes d'impédances obtenus à 500 tr/mn sur une électrode d'acier recouverte d'un dépôt de carbonate de calcium formé après t= 140 minutes en absence et en présence d'inhibiteur. Les concentrations en extrait PA1 utilisés sont indiquées sur les graphes. TH=28°F, Ω = 500tr/min, T = 293 K.

Figure IV.17 : Diagrammes SIE obtenus sur une électrode en acier polarisée à -1V/ECS plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 76 ppm d'extrait PA1. Ω = 500 tr/min, T = 293 K.

Figure IV.18 : Diagrammes SIE obtenus sur une électrode en acier polarisée à -1V/ECS plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 108 ppm d'extrait PA1. Ω = 500 tr/min, T = 293 K.

Figure VI.19 : Diagrammes SIE obtenus sur une électrode en acier polarisée à -1V/ECS plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 130 ppm d'extrait PA1. Ω = 500 tr/min, T = 293 K.

Figure IV.20 : Variation de la capacité C_d à -1V/ECS présence d'inhibiteur à différentes concentrations.

Figure IV.21 : Variation du taux de recouvrement déterminé en fonction du temps de déposition de CaCO_3 en présence d'inhibiteur à différentes concentrations.

Figure IV.22 : Courbes CA obtenues à T = 20°C sur une électrode en acier dans une eau minérale à 28°F à différentes vitesses de rotation et en présence d'extrait PA1 à différente

concentration. (a):0 ppm, (b):54 ppm, (c):76 ppm, (d):108 ppm, (e):130 ppm. I_0 représente le courant limite de diffusion de l'oxygène dissous sur une électrode nue.

Figure IV. 23 : Evolution du courant limite en fonction de $\Omega^{1/2}$ à différentes concentrations d'extrait PA1 et pour un temps d'immersion initial ($t = 0$ min) de l'électrode en acier dans une solution minérale à 28°F.

Figure VI. 24 : Evolution du courant limite en fonction de $\Omega^{1/2}$ à différentes concentrations d'extrait PA1 et pour différents temps d'immersion de l'électrode en acier dans une solution minérale à 28°F. (a):10 min, (b):50 min, (c):130 min.

Figure IV.25 : Diagrammes EHD obtenus sur une électrode en acier polarisée à -1V/ECS plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 108 ppm d'inhibiteur. $\Omega=300$ tr/min.

Figure IV.26 : Diagrammes EHD obtenus sur une électrode en acier polarisée à -1V/ECS plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 108 ppm d'inhibiteur. $\Omega=1200$ tr/min.

Figure IV.27 : Mesures d'impédance EHD à 300, 600 et 1200 tr/min pour un film inhibiteur formé sur une électrode en acier polarisée à -1V/ECS, plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 108 ppm d'extrait PA1, pendant 200 minutes. $\Omega = 500$ tr/min.

Figure IV. 28 : Courbe CA montrant l'effet de l'injection d'extrait PA1 au bout de 10 minutes d'entartrage accéléré. ET = Acier au carbone, TH = 28 °F, $\Omega = 500$ tr/min, T = 293 K.

Figure IV. 29 : Images MEB de la surface de l'acier montrant l'effet de l'injection d'inhibiteur au bout de 10 minutes d'entartrage accéléré. (a): 0 ppm, (b): 108 ppm. ET = Acier au carbone, TH = 28 °F, $\Omega = 500$ tr/min, T = 293 K.

Figure IV.30 : Courbe CA montrant la rémanence de l'effet de l'inhibiteur après rinçage. (1): polarisation de l'électrode à -1 V/ECS en présence d'inhibiteur à 108 ppm, (2): arrêt de la polarisation et rinçage de l'électrode, (3) : reprise de la polarisation (-1V/ECS) dans une eau sans inhibiteur jusqu'à blocage de l'électrode. ET = Acier au carbone, TH = 28 °F, $\Omega = 500$ tr/min, T = 293 K.

Figure IV. 31 : Images MEB de la surface de l'acier après le blocage total avec CaCO_3 . Image correspond à la courbe CA (3). ET = Acier au carbone, TH = 28 °F, $\Omega = 500$ tr/min, T = 293 K.

Figure IV. 32 : Courbes témoins CA en absence d'extrait PA1 d'une eau minérale à 28°F à différentes températures, ET = acier au carbone, $\Omega = 500$ tr/min, E = -1 V/ECS.

Figure IV.33 : Photos MEB obtenus sur un dépôt de tartre formé après 140 minutes dans une solution minérale à 28°F en absence d'inhibiteur. $\Omega = 500$ tr/min, E=-1V/ECS. (a) : 20°C, (b) : 45°C et (c) : 60°C.

Figure IV. 34 : Courbes CA obtenues sur une électrode en acier plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 108 ppm d'inhibiteur à des différentes températures. $\Omega = 500$ tr/min, $E = -1V/ECS$.

Figure IV. 35 : Courbes CA obtenues sur une électrode en acier plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 130 ppm d'inhibiteur à des différentes températures. $\Omega = 500$ tr/min, $E = -1V/ECS$.

Figure IV.36 : Courbes CA obtenues sur une électrode en acier plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 216 ppm d'inhibiteur à des différentes températures. $\Omega = 500$ tr/min, $E = -1V/ECS$.

Figure IV. 37 : Photos MEB obtenus sur un dépôt de tartre formé après 140 minutes dans une solution minérale à 28°F en présence de 108 ppm d'extrait PA1. $\Omega = 500$ tr/min. $E = -1V/ECS$. (a) : 20°C, (b) : 45°C et (c) : 60°C.

Figure IV. 38 : Spectre EDS obtenus sur un dépôt de tartre formé après 140 minutes dans une solution minérale à 28°F en présence de 108 ppm d'extrait PA1. $\Omega = 500$ tr/min.

$E = -1V/ECS$. (a) : 20°C, (b) : 45°C et (c) : 60°C.

Figure IV. 39 : Photos MEB obtenus sur un dépôt de tartre formé après 140 minutes dans une solution minérale à 28°F en présence de 130 ppm d'extrait PA1. $\Omega = 500$ tr/min.

$E = -1V/ECS$. (a) : 20°C, (b) : 45°C, (c) : 50°C, (d) et (e) : 60°C.

Figure VI. 40 : Photos MEB obtenus sur un dépôt de tartre formé après 140 minutes dans une solution minérale à 28°F en présence de 216 ppm d'inhibiteur. $\Omega = 500$ tr/min. $E = -1V/ECS$. (a) : 50°C, (b) : 60°C.

Chapitre V

Figure V. 1 : Schéma général d'une réaction électrochimique à l'interface électrode-solution.

Figure V.2 : Ecoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage de l'EDT.

Figure V. 3: Modèle de la géométrie de l'interface électrode/solution. Conditions aux limites d'une électrode nue.

Figure V.4 : Maillage en éléments finis au voisinage d'une électrode à disque tournant.

Figure V.5 : Lignes isoconcentrations de l'oxygène l'interface électrode-solution, $\Omega = 500$ tr/min, $E = -1 V/ECS$.

Figure V. 6 : Evolution du courant de réduction en fonction de $\Omega^{-1/2}$.

Figure V.7 : modèle de la géométrie de l'interface électrode/solution. Diffusion convective 2D [8].

Figure V.8 : a : Schéma de la croissance bidimensionnelle des cristaux CaCO_3 , d et l sont la longueur et la distance entre les cristaux, respectivement. b : Conditions aux limites d'une EDT partiellement bloquée. Model 2D avec une croissance latérale des cristaux CaCO_3 .

Figure V.9 : Effet de la variation du nombre des sites actifs N_0 sur les courbes chronoampérométrie, $\Omega = 500\text{tr/min}$, $I_0 = I_{\text{Levich}}$ a été utilisé pour la normalisation.

Figure V.10 : a : Schéma de la croissance tridimensionnelle des cristaux CaCO_3 , d, h et l sont la longueur, la hauteur et la distance entre les cristaux, respectivement. b : Conditions aux limites d'une EDT partiellement bloquée. Model 3D avec une croissance verticale des cristaux CaCO_3 .

Figure V.11 : Effet de la variation de la vitesse verticale k_v sur les courbes chronoampérométrie, $\Omega = 500\text{tr/min}$, $I_0 = I_{\text{Levich}}$ a été utilisé pour la normalisation.

$N_0 = 2 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$. (a): α est une constante, (b): α est une variable avec le temps.

Figure V.12 : Variation de α en fonction du temps. (1) : $\ln \alpha = -6,08 + 0,054 \cdot t$

(2) : $\ln \alpha = \ln(0,5) = -0,69$

Figure V.13 : Variation des dimensions caractéristiques h et d des cristaux CaCO_3 en fonction du temps.

Figure V.14 : Effet de la vitesse d'agitation sur les courbes chronoampérométrie. Croissance tridimensionnelle des cristaux CaCO_3 , $I_0 = I_{\text{Levich}}$ a été utilisé pour la normalisation, $N_0 = 2 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$.

Figure V.15 : a : Schéma de la croissance bidimensionnelle des cristaux CaCO_3 en présence de l'inhibiteur à la concentration de 76 ppm. d' et l' sont la longueur et la distance entre les cristaux, respectivement. b : Conditions aux limites d'une EDT partiellement bloquée en présence d'inhibiteur. Model 2D avec une croissance latérale des cristaux CaCO_3 .

Figure V.16 : Taux de recouvrement en fonction du temps de déposition de CaCO_3 en présence de l'inhibiteur à la concentration 76 ppm.

Figure V.17 : Effet de la variation du nombre des sites actifs N_0' sur les courbes chronoampérométrie en présence de l'inhibiteur à la concentration 76 ppm, $\Omega = 500\text{tr/min}$, $I_0 = I_{\text{Levich}}$ a été utilisé pour la normalisation.

Figure V.18 : a : Schéma de la croissance tridimensionnelle des cristaux CaCO_3 en présence de l'inhibiteur à la concentration 76 ppm. d', h' et l' sont la longueur, la hauteur et la distance entre les cristaux, respectivement. b : Conditions aux limites d'une EDT partiellement bloquée. Model 3D avec une croissance verticale des cristaux CaCO_3 en présence d'inhibiteur.

Figure V.19 : Effet de la variation de la vitesse verticale k_v' sur les courbes chronoampérométrie en présence d'inhibiteur, $\Omega = 500\text{tr/min}$, $I_0 = I_{\text{Levich}}$ a été utilisé pour la normalisation. $N_0 = 2 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$. (a): α' est une constante, (b): α' est une variable avec le temps.

Figure V. 20 : Variation de α' en fonction du temps. (1) : $\ln \alpha = -6,45 + 0,046 \cdot t$

(2) : $\ln \alpha = \ln(0,5) = -0,69$

Figure V.21 : Variation des dimensions caractéristiques h' et d' des cristaux CaCO_3 en fonction du temps.

Figure V.22 : Courbes comparatives de la variation de α et α' en fonction du temps.

$\ln \alpha = -6,08 + 0,054 \cdot t$; $\ln \alpha' = -6,45 + 0,046 \cdot t$

Figure V.23 : Courbe comparative de la variation des dimensions caractéristiques des cristaux CaCO_3 en fonction du temps.

Figure V.24 : Effet de la vitesse d'agitation sur les courbes chronoampérométrie. Croissance tridimensionnelle des cristaux CaCO_3 en présence d'inhibiteur, $I_0 = I_{\text{Levich}}$ a été utilisé pour la normalisation, $N_0 = 2 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$.

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1 : Composition en éléments majeurs de l'acier utilisé.

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau minérale « Cristaline » à 28°F.

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Paramètres caractéristiques obtenus à partir des diagrammes par SIE pour des dépôts CaCO_3 formés au cours du temps.

Tableau IV.2 : Variation du temps d'entartrage en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode en acier dans une eau minérale à 28 °F

Chapitre V

Tableau V.1 : Paramètres physiques utilisés pour la simulation numérique.

Table de matières

Sommaire

Préambule.....	1
Chapitre I: Systèmes calco-carboniques et phénomène d'entartrage.....	5
I.1. Le Système calco-carbonique: un système complexe.....	7
I.1.1. Mise en équations du système $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	7
I.1.2. Cinétique d'évolution.....	10
I.1.3. Phases de formation du carbonate de calcium	11
I.1.3.1. Germination (nucléation).....	12
I.1.3.2. Croissance cristalline	15
I.1.4. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium	18
I.1.4.1. Forme Calcite	19
I.1.4.2. Forme Aragonite.....	19
I.1.4.3. Forme vaterite.....	19
I.2. Le processus d'entartrage.....	20
I.2.1. Méthode d'étude du processus d'entartrage	20
I.2.2. Entartrage accéléré par voie électrochimique	21
I.2.2.1. Détermination du potentiel d'entartrage	22
I.2.2.2. La chronoampérométrie (CA).....	22
I.2.3. Influence de certains paramètres sur l'entartrage électrochimique.....	24
I.2.3.1. Influence de la température	24
I.2.3.2. Agitation du milieu au voisinage de l'électrode.....	25
I.3. La prévention de l'entartrage	26
I.4. Lutte contre l'entartrage par l'utilisation d'inhibiteurs.....	26
I.4.1. Amines grasses filmantes	27
I.4.2. Phosphates condensés : Phosphates inorganiques.....	28
I.4.3. Organo-phosphonates.....	29

I.4.4. Polymères organiques	30
I.4.5. Inhibiteurs verts	31
I.5. Conclusion	33
Références bibliographiques	34
Chapitre II :Techniques et conditions expérimentales.....	42
II.1. Techniques électrochimiques	44
II.1.1. Techniques et méthodes stationnaires.....	44
II.1.1.1. Courbe courant-tension	44
III.1.1.2. Méthode à convection forcée : méthode hydrodynamique	44
II.1.1.3. Chronoampérométrie.....	45
II.1.2. Techniques donnant des résultats transitoires.....	46
III.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	46
III.1.2.2. Impédance électrohydrodynamique (EHD)	51
II.1.3. Appareillages et conditions opératoires	55
II.1.3.1. Le matériau.....	55
II.1.3.2. Milieu d'étude	56
II.1.3.3. Formulation inhibitrice :.....	56
II.1.3.4. Cellule électrochimique à trois électrodes.....	56
II.1.3.5. Montage expérimental pour les mesures électrochimiques.....	57
II.1.3.6. Montage expérimental pour les mesures d'impédance électrohydrodynamique	57
II.2. Techniques d'analyse de surface	58
II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	58
II.2.2. Diffraction des RX.	59
II.3. Procédés d'extraction et d'évaporation.....	59
II.4. Les techniques de purification et d'identification structurale de d'inhibiteur vert	60
II.4.1. Chromatographie en phase liquide à haute performance HPLC.....	60
II.4.2. Spectrométrie de masse.....	62

II.4.3. Spectrométrie Infrarouge (IR).....	63
II.4.4. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	63
II.4.4.1. RMN monodimensionnelle (RMN – 1D).....	64
II.4.4.2. RMN bidimensionnelles (RMN – 2D)	65
Références bibliographiques	65
Chapitre IV: Effet d'un inhibiteur vert sur l'entartrage dans une eau minérale.....	68
IV.1. Précipitation du carbonate de calcium dans une eau minérale potable.....	70
IV.1.1. Choix du potentiel optimal pour l'électrodéposition de CaCO ₃	70
IV.1.2. En absence d'inhibiteur	73
IV.1.2.1. Analyse par chronoampérométrie	73
IV.1.2.2. SIE et déterminations des capacités hautes fréquences	74
IV.1.2.3. Analyse des surfaces des électrodes par MEB et EDX	81
IV.1.3. Inhibition de dépôt de CaCO ₃ par un extrait végétal.....	83
IV.1.3.1. Analyses chronoampérométriques	84
IV.1.3.2. Evaluation des dépôts par microscopie électronique à balayage.....	85
IV.1.3.3. Analyse des dépôts par diffraction aux rayons X	87
IV-1-3-4- Analyse par SIE.....	88
IV.2. Influence de la vitesse de rotation sur l'inhibition de l'entartrage	95
IV.3. L'effet de l'inhibiteur sur le courant de réduction de l'oxygène	98
IV.4. Caractérisation de la couche d'inhibiteur par impédance électrohydrodynamique	100
IV.5. Influence de l'extrait PA1 sur la germination/ croissance de CaCO ₃	104
IV.6. Etude de la rémanence de l'effet de l'inhibiteur après rinçage.....	105
IV.7. Mise en évidence de l'effet de la température sur l'extrait PA1	107
IV.7.1. Etude en absence d'inhibiteur	107
IV.7.1.1. Courbe chronoampérométriques (CA).....	107
IV.7.1.2. Observation des dépôts de carbonate de calcium par MEB.....	108
IV.7.2. Etude en présence d'inhibiteur	109

IV.7.2.1. Courbes chronoampérométriques (CA).....	109
IV.7.2.2. Analyses de surface	112
IV.8. Conclusion	116
Références bibliographiques	117
Chapitre V: Modélisation du processus de germination-croissance des cristaux de carbonate de calcium	121
V.1. Introduction	122
V.2. Profil de vitesse autour d'une électrode à disque tournant (EDT)	124
V.3. Transport de matière au voisinage d'une EDT nue: équation diffusion-convective monodimensionnelle	127
V.4. Transport de matière au voisinage d'une EDT partiellement bloquée	131
V.4.1. Loi de nucléation générale et croissance bidimensionnelle.....	133
V.4.2. Loi de nucléation générale et croissance tridimensionnelle	136
V.4.3. Effet de la vitesse d'agitation sur le processus nucléation-croissance	143
V.5. Modélisation du processus nucléation-croissance de carbonate de calcium en présence d'inhibiteur	144
V.5.1. Adaptation de loi de nucléation générale et croissance bidimensionnelle en présence de l'inhibiteur	145
V.5.2. Adaptation de loi de nucléation générale et croissance tridimensionnelle en présence de l'inhibiteur	149
V.5.3. Effet de la vitesse d'agitation sur le processus nucléation-croissance	157
V.6. Conclusion.....	158
Références bibliographiques	158
Conclusion Générale et perspectives.....	162
Annexes	163

Préambule

La formation des dépôts de tartre, constituée essentiellement de carbonate de calcium, engendre un dysfonctionnement des installations industrielles. Elle entraîne une réduction progressive des sections de tuyauteries avec une augmentation des pertes de charge, voire leur obstruction. Le pouvoir isolant du tartre provoque des pertes de rendement, il s'ensuit une augmentation de la consommation d'énergie. Ce problème est aussi observé d'une manière spectaculaire, dans plusieurs pays qui exploitent des eaux géothermales extraites des nappes profondes. Ces eaux sont utilisées surtout pour l'irrigation, la géothermie, mais aussi pour la consommation humaine dans certaines régions. Le problème majeur de son utilisation est l'entartrage des conduites et des tours de refroidissement après quelques années de fonctionnement. Pour ces raisons, le phénomène d'entartrage doit être étudié avec beaucoup de précaution afin de mettre au point un traitement adapté n'ayant aucun effet néfaste sur la qualité de l'eau.

L'un des moyens chimiques de prévenir l'entartrage consiste à ajouter, dans l'eau à traiter, certains inhibiteurs réagissant par "effet de seuil". Ils s'adsorbent soit sur la surface des substrats en empêchant la germination du carbonate de calcium, soit à la surface des premiers germes formés en inhibant leur croissance. Les germes n'ont plus les mêmes dimensions, ni la même forme, ils n'adhèrent plus aux surfaces solides. Ces inhibiteurs sont souvent actifs à des teneurs extrêmement faibles, de l'ordre de 1 mg/L (1 ppm), voire moins. C'est un moyen plus économique et plus écologique que les autres procédés chimiques comme la "vaccination acide" ou la complexation, dans la mesure où elles exigent des quantités stœchiométriques de produits chimiques par rapport au carbonate de calcium susceptible de précipiter.

Les inhibiteurs classiques les plus utilisés jusqu'à très récemment sont les inhibiteurs à base de phosphonates. Cependant, l'emploi de ces inhibiteurs a été interdit ou restreint dans de nombreuses applications et par de nombreuses réglementations, dont la directive européenne REACH (Regulation, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals). Ces inhibiteurs ne sont plus autorisés dans le traitement des eaux de distribution destinées à la consommation humaine. Ils sont réservés aux installations en circuit fermé (eaux de chauffage ou de refroidissement des moteurs par exemple) et aux installations industrielles lorsque les quantités mises en œuvre sont compatibles avec l'environnement.

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité d'un nouvel inhibiteur environnementale "vert" et l'approfondissement de la compréhension du mécanisme d'entartrage mais également de son inhibition.

Cette thèse, articulée autour de cinq chapitres, est consacrée à l'identification et caractérisation de la formule inhibitrice d'un extrait végétal pour le blocage de la réaction germination-croissance du carbonate de calcium ainsi qu'à la modélisation par calcul numérique des dépôts formés.

Dans le but de faciliter l'introduction à la lecture de la thèse, nous avons dédié le premier chapitre aux rappels des notions générales sur l'entartrage et les systèmes calco-carboniques. Des notions de cristallisation et de croissance cristalline, nécessaires à la compréhension des phénomènes étudiés, sont également rappelées. L'étude étant orientée sur l'inhibition du processus de nucléation-croissance du carbonate de calcium sur un substrat métallique, il sera donc proposé aux lecteurs dans ce premier chapitre, les différentes familles d'inhibiteurs utilisés pour limiter voire inhiber le phénomène d'entartrage.

Le deuxième chapitre a pour objectif de présenter les principes et méthodes électrochimiques et spectroscopiques qui sont utilisés au cours de ce travail. Nous décrivons les techniques électrochimiques mises en œuvre, à savoir : la voltammétrie linéaire (VL), la chronoampérométrie (CA), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et l'impédance électrohydrodynamique (EHD). Les techniques d'analyses optiques utilisées sont également présentées dans cette partie de la thèse. Il s'agit de la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire (EDS), la diffraction des rayons X (DRX).

L'analyse des extraits de plante utilisée dans ce travail nécessite des méthodes analytiques et spectroscopiques à la fois sensibles et spécifiques. Nous décrivons les techniques d'analyses de fractionnement et d'isolement mises en œuvre pour l'identification de composés naturels utilisés comme inhibiteur du $CaCO_3$, à savoir : la chromatographie liquide haute performance (HPLC, High Performance Liquid Chromatography), la spectrométrie de masse (SM), la spectrométrie infrarouge (IR) et la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN).

Dans le troisième chapitre, nous traiterons l'extraction et les protocoles utilisés au cours de la purification de l'extrait végétale, ainsi que dans la détermination structurale des composés isolés. Nous aborderons les différents critères, de l'utilisation de la plante *Paronychia argentea* en médecine traditionnelle, qui ont conduit et orienté le choix de cette plante. L'état des connaissances bibliographiques botaniques et phytochimiques sur cette plante et sa famille botanique respectives sera présenté également dans ce chapitre. Un protocole

expérimental a été mis en place pour l'extraction et l'identification des principes actifs de l'inhibiteur vert. Pour des raisons de confidentialité, le troisième chapitre ne sera pas introduit dans ce manuscrit.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'inhibition de l'entartrage par l'extrait aqueux de PA selon le protocole expérimental cité en annexe III. Nous étudierons l'influence de certaines conditions expérimentales sur la formation d'un dépôt de $CaCO_3$ à la surface de l'électrode métallique à partir d'une solution contenant l'inhibiteur vert en question.

Le cinquième chapitre concerne la modélisation du processus de germination-croissance des cristaux de carbonate de calcium. Nous étudions la cinétique et le transfert de matière à l'interface solution/métal en absence et en présence de l'extrait végétale. La modélisation prend en compte un transfert de matière à l'interface gouverné par l'équation de transfert en régime de diffusion-convection en présence de réactions chimiques/ électrochimique. Une approche structurale qui est reliée à la croissance 2D ou 3D des cristaux de $CaCO_3$ a été utilisée dans ce travail. Nos simulations numériques seront réalisées avec Comsol Multiphysique[®]. Ce code est particulièrement bien adapté pour l'étude de la cinétique et le transfert de matière à l'interface. Il permet de résoudre directement les équations de diffusion-convection en présence de réactions chimiques en utilisant la méthode des éléments finis. La synthèse de l'ensemble des résultats obtenus est donnée dans une conclusion générale à la fin de ce manuscrit. Enfin, en guise de perspectives, un certain nombre de points à explorer voire à développer sera présenté.

Chapitre I:

Systeme calco-carboniques et phénomène d'entartrage

Chapitre I

Systèmes calco-carboniques et phénomène d'entartrage

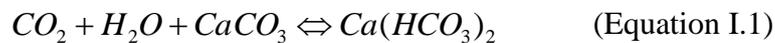
I.1. Le Système calco-carbonique: un système complexe.....	7
I.1.1. Mise en équations du système $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$	7
I.1.2. Cinétique d'évolution.....	10
I.1.3. Phases de formation du carbonate de calcium	11
I.1.3.1. Germination (nucléation).....	12
I.1.3.2. Croissance cristalline	15
I.1.4. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium	18
I.1.4.1. Forme Calcite	19
I.1.4.2. Forme Aragonite.....	19
I.1.4.3. Forme vaterite.....	19
I.2. Le processus d'entartrage.....	20
I.2.1. Méthode d'étude du processus d'entartrage	20
I.2.2. Entartrage accéléré par chronoampérométrie.....	21
I.2.2.1. Détermination du potentiel d'entartrage	22
I.2.2.2. La chronoampérométrie (CA).....	22
I.2.3. Influence de certains paramètres sur l'entartrage électrochimique.....	24
I.2.3.1. Influence de la température	24
I.2.3.2. Agitation du milieu au voisinage de l'électrode.....	25
I.3. La prévention de l'entartrage	26
I.4. Lutte contre l'entartrage par l'utilisation d'inhibiteurs.....	26
I.4.1. Amines grasses filmantes	27
I.4.2. Phosphates condensés : Phosphates inorganiques.....	28
I.4.3. Organo-phosphonates.....	29
I.4.4. Polymères organiques	30

I.4.5. Inhibiteurs verts.....	31
I.5. Conclusion	33
Références bibliographiques	34

I.1. Le Système calco-carbonique : un système complexe

I.1.1. Mise en équations du système $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

L'entartrage provient essentiellement de la précipitation du carbonate de calcium (CaCO_3). Ce phénomène se produit lorsque l'eau, contenant du calcium, n'est pas à son équilibre calco-carbonique. C'est-à-dire l'équilibre d'un côté entre le bicarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ et d'un autre côté le CO_2 et le CaCO_3 . Cet équilibre se rompt notamment lorsqu'il y a échange de CO_2 entre l'eau et l'air : un dégazage de CO_2 peut se produire en cas d'une remise à l'atmosphère de l'eau du réseau (bâche, château d'eau...) ou encore lorsque celle-ci est chauffée. La réaction de base, qui illustre toutes ces possibilités de réactions, peut s'écrire sous la forme suivante :



L'ensemble des réactions chimiques homogènes et transfert de matière en phase hétérogène résultant de ce processus constitue en lui-même un système complexe. Le système calco-carbonique contient un certain nombre d'éléments (CO_2 , OH^- , H_2O , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+}) qui sont susceptibles de réagir entre eux. Toute variation sur l'un des termes entraîne des variations sur chacun des autres.

Si on veut décrire correctement les équilibres et les cinétiques d'évolution de ce système, il est donc essentiel de considérer le système calco-carbonique comme un système polyphasique, faisant intervenir trois phases en présence simultanément :

- une phase gazeuse constituant l'élément principal de CO_2 ,
- une phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques,
- une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation lorsque les eaux conduisent à l'entartrage.

L'existence simultanée de ces trois phases implique l'existence de deux interfaces (Figure I.1) où se situent les résistances de transfert principales qui conditionnent les réactions cinétiquement déterminantes donc la vitesse d'évolution globale du système. Le système complexe, inspiré de la thèse de Rola [1], peut être représenté par les interactions décrites ci-dessous :

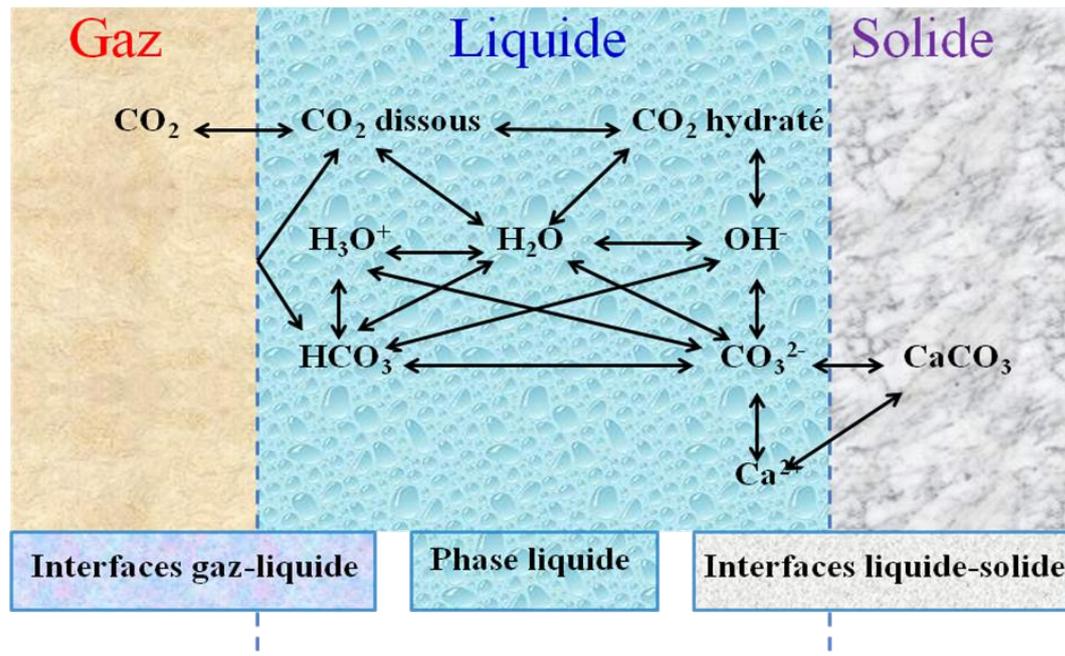


Figure I.1 : Représentation schématique du système complexe où des échanges de matière aux interfaces et des réactions en phase liquide ont lieu.

A l'interface gaz /liquide :

L'équilibre d'adsorption-désorption de CO_2 est décrit par la loi de Henry suivante :

$$P_{CO_2} = K_H * (CO_2) \quad (\text{Equation I.2})$$

avec K_H est le coefficient de Henry.

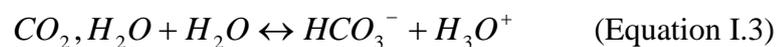
Ainsi, les variables introduites sont P_{CO_2} et (CO_2) .

P_{CO_2} et (CO_2) sont, respectivement, la pression et l'activité de CO_2 à l'équilibre.

Phase liquide :

Une partie de CO_2 dissous va s'hydrater puis s'ioniser en donnant lieu aux ions HCO_3^- et CO_3^{2-} qui seront caractérisés par leurs activités (HCO_3^-) et (CO_3^{2-}).

Les réactions de dissociation sont :



L'application de la loi d'action de masse à ces deux réactions d'ionisation permet alors d'introduire les constantes thermodynamiques suivantes :

$$K_1 = \frac{(HCO_3^-)(H_3O^+)}{(CO_2)} \quad (\text{Equation I.5})$$

$$K_2 = \frac{(CO_3^{2-})(H_3O^+)}{(HCO_3^-)} \quad (\text{Equation I.6})$$

Où K_1 et K_2 sont, respectivement, les constantes de la 1^{ère} et de la 2^{ème} dissociation de l'acide carboxylique.

Ces ionisations libèrent des ions H_3O^+ et des ions OH^- dont les activités sont reliées par la constante d'ionisation de l'eau (Equation I.7). Les variables introduites sont (H_3O^+) et (OH^-).

$$K_e = (H_3O^+)(OH^-) \quad (\text{Equation I.7})$$

Où K_e : Constante d'ionisation de l'eau.

Les concentrations ioniques doivent bien évidemment être respectées tandis que la condition de neutralité électrique de la solution est exprimée par la relation suivante :

$$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \quad (\text{Equation I.8})$$

Où $[Ca^{2+}]$, $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, $[CO_3^{2-}]$ et $[HCO_3^-]$ les concentration des espèces Ca^{2+} , H_3O^+ , OH^- , CO_3^{2-} et HCO_3^- , respectivement.

Interface solide/ liquide :

Les équilibres qui vont s'établir peuvent s'exprimer par le produit de solubilité du composé solide le moins soluble, qui peut se former, en combinant entre eux les anions et les cations présents. A priori, le carbonate de calcium est le moins soluble parmi les sels carbonatés. Il déterminera donc les conditions de précipitation. Par conséquent son produit de solubilité sera pris en compte.

$$K_s = (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) \quad (\text{Equation I.9})$$

A l'issue de cet inventaire, on arrive à la conclusion que la mise en équation de notre problème fait intervenir sept variables et six équations. Pour décrire les équilibres régissant un tel système, il suffit donc de choisir un couple de variables parmi les sept énoncées et d'exprimer l'une en fonction de l'autre.

Si on considère que le système est thermostaté, nous pouvons réduire la complexité du système (Equations I. 2 à I. 9). Par contre, si la température est choisie comme variable, le système d'équation deviendrait considérablement compliqué et devrait tenir compte de la variation de la température sur les constantes d'équilibres (telles que : les produits de solubilité, les constantes des dissociations (K_1 , K_2), la solubilité de la CO_2 dans la phase liquide, etc). La résolution des équations du système calco-carbonique n'a pas une solution unique mais une série de solutions que l'on peut exprimer en choisissant deux variables principales et en exprimant - dans les conditions d'équilibre - l'une en fonction de l'autre. Les deux paramètres les plus accessibles expérimentalement sont le pH et le titre calcique.

La rupture des équilibres calco-carboniques peut résulter :

- d'un échange de CO_2 entre l'eau et la phase gazeuse,
- d'un changement de la température modifiant la valeur numérique des constantes d'équilibres,
- d'une vaporisation partielle ou totale de la phase liquide,
- où d'une association de plusieurs de ces causes.

I.1.2. Cinétique d'évolution

Pour bien appréhender le problème de l'entartrage, il ne faut pas considérer le seul aspect thermodynamique du système. Une eau sursaturée par rapport à $CaCO_3$, déséquilibrée du point de vue thermodynamique, peut ne pas entartrer le circuit qui la contient. Car le facteur déterminant est la cinétique d'évolution du système triphasique, évolution induite par la rupture de l'équilibre. Cette dernière peut être modélisée comme un processus multi-étapes, représenté en Figure I. 2 inspiré de la thèse de Rola [1].

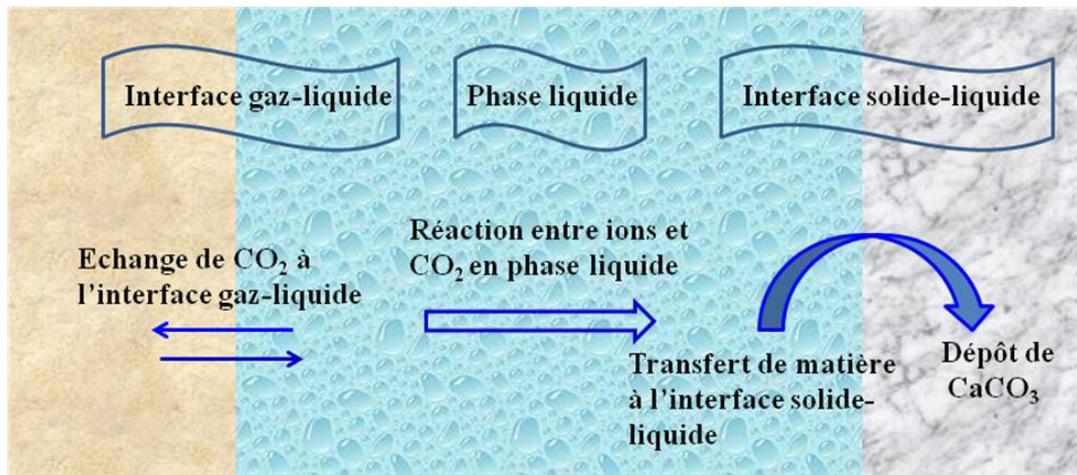


Figure I. 2 : Evolution du système calco- carbonique.

➤ Interface gaz /liquide :

Le transfert de CO_2 à l'interface liquide/ gaz est régit par la diffusion, selon l'équation suivante :

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = K_t * \frac{S}{V} * \{(CO_2) - (CO_2)^*\} \quad (\text{Equation I. 10})$$

avec :

S : la surface de l'interface,

V : le volume de la phase liquide,

K_t : le coefficient de transfert global,

(CO_2) : la concentration réelle au temps t de CO_2 dans la phase liquide,

$(CO_2)^*$: la concentration de CO_2 à l'équilibre.

➤ *Phase liquide :*

La vitesse d'évolution peut s'exprimer par les lois de la cinétique chimique en phase homogène. C'est l'étape la plus rapide.

➤ *Interface solide/ liquide :*

A l'issus de cette deuxième étape, les concentrations ioniques en solution et en particulier le produit $(CO_3^{2-}) \times (Ca^{2+})$ ont subi une évolution. Si le produit de solubilité du carbonate, ou au moins celui de l'une des ses trois variétés allotropiques : la calcite, la vaterite, l'aragonite, se trouve dépassé par le produit ionique, le processus de cristallisation peut s'amorcer.

Lorsqu'au voisinage d'une paroi solide la condition de germination est localement remplie (pH devenant fortement alcalin), une germination hétérogène est possible. Une fois les germes formés, la croissance cristalline s'effectue en deux étapes : le transport diffusionnel à la traversée de la couche limite, et la cinétique de réactions de surface correspondant aux processus chimiques qui se déroulent au voisinage immédiat des faces cristallines [2]. Selon Dedieu *et al.* [3], la germination hétérogène est l'étape cinétiquement limitante du processus d'entartrage. Hillner *et al.* [4] ont prouvé, grâce à la technique de microscopie à force atomique, que la croissance et la dissolution de la calcite ont lieu majoritairement sur les marches du cristal.

I.1.3. Phases de formation du carbonate de calcium

La précipitation de $CaCO_3$ ne peut avoir lieu que si un degré de sursaturation est atteint. Cette condition n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt. L'expérience a montré qu'une valeur qui dépasse le produit de solubilité, K_s , n'est pas suffisante pour la formation d'une phase solide (tartre) [5, 6]. Le produit ionique $(Ca^{2+}) \times (CO_3^{2-})$ est alors supérieur à K_s , mais l'écart entre ces deux valeurs n'est pas suffisant pour provoquer l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calco-carbonique : c'est le phénomène de sursaturation. Selon Ghizellaoui *et al.* [7], la précipitation de carbonate de calcium comporte deux étapes : la germination et la croissance cristalline. Les études relatives à l'étape de croissance sont très nombreuses [8-12], alors que peu de travaux sont effectués sur la germination [11,13-15]. Ceci est probablement dû à la complexité du système qui n'a permis à ce jour aucun une modélisation mathématique satisfaisante de la germination. Par ailleurs, les méthodes d'études utilisées par ces systèmes ne permettent pas une bonne séparation des deux étapes des échanges de matières à l'interface solide- liquide.

I.1.3.1. Germination (nucléation)

La germination est un processus selon lequel les ions ou les molécules libres en solution se regroupent et s'organisent pour former un germe. Les germes ayant atteint la taille critique peuvent continuer à se développer, ceux de taille inférieure se redissocient. La formation des germes est un processus résultant de la concurrence entre deux processus : l'agrégation et la dissociation de molécules. Le passage de l'énergie libre de ce germe à un maximum donne lieu à un cristal.

La germination est classée en deux catégories, la germination primaire et la germination secondaire (Figure I. 3). La germination primaire dite homogène est une germination spontanée. La germination primaire dite hétérogène a lieu à la surface d'une phase solide et est de nature physique ou chimique différente de celle du cristal.

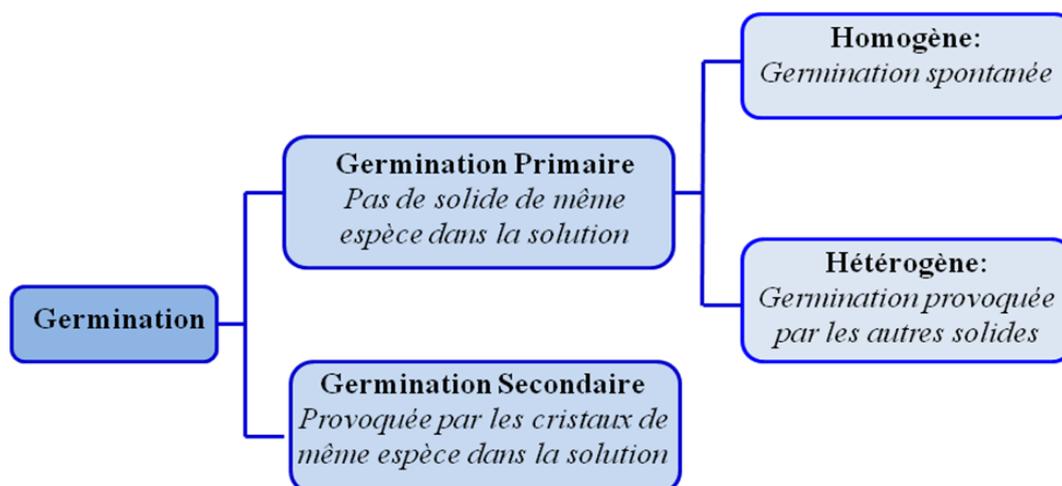


Figure I. 3 : Concept de la germination

La germination est une étape déterminante qui définit les caractéristiques du produit final (distribution en tailles des cristaux, morphologie, pureté, polymorphisme, etc.).

➤ Germination homogène

La germination est dite homogène lorsqu'elle se produit au sein de la solution sursaturée si le déplacement aléatoire des ions sous l'effet de l'agitation thermique crée une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal [16]. L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu [17]. Ghizellaoui *et al.* [18] notent l'apparition des germes colloïdaux de carbonate de calcium lorsqu'une eau est suffisamment calcifiée (coefficient de sursaturation $CS > 1$). La germination homogène conduit à un tartre sous forme de boues facilement purgeables.

➤ *Germination hétérogène*

Dans le cas où la germination s'effectue sur un support (métal ou polymère) elle est dite hétérogène. Selon Roques *et al.* [18] la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence - au même instant et au même endroit de la phase liquide sursaturée - d'un certain nombre d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance. La variation d'enthalpie libre totale de formation d'un germe est inférieure à celle d'un processus de nucléation homogène [19].

➤ *Germination primaire hétérogène* [22]

La théorie de la germination hétérogène est une extension directe de la théorie classique de la germination homogène. On suppose la formation d'un germe solide à la surface d'une particule étrangère. La Figure I. 4 représente les trois phases en contact : le substrat, le germe et le liquide.

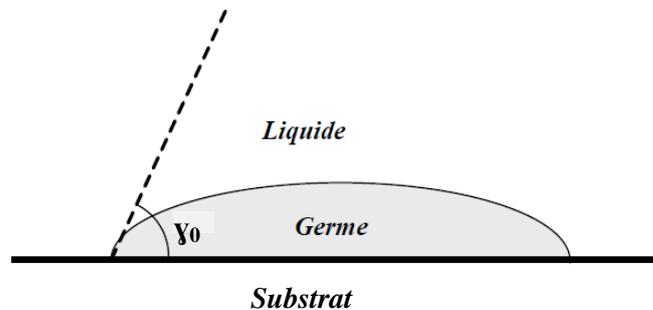


Figure I. 4 : Germination primaire en phase hétérogène.

Trois tensions d'interface sont donc mises en jeu :

δ_{l-s} : la tension superficielle à l'interface liquide – substrat (J.m^{-2}),

δ_{g-s} : la tension superficielle à l'interface germe – substrat (J.m^{-2}),

δ_{g-l} : la tension superficielle à l'interface germe – liquide (J.m^{-2}),

γ_0 est défini comme étant l'angle de contact du germe sur le substrat, et est donné par :

$$\delta_{l-s} = \delta_{g-s} + \delta_{g-l} * \cos \gamma_0 \quad (\text{Equation I. 11})$$

Les impuretés (substrat) diminuent l'énergie d'activation de la germination critique ΔG_{crit} qui devient plus petite que celle nécessaire à la formation du germe homogène :

$$\Delta G'_{\text{crit}} = f(\gamma_0) * \Delta G_{\text{crit}} \quad (\text{Equation I. 12})$$

$f(\gamma_0)$ est le facteur de germination primaire hétérogène ($0 < f(\gamma_0) < 1$). $\Delta G'_{\text{crit}}$ est l'énergie d'activation critique pour la germination primaire hétérogène.

La relation entre l'angle de contact (γ_0) et le facteur de germination primaire hétérogène $f(\gamma_0)$ est définie par l'équation de Volmer (Figures I. 4 et I. 5), qui permet de caractériser l'affinité du germe pour le substrat :

$$f(\gamma_0) = \frac{(2 + \cos(\gamma_0)) * (1 - \cos(\gamma_0))^2}{4} \quad (\text{Equation I. 13})$$

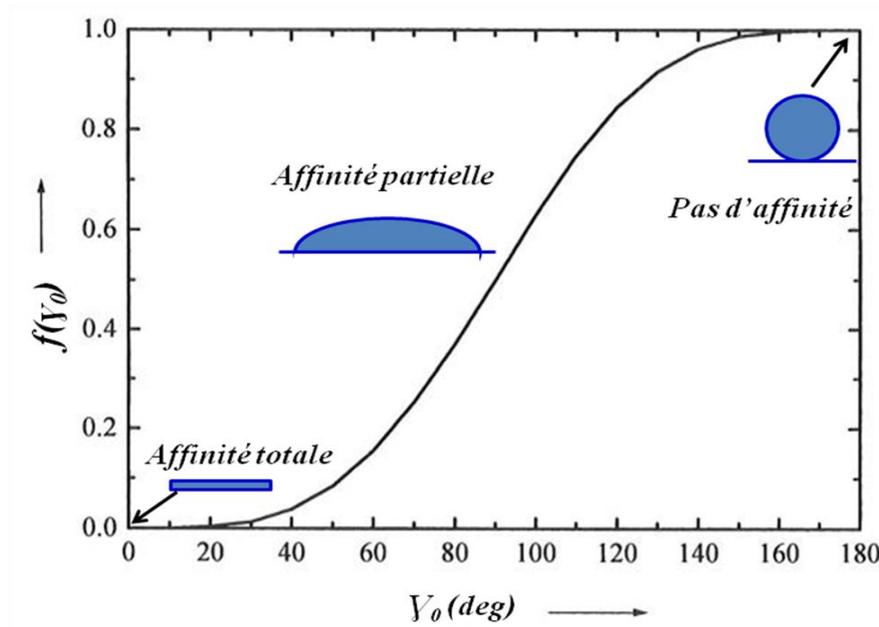


Figure I. 5 : Influence de l'angle de contact sur le facteur de germination primaire hétérogène.

Les équations (I- 11) et (I- 12) définissent quelques cas remarquables :

1. Si $\gamma_0=180^\circ$, $f(\gamma_0) = 1$, $\Delta G'_{\text{crit}} = \Delta G_{\text{crit}}$. Il y a qu'un point de contact entre la surface du substrat et celle du germe, il n'existe pas d'affinité entre eux. L'énergie d'activation critique pour la germination hétérogène est la même que celle pour la germination homogène.
2. Si $0 < \gamma_0 < 180^\circ$, $0 < f(\gamma_0) < 1$, $\Delta G'_{\text{crit}} < \Delta G_{\text{crit}}$. Il existe une affinité partielle entre la surface du substrat et celle du germe. Donc, la germination est plus facile à obtenir car l'énergie d'activation critique pour la germination hétérogène est plus petite que celle pour la germination homogène.
3. Si $\gamma_0=0$, $f(\gamma_0) = 0$, puis $\Delta G'_{\text{crit}} = 0$. Le contact entre la surface du substrat et celle du germe est complet. Il y a 100% d'affinité entre les deux solides. L'énergie d'activation critique pour la germination hétérogène est égale à 0. C'est le cas de l'ensemencement dans une solution sursaturée.

Si le produit de solubilité de CaCO_3 amorphe est atteint, la germination du carbonate de calcium est à prédominance homogène. Alors que si le produit d'activité ionique

$(Ca^{2+}) \times (CO_3^{2-})$ - au moment de la germination - se stabilise entre le produit de solubilité du $CaCO_3 \cdot H_2O$ et celui du composé amorphe, la germination est hétérogène [21].

➤ *Germination secondaire*

La germination secondaire se produit dans une solution possédant déjà des cristaux formés.

La germination secondaire est un des mécanismes les plus importants d'apparition de germes dans les conditions normales de cristallisation industrielle en flux continu [22]. Elle peut se produire lorsqu'il y a ensemencement ou lorsqu'il y a bris de grains des cristaux, au cours de l'agitation par exemple.

1. 1. 3. 2. Croissance cristalline

En milieu sursaturé après la formation des nuclei stables, les particules de taille égale ou supérieure à la taille critique commencent à croître pour former des cristaux visibles. Cette étape intervient en fin de processus, au niveau des échanges de matière à l'interface liquide – solide. Plusieurs théories classiques permettent de décrire la croissance d'un cristal [23-26].

➤ *La théorie de l'énergie de surface*

La forme d'un cristal à l'équilibre dépend de l'énergie libre de surface. Pour un volume donné, à température et à pression constantes, l'énergie libre totale de surface d'un cristal en équilibre doit être minimale. En conséquence, la forme du cristal en équilibre est celle pour laquelle l'énergie libre de surface est minimisée [27].

➤ *La théorie des dislocations vis*

Si une dislocation en forme de vis apparaît sur un cristal, la croissance se fait en spirale. Pour des cristaux présentant un défaut de structure tel qu'une dislocation vis, l'arête initiale (*a*) va continuer à avancer perpendiculairement à elle-même (*b*) ce qui provoquera l'apparition d'une nouvelle lisière (*c*) (voir Figure I. 6). Cette nouvelle lisière formée perpendiculairement ne pourra croître qu'à partir du moment où sa longueur dépassera la longueur critique pour la création d'une nouvelle lisière [28]. Ce mécanisme de croissance est souvent observé.

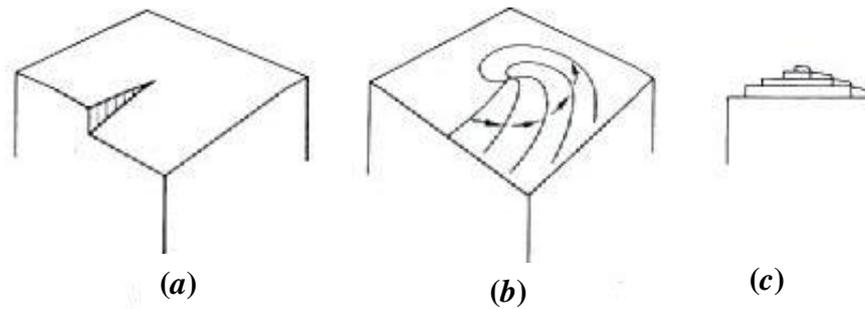


Figure I. 6 : Mécanisme de croissance des dislocations [29].

➤ *La théorie de Kossel*

La théorie de Kossel décrit la croissance d'une mono couche moléculaire à la surface d'un cristal parfait (Figure I.7). Les ions ou les molécules (A) dans la solution arrivent sur la face d'un cristal (B). Elles ne sont pas immédiatement intégrées dans le réseau mais perdent un degré de liberté lors de la physisorption. Elles sont encore libres de diffuser à la surface. Elles arrivent sur la marche d'une monocouche au niveau atomique et perdent encore un degré de liberté (C). Elles diffusent vers D. Le site D est la position énergiquement la plus favorable pour l'incorporation des unités dans les cristaux.

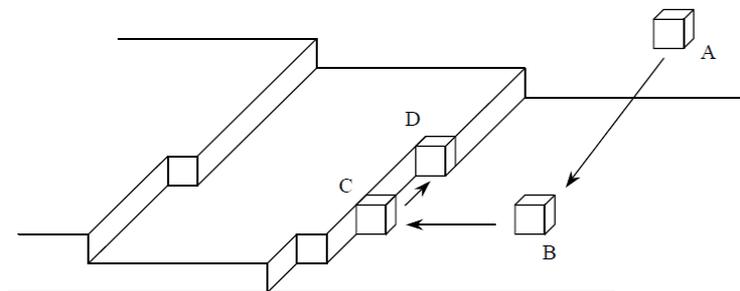


Figure I. 7 : Croissance selon la théorie de Kossel [28].

Dans la Figure 7, la position D a une énergie d'incorporation plus grande que celles des autres sites sur la surface d'un cristal (B et C). Un équilibre dynamique (adsorption et désorption d'atome) s'établit entre la couche en croissance et le reste de la solution. Il est nécessaire qu'il se forme - sur la face d'un cristal - un ou plusieurs îlots de quelques molécules pour qu'une nouvelle couche puisse se former. La croissance du cristal est ainsi un processus discontinu. Elle s'effectue grâce à une adsorption couche après couche à la surface du cristal.

➤ *La croissance par germination bidimensionnelle*

Quand la sursaturation est très élevée, une germination bidimensionnelle peut se produire à la surface de cristaux (Figure I. 8) [30].

Quand la vitesse d'étalement des germes bidimensionnels est forte devant leur fréquence de germination, la face cristalline est recouverte avant qu'un nouveau germe puisse se former. Quand la vitesse d'étalement des germes est petite devant la fréquence de germination, plusieurs germes se développent simultanément sur la face cristalline, et ils se recouvrent. De plus d'autres germes peuvent naître bien que la couche inférieure soit incomplète.

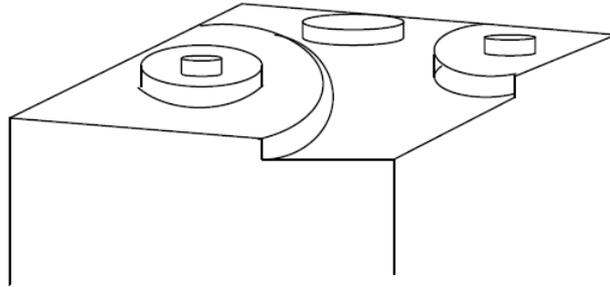


Figure I. 8 : Mécanisme de croissance par germination bidimensionnel [31].

➤ *La croissance en solution aqueuse*

Au cours de la croissance d'un cristal à partir d'une solution, il existe une couche limite d'adsorption à la surface du cristal, appelé la couche limite de réaction ou la couche limite de diffusion. La cristallisation d'un soluté d'électrolyte à partir d'une solution aqueuse se décompose en 7 étapes [19] (figure I. 9) :

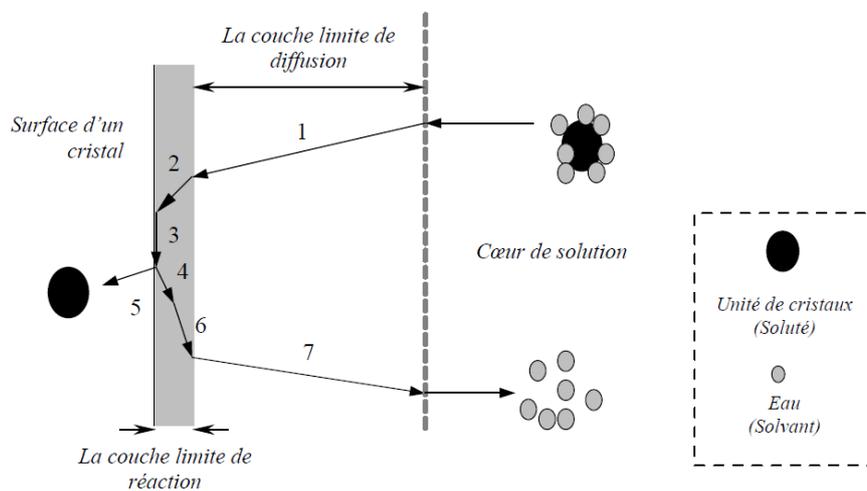


Figure I. 9 : Etapes de la croissance d'un produit en solution aqueuse [19].

- (1) : La diffusion des unités (les espèces) constitutives des cristaux dans la couche limite entourant le cristal. Les unités de cristaux sont entourées d'une couche d'hydratation.
- (2) : L'adsorption des unités accompagnées de leur couche d'hydratation, à la surface du cristal (Position B dans la Figure I.7).

(3) : La diffusion des unités de cristaux à la surface du cristal, à la recherche d'un site favorable (Position avec l'énergie minimale (D) dans la Figure I. 7).

(4) : La déshydratation des unités de cristaux.

(5) : L'insertion des unités à la surface du cristal.

(6) : La désorption de la couche d'hydratation vers la couche limite de diffusion.

(7) : La diffusion de la couche d'hydratation vers le cœur de la solution.

Dans un cas pratique, il est difficile d'étudier la cinétique de croissance selon les sept étapes (Figure I. 8). Dans la littérature, la théorie de la croissance est réduite à deux étapes (la théorie de diffusion-réaction). Cette dernière est largement utilisée pour analyser la croissance d'un produit inorganique en solution aqueuse [19, 32-35]. Dans ce cas, la croissance se résume à la combinaison d'une étape de diffusion et d'une étape de réaction :

- ✓ l'étape de diffusion : la diffusion des ions ou des molécules de soluté dans la couche limite de diffusion vers la couche limite de réaction,
- ✓ l'étape de réaction : l'incorporation des molécules de soluté dans un cristal.

La cristallisation peut être modélisée par la loi de Fick et une cinétique de réaction de surface correspondant aux processus chimiques qui se déroulent au voisinage immédiat des faces cristallines (comme la déshydratation des ions transportés avant inclusion dans le cristal et la déprotonation de HCO_3^-) [36]. La croissance sera limitée par une de ces deux étapes ou par les deux en fonction du flux, de la sursaturation, et du système.

I.1.4. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium

Le cristal est limité par un ensemble de faces, par exemple les faces d'un cube dans le système cubique. L'ensemble des faces qui se déduisent les unes des autres grâce aux éléments de symétrie du cristal constitue une forme. Le faciès est le résultat du développement relatif des faces entre elles. Le cristal a une forme de croissance où seules les faces dont la cinétique de croissance est la plus lente apparaîtront [37].

En plus de trois formes anhydres connues (calcite, aragonite et vaterite), le carbonate de calcium se présente aussi sous trois autres variétés allotropiques sous formes hydratées, le carbonate de calcium amorphe, le carbonate de calcium monohydraté et la forme hexahydratée connue sous le nom d'Ikaïte [38].

I.1.4.1. Forme Calcite

C'est un minéral qui présente de très nombreux faciès. Il est rencontré ordinairement sous la forme de rhomboèdre (Figure I. 10a). C'est la forme la plus stable thermodynamiquement de toutes les variétés du carbonate de calcium. Les valeurs du produit de solubilité de la calcite à 25 °C dans l'eau douce et l'eau de mer sont $3,5 \times 10^{-9}$ et $4,3 \times 10^{-7}$, respectivement [39].

I.1.4.2. Forme Aragonite

Elle est moins stable que la calcite. Les faciès les plus fréquemment rencontrés sont constitués par des aiguilles plus ou moins allongées rassemblées en amas plus ou moins fournies. Ces amas ont des allures très variées qui ont été baptisées "croix", "fagots" et "oursin" (Figure I. 10b-d). Cette forme est stable à une température supérieure à 50 °C et en présence des ions magnésium.

I.1.4.3. Forme vaterite

Trois faciès sont couramment rencontrés, les faciès dits en « lentilles », en « fleurs » et « la rose des sables » qui est un groupement de lentilles (Figure I. 10e-g). La transformation de la vaterite en aragonite est facilement observable. Elle s'amorce par les extrémités de la lentille qui se garnit pour constituer finalement un « fagot » d'aragonite. Elle est la moins stable des trois formes anhydres.

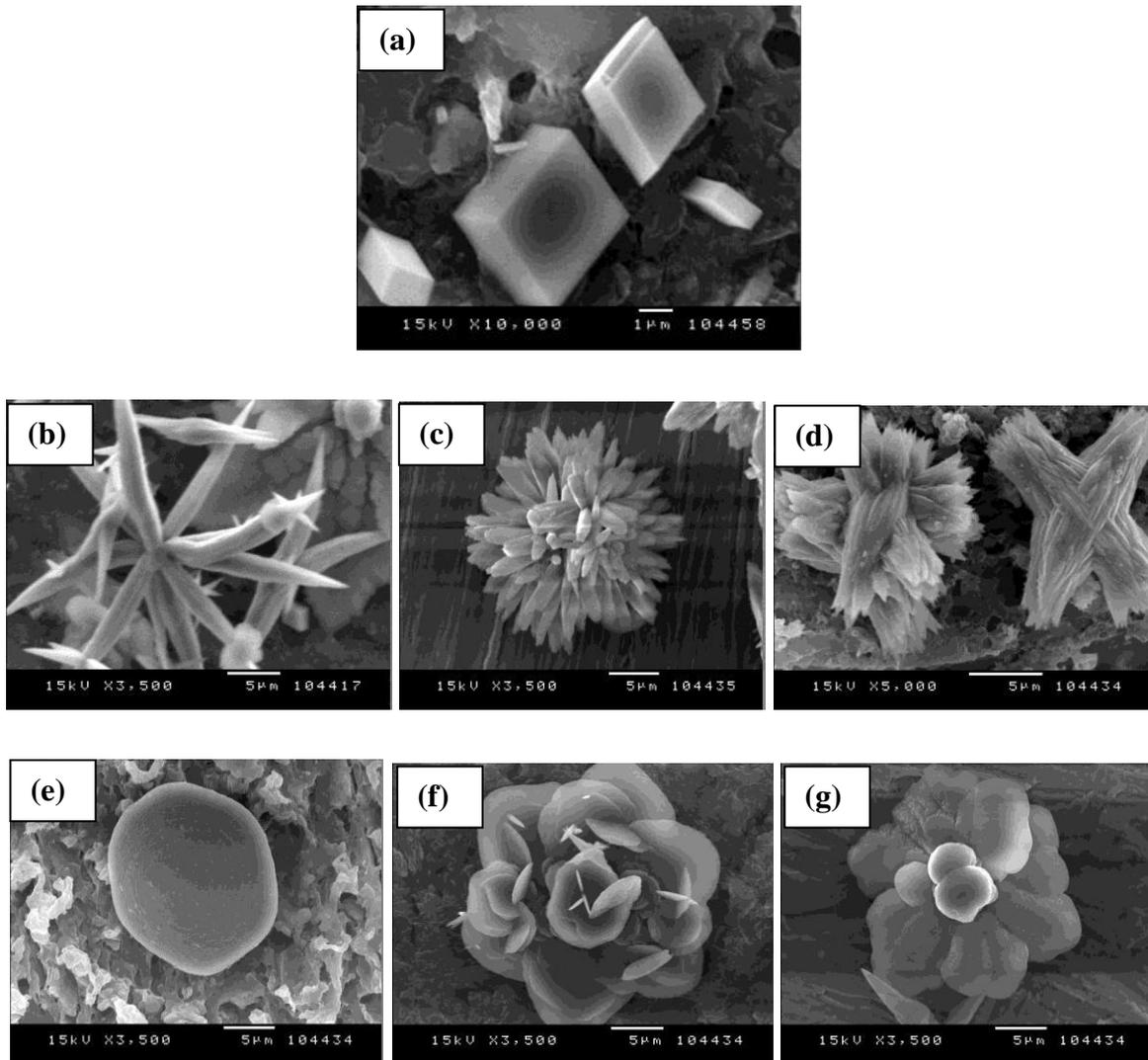


Figure I. 10 : Photos MEB, issues de la thèse Elfil, des différentes formes cristallines du carbonate de calcium : (a) calcite, (b, c, d) aragonite, (e, f, g) vaterite [40].

I.2. Le processus d'entartrage

L'entartrage est la formation de dépôts cristallins adhérents essentiellement constitués de carbonate de calcium, $CaCO_3$, dans des circuits alimentés par des eaux naturelles.

I.2.1. Méthode d'étude du processus d'entartrage

L'entartrage est un phénomène assez long à se manifester dans les installations où circulent les eaux naturelles. Sa mise en œuvre pour des études en laboratoire fait appel à des techniques permettant d'apprécier le pouvoir entartrant d'une eau dans un délai aussi court que possible. Depuis le début du siècle, la caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau fut une préoccupation constante. A cet effet, plusieurs approches thermodynamiques ont été proposées, comme les indices de Langelier et de Ryznar [41] et la méthode de Legrand-

Poirier [42]. Cependant, Leroy *et al.* [43] ont montré qu'une approche thermodynamique n'est pas suffisante pour qualifier et comprendre le phénomène d'entartrage. En effet, des eaux de composition quasi identiques et très proches sur le plan thermodynamique ont révélé des comportements très différents par rapport à l'entartrage. De même, Ladel *et al.* [44] ont constaté que deux eaux identiques du point de vue de leur composition, l'une synthétique, l'autre naturelle, avaient des pouvoirs entartrant très différents. Il paraît ainsi, que l'aspect cinétique du phénomène est très important et qu'il doit être étudié par des essais d'entartrage adaptés.

L'entartrage accéléré consiste souvent au déplacement de l'équilibre calco-carbonique dans le sens de précipitation du carbonate de calcium. Nous pouvons citer en premier lieu les méthodes électrochimiques : sur électrode fixe d'acier [45], sur électrode tournante en platine [46], ou bien sur microbalance à quartz [47]. D'autres méthodes non électrochimiques ont été ensuite développées. Celle de Ferreux *et al.* [48] fait appel à un test de concentration au « rotavapor ». Ils ont constaté que les eaux incrustantes traitées par des appareils magnétiques, les quantités et les tailles des cristaux de $CaCO_3$, obtenues sont différentes de celles observées avec les mêmes eaux non traitées. La méthode du pH critique [49] présente une certaine analogie, mais dans ce cas, la précipitation est amorcée par des ajouts réguliers de soude. Le dégazage progressif d'une eau en CO_2 peut également provoquer la précipitation du carbonate de calcium. Ce dégazage peut-être obtenu soit par barbotage d'un mélange gazeux (CO_2 + air) à faible pression partielle de CO_2 [3], soit par agitation continue de l'eau (méthode de précipitation contrôlée rapide [50]). Dans ces conditions, la précipitation est détectée par une mesure en continue du pH qui accuse une augmentation progressive au début de l'essai jusqu'à atteindre une valeur critique caractérisant l'étape de germination, à partir de laquelle la valeur du pH commence à décroître. Plus récemment une méthode gravimétrique par précipitation [51] a été développée pour évaluer l'entartrage sur le polyéthylène. D'autres méthodes induisent la précipitation du carbonate de calcium sur une surface métallique de dimensions limitées, soit par augmentation de la température de l'électrode elle-même (entartrage thermique [52,53]), soit par augmentation du pH local suite à la réduction électrochimique de l'oxygène dissous. Dans notre travail, nous avons opté pour les méthodes électrochimiques. L'entartrage est suivi par chronoampérométrie.

I.2.2. Entartrage accéléré par voie électrochimique

Cette technique a été initialement conçue par Lédion [45]. Dans ses premiers travaux, il a étudié l'adhérence des dépôts formés par voie électrochimique en vue d'obtenir un revêtement

imperméable et résistant vis-à-vis de la corrosion. Il a constaté qu'il pouvait exploiter cette technique pour la caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau.

La mise en œuvre de l'essai d'entartrage accéléré comporte deux étapes :

- ✓ le tracé de la courbe de polarisation cathodique ; celle-ci permet de situer le palier de réduction de l'oxygène dissous et de choisir efficacement le potentiel à imposer lors de l'essai d'entartrage accéléré,
- ✓ le tracé des courbes chronoampérométriques (CA).

I.2.2.1. Détermination du potentiel d'entartrage

Un des facteurs limitant la réduction de l'oxygène dans une solution aérée est l'apport de l'oxygène dissous à la surface métallique, la réaction est dite "sous contrôle diffusionnel". Dans ces conditions, un palier dit de diffusion de l'oxygène dissous apparaît sur la courbe de polarisation cathodique. Pour l'essai d'entartrage, il est important de se situer dans la zone de potentiel où le courant ne provient que de la réduction de l'oxygène pour pouvoir interpréter quantitativement les résultats. Il est donc nécessaire de tracer une courbe de polarisation pour déterminer le potentiel adéquat. La méthode utilisée pour suivre l'évolution du courant en fonction du potentiel est détaillée dans le chapitre II.

I.2.2.2. La chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie (CA) est une méthode non stationnaire, qui consiste en l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail immergée dans une solution et à enregistrer la variation de courant obtenue au cours du temps. La chronoampérométrie a été la première technique utilisée dans l'analyse du processus de l'entartrage accéléré par voie électrochimique [45,51]. Elle consiste à mesurer en fonction du temps, le courant qui passe à travers l'électrode pendant l'entartrage provoqué par la polarisation cathodique.

Lorsqu'on impose un potentiel suffisamment cathodique à une électrode de travail plongée dans l'eau à étudier, deux réactions électrochimiques sont possibles :

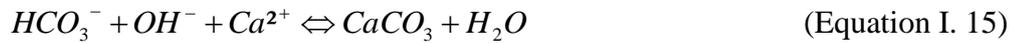
- ❖ La réduction de l'oxygène dissous :



- ❖ La réduction de l'eau :



A un potentiel d'environ - 0,8 V/ENH, la réaction électrochimique prédominante est celle de la réduction de l'oxygène dissous [46]. Au voisinage de cette électrode, la présence des ions hydroxydes entraîne une augmentation du pH localement et les ions hydrogénocarbonates peuvent être alors transformés en ions carbonates selon la réaction :



Le blocage progressif des sites actifs de la surface de l'électrode par des cristaux isolants de CaCO_3 est détecté par la diminution du courant dans le temps, donnant une allure décroissante à la courbe chronoampérométrique représentée sur la Figure I. 11. Le courant continue à diminuer au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur quasi-nulle appelée courant résiduel (I_{Res}), qui correspond au blocage de l'électrode vis-à-vis de la réduction de l'oxygène dissous. Il dépend de la texture du dépôt : il est d'autant plus faible que le dépôt est compact et adhérent [54]. L'intersection de la tangente d'inflexion de la courbe chronoampérométrie avec l'axe du temps correspond à t_E (temps d'entartrage conventionnel) (Figure I. 11). Ce temps représente le délai nécessaire au recouvrement total de l'électrode par du carbonate de calcium et il caractérise le pouvoir entartrant de l'eau utilisée. Plus le temps d'entartrage est court, plus l'eau est entartrante.

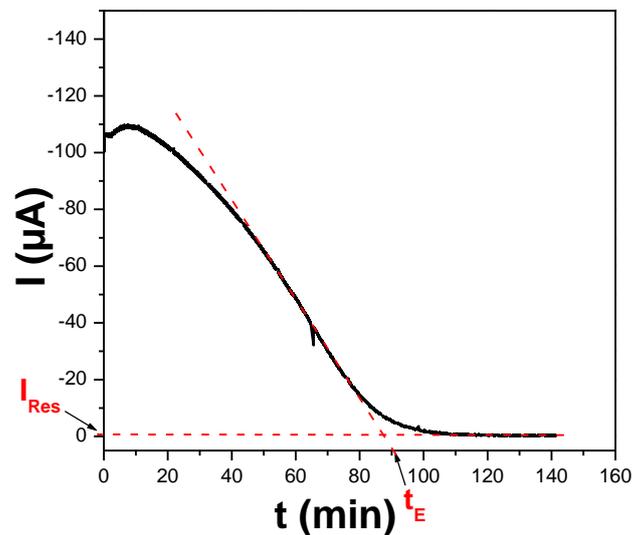


Figure I. 11 : Courbe type de la chronoampérométrie (CA).

I.2.3. Influence de certains paramètres sur l'entartrage électrochimique

Plusieurs paramètres peuvent accélérer ou retarder l'entartrage électrochimique parmi lesquels : la température, l'hydrodynamique sur électrode tournante et la présence des additifs.

I.2.3.1. Influence de la température

La température modifie notamment la teneur en oxygène dissous et la cinétique de précipitation du dépôt calcaire ($CaCO_3$), conduisant à des dépôts riches en $CaCO_3$, et donc plus bloquants, à haute température. L'étude de l'effet de la température sur la cinétique de précipitation de $CaCO_3$ a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux. Les essais chronoélectrogravimétriques effectués par Khalil *et al.* [55], montrent également que lorsque la température augmente, l'entartrage devient plus rapide. Ceci est en accord avec la thermodynamique qui indique qu'une élévation de température a pour effet d'étendre le domaine des eaux sursaturées et de réduire corrélativement celui des eaux agressives. Ils notent qu'entre 25 et 35°C, la vitesse d'entartrage varie peu. En revanche, au-delà de 35°C, les mêmes écarts de températures d'environ 10°C entraînent des variations de vitesse d'entartrage nettement plus importantes. Poindessous *et al.* [15] ont confirmé ces résultats en utilisant la microscopie électronique à transmission (MET) pour vérifier la structure cristalline des différents types de $CaCO_3$ formés sur une membrane mince de carbonate supportée par une grille du cuivre. Ils observent qu'à 25 °C les formes calcite et vaterite. A 60°C, ils remarquent la présence des formes vaterite et aragonite. De même, Garcia *et al.* [56] remarquent que le temps d'entartrage sur acier inoxydable diminue notablement quand la température augmente de 30 à 60°C. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que lorsque la température augmente, le nombre de cristaux présents sur l'électrode devient plus important tandis que leur taille diminue. Seule la calcite est présente à 30°C, alors qu'à 45 et 60°C, un dépôt mixte de calcite et d'aragonite est observé. Des études plus détaillées faites par Leduigou *et al.* [57] ont permis de relier l'influence de la température à l'effet de la composition du milieu sur le phénomène d'entartrage et, en particulier sur l'apparition de la vaterite cristalline. Ainsi l'augmentation de la température à 35°C favorise l'apparition d'aragonite sur acier inoxydable polarisé à -1 V/ECS. A cette température on observe un effet des anions (Cl^- , SO_4^{2-} , et NO_3^{2-}) présents en solution. Les eaux chlorurées conduisent à l'aragonite, les eaux sulfatées à l'aragonite et à la vaterite, tandis que les eaux nitrates conduisent aux trois variétés. A basse température telle que 5°C, les effets dus aux anions ne s'observent plus et seule la calcite se forme.

Les essais chronoélectrogavimétriques effectués par Walha *et al.* [58] obtenus avec l'eau de Gabés (Tunisie) à trois températures 25, 40, et 60°C ont montré que la vitesse d'entartrage augmente fortement avec la température. L'examen des dépôts par MEB a confirmé ces résultats. A 25°C des cristaux de calcite sont observés mais une fraction importante de la surface de l'électrode reste non recouverte tandis qu'à 40 et 60°C la surface de l'électrode est entièrement bloquée par le dépôt.

De même Barchiche *et al.* [59] remarquent que l'effet de température dépend du potentiel appliqué sur l'électrode d'acier. Elle favorise l'aragonite à $E = -1$ V/ECS lorsque la solubilité du $CaCO_3$ gouverne le phénomène, tandis qu'elle peut favoriser la brucite pour des potentiels plus cathodiques.

I.2.3.2. Agitation du milieu au voisinage de l'électrode

Les conditions hydrodynamiques au voisinage de l'électrode sont un facteur primordial qui peut avoir des conséquences sur la nature du dépôt, la vitesse de formation et sur les qualités d'adhérence. Sachant que l'entartrage électrochimique est basé sur la réaction de réduction de l'oxygène dissous et que cette réaction étant contrôlée par sa diffusion, l'augmentation de la vitesse d'écoulement provoque une augmentation de la densité de courant limite de diffusion. Cependant, quand les dépôts de tarte sont formés, la diffusion de l'oxygène à travers les dépôts n'étant pas contrôlée par la convection, l'écoulement a moins d'effet sur la densité de courant [60].

Zidoune *et al.* [52] ont vérifié l'effet du transport de matière sur l'entartrage et ont conclu que l'augmentation du débit se traduit par une augmentation de la vitesse d'entartrage sur l'or. Cela s'explique, selon lui, par le fait qu'une certaine agitation est nécessaire pour qu'il y ait apport d'oxygène, et par conséquent formation d'ions hydroxydes indispensables pour le dépôt de carbonate de calcium.

Touzain *et al.* [60] ont étudié l'effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de formation des dépôts calcaires et calcomagnésien. Ils ont constaté que l'écoulement est un facteur limitant pour les vitesses de formation des différents dépôts, ainsi que pour les épaisseurs des dépôts formés. Pour un écoulement plus faible, il apparaît que la cinétique de formation du tartre est proportionnelle au flux de matière. De plus il semble qu'une vitesse de rotation élevée conduise à des dépôts plus fins et plus poreux, donc moins protecteurs.

I.3. La prévention de l'entartrage

Face aux problèmes qui résultent de la formation du tartre, plusieurs types de procédés antitartre ont été mis en place pour prévenir l'entartrage. Cette prévention peut se faire soit en agissant sur les causes, soit sur les conséquences de la formation des cristaux [18,61].

➤ *Au niveau des causes par le traitement externe :*

Ce traitement consiste à intervenir directement sur les caractéristiques de l'eau utilisée, pour éviter le déplacement de l'équilibre dans le sens d'une précipitation. Cette intervention peut consister par:

- l'élimination de Ca^{2+} par échange ionique sur des résines en cycle H^+ (déméralisation) ou bien Na^+ (adoucissement).
- la précipitation de $CaCO_3$ induite par une forte hausse du pH du fait de l'addition de chaux (décarbonatation à la chaux).



- l'élimination des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} par l'ajout d'acides forts tel que H_2SO_4 qui réagit selon le schéma suivant :



➤ *Au niveau des conséquences par le traitement interne :*

Ces conséquences sont traitées par ajouts de produits qui bloquent l'une des étapes de formation du tartre d'où l'appellation produit antitartre ou inhibiteur d'entartrage.

I.4. Lutte contre l'entartrage par l'utilisation d'inhibiteurs

Les inhibiteurs d'entartrage agissent le plus souvent par effet de seuil et ont la propriété remarquable de s'adsorber sur les germes de carbonate de calcium et de modifier leur croissance et leur morphologie. Cette étape d'adsorption empêche que les cristaux adhèrent entre eux et à la surface des solides [62,63]. Il s'agit donc d'une action très différente de la complexation qui nécessiterait une quantité d'inhibiteur en proportion stoechiométrique avec

les ions calcium. Un inhibiteur d'entartrage doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales : être stable dans le domaine de température utilisé ; être efficace à faible concentration ; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser, et finalement être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

L'ensemble des molécules susceptibles d'inhiber la formation du tartre peut être regroupé en famille ayant un groupement ou une architecture commune qui est à la base des propriétés tartrifuges. Les inhibiteurs peuvent être organiques ou minéraux et leurs actions se traduisent par une polarisation différente de l'électrode. Le mode d'action des inhibiteurs est très mal expliqué à l'heure actuelle. Plusieurs modes d'action ont été envisagés : ils peuvent retarder la germination, limiter la vitesse de croissance des cristaux, favoriser la germination homogène au détriment de la germination hétérogène, ou encore déformer les cristaux, leurs donnant une structure très friable et non adhérente aux parois. Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs d'entartrage. Généralement, ils sont classés en fonction de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate.

I.4.1. Amines grasses filmantes

Les amines filmantes ont pour fonction de former une barrière constituée d'une couche monomoléculaire d'un produit à chaîne plus ou moins longue. L'ancrage de la partie hydrophobe s'effectue préférentiellement sur la surface métallique à protéger par le biais du principal site actif de l'amine : l'azote *N*, également présent dans les amines, les ammoniums quaternaires ou les imidazolines. L'extrémité non adsorbée (la partie hydrophile) peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbures provoquant un accroissement de la barrière hydrophobe.

L'excès d'amines forme soit une seconde couche dont la liaison avec les molécules chimisorbées est généralement faible, soit des micelles, compte tenu de l'effet tensioactif cationique de ce type de molécules [64].

Selon Roques *et al.* [18], les amines grasses filmantes s'adsorbent sur les parois métalliques, en modifiant leur énergie de surface. Les modifications de la surface peuvent réduire la germination hétérogène de carbonate de calcium.

I.4.2. Phosphates condensés : Phosphates inorganiques

Les phosphates condensés sont obtenus à partir d'un enchaînement de tétraèdres PO_4^{3-} reliés par un atome d'oxygène : enchaînement linéaire (*les polyphosphates*), enchaînement ramifié (*les polymetaphosphates*), et l'enchaînement des motifs cycliques (*les métaphosphates*).

Rosset *et al.* [65] ont montré, par chronoélectrogravimétrie, qu'un phosphate trisodique d'origine tunisienne était efficace, dans le cas de l'eau du forage d'El Hamma, à la concentration de 0,5 mg/L, et un monohydrogénophosphate de sodium à la concentration de 1,3 mg/L.

Cailleau *et al.* [66] ont observé que le temps de germination augmente très fortement tandis que la vitesse de croissance de la calcite est considérablement ralentie. Les cristaux obtenus sont des rhomboèdres déformés, avec des arrêtes arrondies.

Roques *et al.* [18] ont résumé plusieurs études effectuées sur le mode d'action de l'ion PO_4^{3-} . Ils ont démontré que cet ion tétraédrique s'adsorbe sur la surface des cristaux de calcite, se substituant localement à un ion CO_3^{2-} .

Khalil *et al.* [55, 63] ont étudié par la chronoampérométrie l'effet du dihydrogénophosphate ($H_2PO_4^-$) sur l'entartrage. Ils ont constaté qu'en milieu alcalin, l'électrode se recouvre rapidement d'une couche de $CaHPO_4$ et non pas de $CaCO_3$. Ce type d'additif fonctionne par une action de la complexation qui nécessiterait une quantité d'inhibiteur en proportion stoechiométrique avec les ions calcium.

Ketrane *et al.* [67] ont étudié aussi par la chronoampérométrie l'effet de quatre inhibiteurs commerciaux, trois à base de polyphosphate: Hexametaphosphate de sodium (HMPS), MEDPHOS et Tripolyphosphate de sodium (STTP) et un polyphosphonate (SECAL), sur le phénomène d'entartrage. Ils ont constaté que, dans toutes les conditions expérimentales utilisées (concentration, température, etc), les phosphates étaient bien plus efficaces que le polyphosphonate. Ils ont remarqué également que la plupart des inhibiteurs utilisés perdent leur efficacité à haute température.

Enfin, les résultats obtenus par Hartley *et al.* [68] confirment que les phosphates s'absorbent en monocouche à la surface des cristaux.

I.4.3. Organo-phosphonates

Ces composés sont plus stables que les phosphates condensés vis-à-vis de l'hydrolyse. Ils présentent une plus grande efficacité en tant qu'inhibiteur d'entartrage, ils agissent par effet de seuil, contrairement aux agents complexants, ce qui est économiquement intéressant. Cependant, certains phosphonates sont sensibles aux biocides oxydants à base de chlore, qui les décomposent en orthophosphates.

Rosset *et al.* [69] ont montré, par spectroscopie d'impédance, qu'un sel de sodium de l'acide aminotris(méthylène phosphonique) qui est connu sous le nom commercial Permatreat était efficace, dans le cas des eaux géothermales, à la concentration de 1,2 mg/L.

Tlili *et al.* [70] ont effectué une étude comparative des résultats des deux techniques : chronoélectrogravimétrie et CGE et la méthode de dégazage *LCGE* afin d'optimiser la concentration des inhibiteurs (Tripolyphosphate de sodium et deux polyacrylates commercialisés sous les noms RPI2000 et POA). Ils ont constaté que la valeur de la concentration limite diffère d'une technique à l'autre. En effet, chaque technique provoque la précipitation de $CaCO_3$ d'une manière différente. Les valeurs trouvées avec la technique *LCGE*, utilisant l'air atmosphérique, sont plus faibles et semblent les plus proches de la réalité.

Zidoune *et al.* [52] et Khalil *et al.* [55] ont étudié l'effet de l'ATMP (acide amino triméthylène phosphonique) sur la déposition du tartre. Ils ont constaté que le temps d'entartrage augmente avec la concentration d'ATMP jusqu'à devenir infini pour une concentration en ATMP de 0,5 mg/L. La masse déposée est de plus en plus faible si on augmente les quantités d'inhibiteur. Une observation des dépôts par MEB montre des petits germes d'aspect amorphe qui sont obtenus à partir d'une eau contenant l'inhibiteur ATMP. La surface est pratiquement nue et montre aucune trace de cristaux de $CaCO_3$.

Garcia *et al.* [56] ont évalué l'influence de certaines grandeurs (concentration en inhibiteur, débit du fluide et composition de l'eau) sur l'efficacité de l'action de l'inhibiteur HEDP (acide hydroxy éthylidène diphosphonique). La concentration seuil de l'inhibiteur est de 0,7 mg/L dans des conditions expérimentales données. Il apparaît qu'à des concentrations croissantes en inhibiteur, celui-ci inhibe de plus en plus la germination et la croissance des cristaux, modifiant leur morphologie. Par ailleurs, une grande efficacité de l'inhibiteur est observée en régime turbulent.

Un copolymère phosphonique a été étudié par le test statique d'inhibition de tartre (*static scale inhibition tests*) couplée à des mesures de diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage et spectroscopie infra rouge [71]. Le nouveau copolymère a été synthétisé à partir d'anhydride maléique et du *p*-styrène sulfonate de sodium. Les résultats obtenus montrent que le copolymère modifie la morphologie des cristaux et la nature de la phase cristalline.

Les inhibiteurs à base de polyphosphate présentent un inconvénient à l'environnement, car ils sont difficilement biodégradables, d'où l'idée de chercher un inhibiteur à base de matière organique.

I.4.4. Polymères organiques

Miksic *et al.* [72] ont publié une liste des produits chimiques compatibles avec l'environnement selon leurs niveaux de biodégradabilité, de bioaccumulation et de toxicité. Au début, les inhibiteurs à base de phosphore classiques ont été remplacés par des composés organo-phosphonates moins toxiques tels que l'acide carboxy hydroxyl méthyl phosphonique et l'acide dibutyl phosphoro dithioïque. Ensuite, une nouvelle classe de composés organiques, moins toxique, est apparue sur le marché. Cette famille comprend les polyacrylates, les polysulfonates, les polyacrylamides, et les polyacrylonitriles.

Szczes *et al.* [73,74] ont étudié l'effet de surfactant SDS (sulfate dodecylique de sodium) sur la précipitation de $CaCO_3$ en solution aqueuse de $CaCl_2$ et Na_2CO_3 . Ils ont constaté que la présence de SDS empêche la transformation de la vaterite en calcite. Ils ont montré que le nombre et la taille des particules de $CaCO_3$ déposée dépendent de la quantité de SDS ajoutée ainsi que du moment de son addition.

Gabrielli *et al.* [63] ont testé un polyacrylate commercial. Ils ont remarqué que l'entartrage est d'autant plus faible que la concentration en inhibiteur augmente. Ce polymère n'agit pas par effet complexant comme c'est le cas des phosphates. A titre d'exemple, pour 6 mg/L de polyacrylate la masse de tarte déposée est pratiquement nulle.

Une étude faisant appel à la modélisation moléculaire [75] a montré que le polyacrylate s'adsorbe sur les cristaux de $CaCO_3$ par leur groupement fonctionnel chargé négativement. L'additif adsorbé bloque ainsi la croissance des cristaux.

L'efficacité d'un acide polycarboxylique en tant qu'inhibiteur d'entartrage a été montrée par Morizot *et al.* [76] à l'aide de la méthode électrochimique (par la réduction de l'oxygène dissous en utilisant une électrode à disque tournant). Ils ont observé que cet inhibiteur s'adsorbe sur la surface de l'électrode formant un film qui dépend de l'activité électrochimique du métal (potentiel de corrosion) et de la concentration en ions calcium. Morizot *et al.* [77] ont également montré que la présence de polyacrylate réduit la précipitation de $CaCO_3$ en solution de 3% et sur la surface d'électrode de 70%. Ils ont conclu que la performance de l'inhibiteur peut être tout à fait différente suivant que celui-ci agisse en solution ou en surface.

Jadaa *et al.* [78] ont évalué l'effet du poids moléculaire et de la concentration de polyacrylate de sodium sur la croissance des cristaux, la structure cristalline, la taille et la morphologie des particules du carbonate de calcium. Ils ont obtenu que le polyacrylate de sodium de faible poids moléculaire réduit la taille des particules de $CaCO_3$.

I.4.5. Inhibiteurs verts

L'emploi des inhibiteurs à base de phosphore n'est évidemment pas possible dans le cas de la distribution des eaux destinées à la consommation. Il est réservé aux installations en circuit fermé (eaux de chauffage par exemple) et aux installations industrielles lorsque les quantités mises en œuvre sont compatibles avec le respect de l'environnement. Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie (circulaire REACH), la mise au point d'inhibiteurs d'entartrage éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent donc en termes d'un antitartre et une compatibilité environnementale.

Afin de remplacer ces inhibiteurs considérés comme les plus efficaces dans la lutte contre l'entartrage, de nouvelles substances inhibitrices biodégradables voient le jour [80,81]. Plusieurs auteurs ont testé le pouvoir inhibiteur des produits de synthèse obtenus à partir des acides aspartique [81,82], succinique [83] ou tartrique [84].

L'efficacité inhibitrice de polyaspartate (PASP), en tant qu'inhibiteurs d'entartrage, a été prouvée par les techniques de coagulation-floculation « *jar-test* » et « *tube blocking test* » [85].

Zhenfa *et al.* [81] ont étudié l'inhibition synergétique de CaCO_3 par l'acide polyaspartique (PA) avec le champ magnétique. Ils ont montré que l'effet synergétique de l'eau magnétique et de l'acide polyaspartique peut améliorer la fonction de chélation d'ion Ca^{2+} et augmenter le taux d'inhibition du carbonate de calcium.

Kirboga *et al.* [85] ont étudié l'effet d'un biopolymère inuline carboxyméthyle (CMI) sur la cristallisation de CaCO_3 . Ils ont montré que la présence du CMI empêche la croissance des cristaux de CaCO_3 en s'adsorbant sur les sites de croissance de la calcite. Ils ont montré également que CMI n'affecte pas les autres polymorphismes de CaCO_3 .

Les résultats obtenus par Martinod *et al.* [86] ont montré que l'acide polymaleique (PMA) réduit la formation de tartre à une concentration de 4 ppm, en agissant sur la germination et sur le processus de croissance. L'efficacité de trois inhibiteurs verts d'entartrage, « PMA, PA et CMI », a été montrée à l'aide d'une méthode électrochimique couplée à la microscopie optique [87]. Ils ont constaté que la présence ces inhibiteurs change la morphologie des cristaux CaCO_3 .

L'efficacité de l'acide ethylenediamine tetramethylenephosphonique (EDTMP) et du phosphono-*N*-methylene phosphonique dérivé du polycaproamide (PMPP), en tant qu'inhibiteurs d'entartrage, a été montrée par Drela *et al.* [88] à l'aide d'une nouvelle méthode, basée sur la mesure de la conductivité de la solution à étudier pour déterminer son niveau de sursaturation. Les concentrations seuils d'inhibiteurs EDTMP et PMPP sont respectivement de l'ordre de 2,2 mg/L et de 1,4 mg/L dans les conditions expérimentales considérées.

Les extraits de plantes sont considérés comme une source extrêmement riche en composés chimiques synthétisés naturellement, qui peuvent être extraits par des procédures simples et à faibles coûts. Actuellement, l'utilisation d'extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion est une thématique de recherche en fort développement comme en témoigne le nombre annuel croissant de publications dans les revues internationales sur ce sujet (voir figure I.12). Par contre, les études sur l'utilisation des extraits végétaux comme des inhibiteurs d'entartrage sont encore très rares. Les extraits de plante contiennent, en effet, de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins, etc.), écologiques, aisément disponibles, renouvelables et pouvant offrir des propriétés inhibitrices de l'entartrage.

Abdel-Gaber *et al.*[89,90] ont étudié l'effet des extraits aqueux de *Olea europaea* et *Ficus carica. L* sur l'entartrage. Leur efficacité inhibitrice est 83 et 85% respectivement.

L'extrait aqueux de Gambier (*Uncaria gambier Roxb*) a été utilisé pour empêcher la précipitation homogène de carbonate de calcium [91]. Il a été montré que son efficacité inhibitrice est de 70 à 80%.

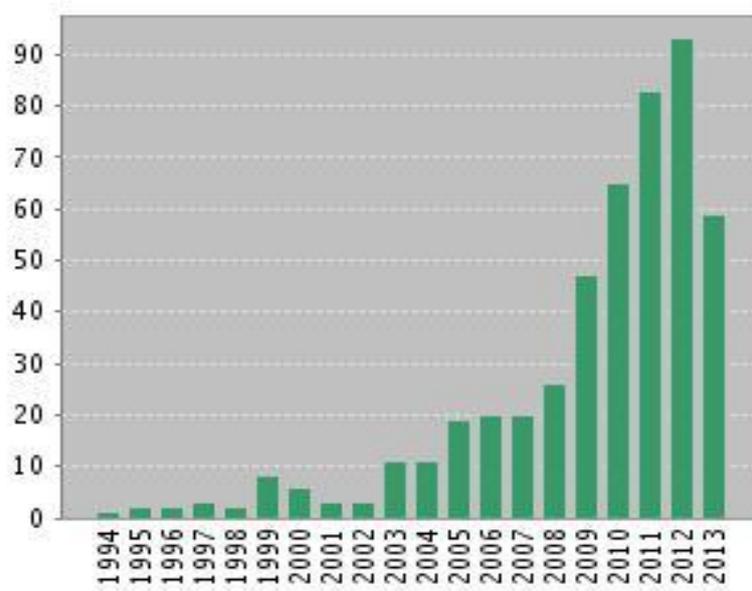


Figure I. 12 : Courbe montrant l'évolution du nombre de publication par an (d'après Web of science avec mots clé : *extract corrosion inhibition*).

I.5. Conclusion

L'entartrage est un phénomène assez long à se manifester dans les installations où circulent les eaux naturelles. Sa mise en œuvre pour des études en laboratoire fait appel à des techniques permettant d'apprécier le pouvoir entartrant d'une eau dans un délai aussi court que possible. Le grand intérêt pour ce sujet pluridisciplinaire s'explique par la complexité du système lui-même mais également par de nombreux paramètres qui l'influencent. Au delà de l'intérêt scientifique qu'il présente, l'entartrage a d'indéniables conséquences d'ordre pratique.

Les tartrifuges constituent un moyen de lutte contre le phénomène d'entartrage. L'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement antitartre ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu d'entartrage. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude. En particulier, les inhibiteurs verts, présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement utilisés, notamment en raison de leur faible

toxicité vis-à-vis de l'environnement. Dans le cadre de ce travail, l'idée originale que nous développerons est la mise au point d'un nouvel inhibiteur d'entartrage à base d'un extrait végétal.

Références bibliographiques

- [1] M. Rola, *Contribution à l'étude des mécanismes de l'entartrage : recherche des conditions d'une germination homogène par ensemencement*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France 1994.
- [2] H. Roques, *Contribution à l'étude statistique et dynamique des systèmes $CO_2-H_2O-CaCO_3$* , Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France 1964.
- [3] L. Dedieu, C. Hort, A. Martin-Dominguez, M. Rola, H. Roques, *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 1^{ère} Partie : Généralités et méthodes d'étude LCGE*, Tribune de l'eau 48 (571) (1994) 3-19.
- [4] P.E. Hillner, S. Manne, A.J. Gratz, P.K. Hansma, *AFM images of dissolution and growth on a calcite crystal*, Ultramicroscopy 42-44 (1992) 1387-1393.
- [5] C. Hort, *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage : influence des solides en contact avec le liquide sur la cinétique de précipitation*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France 1994.
- [6] C. Amrhein, M. F. Zahow, D. L. Suarez, *Calcite supersaturation in soil suspensions*, Soil Science 156 (1993) 163-170.
- [7] S. Ghizellaoui, M. Euvrard, J. Lédion, A. Chibani, *Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes*, Desalination 206 (2007) 185-197.
- [8] O. Devos, C. Gabrielli, M. Tlili, B. Tribollet, *Nucleation-Growth of scale electrodeposition*, Journal of the Electrochemical Society 150 (7) (2003) 494-501.
- [9] O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, *Nucleation-growth processes of scale crystallisation under electrochemical reaction investigated by in situ microscopy*, Electrochemical and Solid-State Letters 4 (10) (2001) C73-C76.
- [10] H. Cachet, O. Devos, G. Folcher, C. Gabrielli, H. Perrot, B. Tribollet, *In situ investigation of crystallization processes by coupling of electrochemical and optical measurements*, Electrochemical and Solid-State Letters 4 (2001) 23-25.
- [11] H. Elfil, H. Roques, *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales. Partie II : Etude de l'influence des compagnons de cristallisation*, Journal de la Société Chimique de Tunisie 4 (2001) N°9.
- [12] H. Wei, Q. Shen, Y. Zhao, D. J. Wang, D. F. Xu, *Influence of ployvinylpyrrolidone on the precipitation of calcium carbonate and on the transformation of vaterite to calcite*, Journal of Crystal Growth 250 (2003) 516-524.

- [13] H. Elfil, A. M. Dominguez, Roques H, *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage ; 9eme partie: Etude des conditions des germinations à 30°C de température*, Tribune de l'eau N°59414 (1998).
- [14] L. Beaunier, C. Gabrielli, G. Poindessous, G. Maurin, R. Rosset, *Investigation of electrochemical calcareous scaling Nuclei counting and morphology*, Journal of Electroanalytical Chemistry 501 (2001) 41-53.
- [15] G. Poindessous, *Etude de la germination-croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique-influence de la teneur en oxygène et du transport de matière*, Thèse de doctorat, Université de Paris VI, France 1998.
- [16] M. M. Tlili, *Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage*, Thèse de doctorat, Université de Sfax, Tunisie 2002.
- [17] M. Ben Amor, D. Zgolli, M. M. Tlili, A. S. Monzola, *Influence of water hardness, substrate and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation*, Desalination 166 (2004) 79-84.
- [18] H. Roques, *Fondement théorique du traitement chimique des eaux*, Vol I, Techniques et Documentations- Lavoisier, Paris 1990.
- [19] J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth Heinemann, 4th Edition, 2002.
- [20] Y. Zhu, *Etude expérimentale de la cristallisation du bicarbonate de sodium*, Thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles, Belgique 2004.
- [21] H. Elfil, H. Roques, *Rôle de la microbalance à quartz dans l'étude de la germination du carbonate de calcium*, Entropie 231, Vol. 37 (2001) 28-37.
- [22] H. J. M. Kramer, P. J. Janens, *Tools for design and control of industrial crystallization, 15th international symposium on industrial crystallization*, Sorrendo 2002.
- [23] R. Boistelle, J. P. Astier, *Crystallization mechanisms in solution*, Journal of Crystal Growth 90 (1988) 14-30.
- [24] A. A. Chernov, *Crystal growth science between the centuries*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 12 (2001) 437-449.
- [25] J. A. Dirksen, T. A. Ring, *Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology*, Chemical Engineering Science 46 (10) (1991) 2389-2427.
- [26] J. A. Dirksen, T. A. Ring, *Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology*, Chemical Engineering Science 46 (10) (1991) 2389-2427.
- [27] H. E. Buckley, *Crystal Growth*, John Wiley & Sons, New York 1951.
- [28] K. Sangwal, *Growth kinetics and surface morphology of crystals grown from solutions: recent observations and their interpretations*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 36 (1998) 163-248.

- [29] K. Byrappa, T. Ohachi, *Crystal growth technology*, William Andrew Inc., Norwich, New York 2003
- [30] D. Kashchiev, *Two-dimensional nucleation in crystal growth: thermodynamically consistent description of the nucleation work*, Journal of Crystal Growth 267 (2004) 685-702.
- [31] O. Söhnel, J. Garside, *Precipitation : basic principles and industrial applications*, Butterworth – Heinemann ; 1992.
- [32] A. Mersmann, *Crystallization technology handbook*, Marcel Dekker Inc., New York 1994.
- [33] A. Mersmann, *Crystallization technology handbook*, 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York 2001.
- [34] A. S. Myerson, R. Ginde, *Handbook of industrial crystallization* (Edited by Myerson A.S.) - Crystals, Crystal Growth and Nucleation, Butterworth-Heinemann, Oxford 2002.
- [35] F. Rosenberger, *Inorganic and protein crystal growth-Similarities and differences*, Journal of Crystal Growth 76 (1986) 618-636.
- [36] A. Mersmann, *Crystallization technology handbook*, Marcel Dekker. Inc., New York 1994.
- [37] S. Veessler, F. Puel, G. Fevotte, *Procédés et contrôle de cristallisation pour l'obtention d'une forme déterminée*, Colloque Polymorphisme et Morphologie, Lyon 2002.
- [38] F. Krauss, W. Schriever, *Die hydrate des calciumcarbonats*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 188 (1930) 259-273.
- [39] A. Mucci, *The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperature, and one atmosphere total pressure*, American Journal of Science 283 (1983) 780-799.
- [40] H. Elfil, *Contribution à l'étude des eaux géothermales de sud Tunisien, étude des mécanismes et de la prévention de phénomène d'entartrage*, Thèse de doctorat, I.N.S.A. Toulouse, France 1999.
- [41] F. Berné, J. Cordonnier, *Traitement des eaux*, Edition Technip, Paris 1991.
- [42] L. Legrand, G. Poirier, P. Leroy, *Les équilibres carboniques et l'équilibre calco-carbonique dans les eaux naturelles*, Eyrolles, Paris 1981.
- [43] P. Leroy, W. Lin, J. Ledion, A. Khalil, *Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux à l'aide d'essai d'électrodéposition – Etude comparative de plusieurs méthodes*, Journal of Water Supply Research and Technology 42 (1993) 23-29.
- [44] J. Ladel, *Mise en évidence d'inhibiteurs naturels d'entartrage dans les eaux naturelles d'origine superficielle*, Thèse de doctorat, Université René – Descartes Paris V, France 1996.
- [45] J. Ledion, P. Leroy, J. P. Labbe, *Détermination du caractère incrustant d'une eau par essai d'entartrage accéléré*, TSM- L'eau 80 (7-8) (1985) 323-328.

- [46] W. Lin, C. Colin, R. Rosset, *Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage*, TSM- L'eau 12 (1990) 613-620.
- [47] A. Khalil, P. Sassit, C. Colin, C. Meignen, C. Garnier, C. Gabrielli, M. Keddam, R. Rosset, *Water scaling tendency characterization by coupling constant potential chronoamperometry with quartz crystal microbalance*. Comptes rendus de l'Académie des Sciences 314 (1992) 145-149.
- [48] M. Ferreux, F. Remy, A. Vidonne, *Les effets d'un appareil magnétique anti-tartre sur les eaux incrustantes. Caractérisation et quantification par un test de concentration au rotavapor*, TSM-l'eau, 4 (1991) 201-203.
- [49] N. Couffin, L. Dedieu, A. Martin-Dominguez, H. Roques H, *Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. III: Evaluation du risque d'entartrage par la méthode du pH critique*, Tribune de l'eau 44 (1995) 3-12.
- [50] J. Ledion, B. François, J. Vienne, *Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par Précipitation Contrôlée Rapide*, Journal Européen d'Hydrologie A 28 (1997) 15-35.
- [51] J. Ledion, P. Leroy, *Nouvelles méthodes d'évaluation des procédés anti-tartre physique*, Tribune de l'eau 47 (1994) 43-49.
- [52] M. Zidoune, *Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, France 1996.
- [53] R. Rosset, M. Zidoune, C. Gabrielli, M. Keddam, G. Maurin, H. Perrot, *Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique au moyen d'une sonde thermique*, Comptes rendus de l'Académie des Sciences 322 (1996) 335-341.
- [54] S. Ghizellaoui, J. Lédion, A. Chibani, *Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré*, Desalination 166 (2004) 315-327.
- [55] A. Khalil, *Méthodologie d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des produits antitartre*, Thèse de doctorat, Université de Paris VI, France 1994.
- [56] C. Garcia, *Etude de l'action d'un additif phosphoné sur l'entartrage et sur la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamiques d'une cellule à canal*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, France 2000.
- [57] A. Leduigon, *Contribution à des mécanismes d'entartrage. Application aux appareils antitartre électriques*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, France 1982.
- [58] K. Walha, *Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales de sud Tunisien*, Thèse de doctorat, Université de Sfax, Tunisie 1999.
- [59] C. Barchiche, C. Deslouis, O. Gil, P. Refait, B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature*, Electrochimica Acta 49 (2004) 2833-2839.

- [60] S. Touzain, *Etude de structure des dépôts calcomagnésiens formés en présence d'écoulement. Application à la protection cathodique en milieu marin*, Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, France 1996.
- [61] S. Patel, M. A. Finan, *New antifoulants for deposit control in MSF and MED plants*, *Desalination* 124 (1999) 63-74.
- [62] M. M. Tlili, H. Elfil, M. Ben Amor, *L'inhibition chimique de l'entartrage : Détermination de la concentration efficace d'inhibiteurs par les techniques LCGE et CEG*, *Cahier de l'Association Scientifique Européenne pour l'eau et la santé* 6 (2001) 29 - 39.
- [63] C. Gabrielli, M. Keddou, H. Perrot, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, *Characterization of the efficiency of antiscaling treatments of water –Part I: Chemical processes*, *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 1125-1132.
- [64] N. Srisuwan, *Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébacate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France 2008.
- [65] : R. Rosset, S. Douville, M. Ben Amor et K. Walha, *L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud - tunisien. Etude sur site*, *Revue des Sciences de l'Eau* 12 (4) (1999) 753- 764.
- [66] : P. Cailleau, C. Jacquin, D. Dragone, A. Girom, H. Roques, L. Humbert , *Influence des ions étrangers et la matière organique sur la cristallisation de carbonate de calcium*, *Revue de l'Institut Français du Pétrole* (1979) 83-112.
- [67] R. Ketrane, *Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition : effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien*, Thèse de doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie 2010.
- [68] A. M. Hartley, W. A. House, M. E. Callow, B. S. C. Leadbeater, *Coprecipitation of phosphate with calcite in the presence of photosynthesizing green alga*, *Water Research* 31(9) (1997) 2261-2268.
- [69] R. Rosset, P. Sok, G. Poindessous, M. Ben Amor, K. Walha, *Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du Sud tunisien par impédancemétrie*, *Journal of Electrochimie et photochimie, Série II* (1998)751-759.
- [70] M.M. Tlili, A.S. Manzola, M. Ben Amor, *Optimization of the preliminary treatment in a desalination plant by reverse osmosis*, *Desalination* 156 (2003) 69-78.
- [71] C. Wang, S. P. Li, T. D. Li, *Calcium carbonate inhibition by a phosphonate terminated poly(maleic-co-sulfonate) polymeric inhibitor*, *Desalination* 249 (2009) 1-4.
- [72] B. A. Miksci, M. A. Kharshan, A. Y. Furman, *Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewable raw materials*, *European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Italy 2005.
- [73] A.Szczes, E. Chibowski, L. Holysz, *Influence of ionic surfactants on the properties of freshly precipitated calcium carbonate*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 297 (2007)14–18.

- [74] A. Szczes, *Influence of SDS on particle size and adhesion of precipitating calcium carbonate*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 320 (2008) 98-103.
- [75] M. Gloede, T. Melin, *Potentials and limitations of molecular modelling approaches for scaling and scale inhibiting mechanisms*, Desalination 199 (2006) 26-28.
- [76] A. Morizot, A. Neville, *A study of inhibitor film formation using an electrochemical technique*, Corrosion 2000, Paper N° 108.
- [77] A. Morizot, A. Neville, T. Hodgkiess, *Studies of the deposition of CaCO₃ on a stainless steel surface by a novel electrochemical technique*, Journal of Crystal Growth 198/199 (1999) 738-743.
- [78] A. Jada, R. Ait Akbour, C. Jacquemet, J.M. Suau, O. Guerret, *Effect of sodium polyacrylate molecular weight on the crystallogenesi s of calcium carbonate*, Journal of Crystal Growth 306 (2007) 373-382.
- [79] D. Darling, R. Rakshpal, *Green chemistry applied to corrosion and scale inhibitors*, Materials performance 37 (1998) 42-45.
- [80] E. Mavredaki, A. Stathoulopoulou, E. Neofotistou, K. D. Demadis, *Environmentally benign chemical additives in the treatment and chemical cleaning of process water systems: Implications for green chemical technology*, Desalination 210 (2007) 257-265.
- [81] L. Zhenfa, W. Yanji, G. Yuhua, Z. Lihui, *Synergistic scale inhibition of polyaspartic acid composite with magnetic field*, Frontiers of Chemical Engineering in China 1(3) (2007) 261-265.
- [82] H. Tong, M. Wentao, L. Wang, P. Wan, J. Hu, L. Cao, *Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate via an l-aspartic acid inducing process*, Biomaterials 25 (2004) 3923-3929.
- [83] G. R. Compton, C. A. Brown, *The inhibition of calcite dissolution/precipitation: 1, 2-Dicarboxylic acids*, Journal of Colloid and interface Science 170 (1995) 586-590.
- [84] M. Ukrainczyk, J. Stelling, M. Vučak, T. Neumann, *Influence of etidronic acid and tartaric acid on the growth of different calcite morphologies*, Journal of Crystal Growth 369 (2013) 21-31.
- [85] C. E. Inches, K. S. Sorbie, C. Christophe, L. Papirer, *Thermal stability of selected green scale inhibitors*, The 18th International Oil Field Chemical Symposium, Norway 2007.
- [86] A. Martinod, M. Euvrad, A. Foissy, A. Neville, *Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors*, Desalination 220 (2008) 345-352.
- [87] A. Martinod, A. Neville, M. Euvrad, K. Sorbie, *Electrodeposition of a calcareous layer: Effects of green inhibitors*, Chemical Engineering Science 64 (2009) 2413- 2421
- [88] I. Drela, P. Falewicz, S. Kuczkowska, *New rapid test for evaluation of scale inhibitors*, Water Research 32 (10) (1998) 3188-3191.

[89] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek, *A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution*, Desalination 278 (2011) 337-342.

[90] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek, *Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO₃ calcareous deposits*, Desalination 230 (2008) 314-328.

[91] Suharso, Buhani, S. Bahri, T. Endaryanto, *Gambier extracts as an inhibitor of calcium carbonate (CaCO₃) scale formation*, Desalination 265 (2011) 102–106.

Chapitre II:
Techniques et conditions
expérimentales

Chapitre II

Techniques et conditions expérimentales

II.1. Techniques électrochimiques	44
II.1.1. Techniques et méthodes stationnaires.....	44
II.1.1.1. Courbe courant-tension	44
III.1.1.2. Méthode à convection forcée : méthode hydrodynamique	44
II.1.1.3. Chronoampérométrie.....	45
II.1.2. Techniques donnant des résultats transitoires.....	46
III.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	46
III.1.2.2. Impédance électrohydrodynamique (EHD)	51
II.1.3. Appareillages et conditions opératoires	55
II.1.3.1. Le matériau.....	55
II.1.3.2. Milieu d'étude	56
II.1.3.3. Formulation inhibitrice :.....	56
II.1.3.4. Cellule électrochimique à trois électrodes.....	56
II.1.3.5. Montage expérimental pour les mesures électrochimiques.....	57
II.1.3.6. Montage expérimental pour les mesures d'impédance électrohydrodynamique	57
II.2. Techniques d'analyse de surface	58
II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	58
II.2.2. Diffraction des RX.....	59
II.3. Procédés d'extraction et d'évaporation.....	59
II.4. Les techniques de purification et d'identification structurale de d'inhibiteur vert	60
II.4.1. Chromatographie en phase liquide à haute performance HPLC.....	60
II.4.2. Spectrométrie de masse.....	62
II.4.3. Spectrométrie Infrarouge (IR).....	63
II.4.4. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	63
II.4.4.1. RMN monodimensionnelle (RMN – 1D).....	64

II.4.4.2. RMN bidimensionnelles (RMN – 2D)	65
Références bibliographiques	65

Ce chapitre expose les méthodes d'études électrochimiques d'élaboration des dépôts de tartre sous une polarisation cathodique ainsi que les techniques classiques de bioanalyse pour la caractérisation structurale de l'inhibiteur. Un descriptif du principe de fonctionnement des différents appareils est rappelé.

II.1. Techniques électrochimiques

II.1.1. Techniques et méthodes stationnaires

Les techniques électrochimiques stationnaires [1] sont utilisées pour déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de réaction globale du processus. La mise en œuvre d'essais d'entartrage accéléré comporte, dans un premier temps, le tracé de la courbe de polarisation cathodique ; celui-ci permet de déterminer le potentiel à imposer au cours de l'essai d'entartrage accéléré et, dans un deuxième temps, de tracer les courbes chronoampérométriques au potentiel déterminé.

II.1.1.1. Courbe courant-tension

L'enregistrement d'une courbe de polarisation consiste à balayer linéairement dans une gamme de potentiels et à mesurer l'intensité du courant obtenu. La courbe enregistrée est appelée un voltamogramme. Son analyse renseigne sur les processus qui se déroulent dans le milieu. L'évolution de la densité de courant renseigne sur les différents phénomènes rencontrés. Par exemples, la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu réactionnel, ou l'oxydation du métal utilisé en fonction d'un paramètre qui est généralement la vitesse de balayage permet de déterminer les vitesses des processus réactionnels que l'on cherche à étudier [2]. La variation de l'écoulement de l'électrolyte à l'interface peut modifier les réactions anodique et/ou cathodique. Ces réactions sont aussi influencées par la vitesse de balayage mais également par la concentration en espèces électroactives et la température.

Cette méthode permet de tirer des conclusions sur la réversibilité ou non des réactions mises en jeu et sur leur cinétique. Dans le cas de la déposition du carbonate de calcium, il est nécessaire de déterminer avec exactitude en voltampérométrie, le potentiel adéquat de la réduction de l'oxygène dissous, élément moteur de la formation du $CaCO_3$ par voie électrochimique.

III.1.1.2. Méthode à convection forcée : méthode hydrodynamique

La méthode hydrodynamique est caractérisée par une convection forcée et contrôlée de la solution grâce à l'utilisation d'une électrode à disque tournant (EDT). L'intérêt étant d'atteindre rapidement un régime de diffusion stationnaire. La résolution mathématique inhérente à cette

méthode est plus cohérente du fait de la prise en compte dans les équations des phénomènes d'hydrodynamique. Cependant la géométrie de l'électrode utilisée est très importante et peut être adaptée pour simplifier le traitement mathématique.

➤ *Electrode à disque tournant*

L'électrode à disque tournant est utilisée du fait de sa commodité et de la résolution mathématique rigoureuse de l'écoulement qui lui est associée. La rotation du disque plan entraîne le fluide présent au voisinage de la surface de l'électrode et permet un renouvellement constant de la solution. De plus, le courant limite de diffusion I_L peut être contrôlée et est directement proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ($\Omega^{1/2}$) selon la relation de Levich :

$$I_L = 0,62.n.F.S.D^{2/3}\nu^{-1/6}.\Omega^{1/2}.C^\infty = K.\Omega^{1/2} \quad (\text{Equation II.1})$$

Où: n : le nombre d'électrons mis en jeu,

F : la constante de Faraday (C. mol⁻¹),

C_∞ : la concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive (mole. cm⁻³),

D : le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm². s⁻¹),

ν : la viscosité cinématique de la solution (cm².s⁻¹),

Ω : la vitesse de rotation du disque tournant (rad. s⁻¹).

Les vitesses de rotation typiquement utilisées de l'électrode sont comprises entre 100 et 1500 tr/min. La courbe $I_L = f(\Omega^{1/2})$ est alors une droite passant par l'origine. Toutefois un écart de la droite expérimentale par rapport à la droite théorique de Levich peut exister et suggère généralement la présence d'une cinétique mixte de diffusion et de transfert d'électrons. Dans ces conditions, le courant est la résultante de deux composantes liées au transport de matière et au transfert électronique.

II.1.1.3. Chronoampérométrie

Cette méthode électrochimique a été détaillée dans le chapitre I. Les courbes courant-potentiel et chronoampérométriques ont été enregistrées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Biologic®) qui permet d'imposer une polarisation entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

II.1.2. Techniques donnant des résultats transitoires

III.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de distinguer les divers processus (réaction de transfert de charge, adsorption, transport de masse....) d'une réaction globale lorsqu'ils ont des constantes de temps suffisamment différentes.

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de la courbe courant-potentiel. Dans ce qui suit, nous considérerons le cas d'une régulation en potentiel (mode potentiostatique).

L'électrode de travail est polarisée en un point $M (I_0, E_0)$ de la courbe stationnaire $I(E)$. Le potentiel est ensuite modulé autour de sa valeur stationnaire. Si l'amplitude de la perturbation est suffisamment petite, le système électrochimique non linéaire peut être considéré comme linéaire autour du point de polarisation. La réponse en courant est alors proportionnelle à la perturbation en potentiel (Figure II.1).

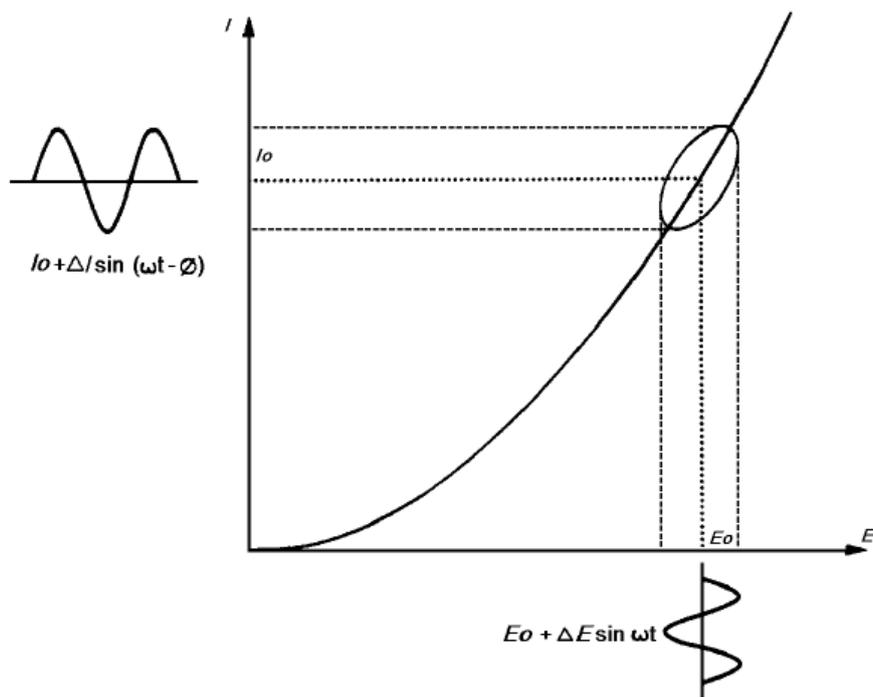


Figure II.1: Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [3].

En mode potentiostatique, un signal d'excitation de type sinusoïdal ΔE (Equation II.2) donnera une réponse en courant ΔI de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel (Equation II.3) [4] :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{Equation II.2})$$

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{Equation II.3})$$

Avec :

$\omega = 2\pi f$: fréquence angulaire où f est la fréquence en Hz.

L'impédance électrochimique, $Z(\omega)$, se calcule pour chaque fréquence suivant le rapport tension/courant :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} (\cos\varphi + j \sin\varphi) = |Z| \exp j\varphi \quad (\text{Equation II.4})$$

$Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Z(\omega) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z \quad (\text{Equation II.5})$$

Avec :

$\text{Re } (Z)$: la partie réelle de l'impédance,

$\text{Im } (Z)$: la partie imaginaire de l'impédance,

$|Z|$: le module de l'impédance,

φ : l'angle de déphasage,

La représentation de Nyquist qui consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance, $-\text{Im}(Z)$, en fonction de la partie réelle de l'impédance $\text{Re}(Z)$ pour les différentes fréquences. La représentation de Bode qui comprend deux graphiques où sont portés le module, $|Z|$, et la phase, φ , de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique dit équivalent, simulant le comportement de l'interface électrochimique. Chacun des composants utilisés, mis en série ou en parallèle, est associé à un phénomène particulier, dont les principaux sont le transfert de charges et le transport de matière.

A l'interface métal-électrolyte, il existe deux origines du courant :

- Le courant faradique I_F , lié au transfert d'électrons à travers l'interface (réaction électrochimique).
- Le courant capacitif, I_c , issu de la charge de la double couche électrique et illustrant une modification de la répartition des charges électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du côté de l'électrode et excès ou défaut de charges ioniques du côté de l'électrolyte).

Au courant I_F correspond une impédance faradique Z_F et au courant I_c correspond une impédance Z_c définie ainsi comme suit :

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C_d} \quad (\text{Equation II.6})$$

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_F} + j\omega C_d} \quad (\text{Equation II.7})$$

En terme d'impédance, la double couche électrique est représentée par une capacité C_d qui est de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les électrodes métalliques en solution aqueuse. Le caractère non idéal de cette capacité traduit généralement le caractère hétérogène de la surface de l'électrode. L'impédance de la capacité non idéale, représenté par un CPE (*Constant Phase Element*), est donnée par la relation (Equation II.8) pour laquelle $0,5 < \alpha < 1$ traduit l'hétérogénéité de la surface.

$$Z_Q = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (\text{Equation II.8})$$

- **Transfert de charge**

Lorsque la cinétique électrochimique est entièrement gouvernée par des réactions de transfert de charge à travers l'interface métal/solution, le comportement électrochimique à l'interface peut être généralement simulé par un simple circuit équivalent dit de Randles [5] (Figure II.2). Ce circuit comprend une capacité C_d appelée capacité de double couche et une résistance R_t appelée résistance au transfert de charge. La résistance R_s caractérise le comportement résistif de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

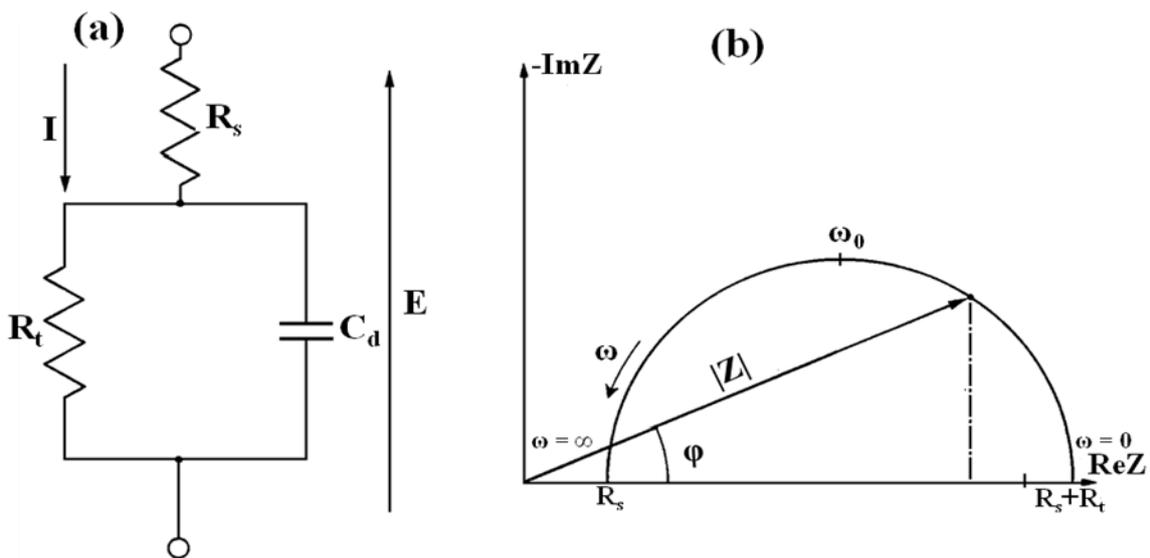


Figure II.2 : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique. (a). Circuit équivalent de Randles. (b). Diagramme de Nyquist associé [5].

D'autres facteurs (transport de matière, inhibition, formation de films, etc.) peuvent apporter une contribution à la polarisation de l'électrode. L'impédance comprendra alors des termes supplémentaires exprimant la contribution de ces processus électrochimiques. Ces phénomènes se manifesteront sur le tracé des diagrammes d'impédance, comme par exemple, des hétérogénéités de surface, diffusion dans une couche finie.

- **Hétérogénéités de surface**

Dans certains cas, la modélisation par un circuit électrique équivalent de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [6]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati [7].

- **Diffusion dans une couche d'épaisseur finie**

L'intervention des phénomènes de transport vers l'interface des espèces électroactifs est traduite par une impédance de diffusion notée Z_D . En supposant le gradient de concentration constant à l'intérieur de la couche de diffusion (hypothèse de Nernst) [7], l'expression de Z_D est donnée par la relation suivante :

$$Z_D = R_D \frac{th\sqrt{j\omega\tau_D}}{\sqrt{j\omega\tau_D}} \quad \text{où} \quad \tau_D = \frac{\delta_D^2}{D} \quad (\text{Equation II.9})$$

τ_D est la constante de temps de diffusion, δ_D , est l'épaisseur de la couche de diffusion, R_D , est la résistance de diffusion. Dans le plan de Nyquist, cette impédance de diffusion est caractérisée par la présence vers les hautes fréquences d'une droite orientée suivant un angle de 45° par rapport à l'axe des réels (Figure II.3). Dans ce cas, l'impédance faradique, Z_F englobe une impédance de diffusion, Z_D , représentée en série avec la résistance pure de transfert de charge R_t , et en parallèle avec la capacité de la double couche, C_d .

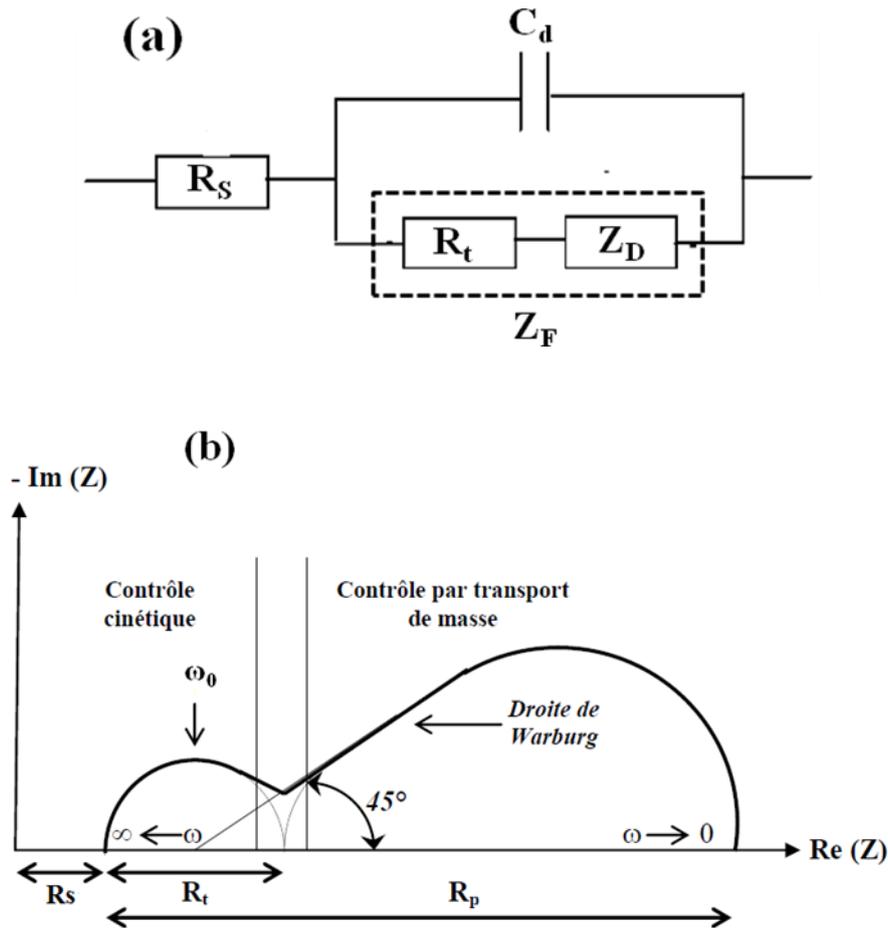


Figure II.3 : Impédance du circuit équivalent de Randles : cas d'une couche de diffusion d'épaisseur finie. (a). Circuit équivalent de Randles. (b). Diagramme de Nyquist associé [8].

- **Electrode recouverte d'une couche poreuse inerte**

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse et inerte, l'interface est localisée à la fin du pore. Dans ce cas, la diffusion à travers la couche poreuse peut être le processus limitant, l'impédance interfaciale est la combinaison en parallèle de l'impédance faradique et de la capacité double couche C_d . L'impédance peut être modélisée par le circuit représenté dans la Figure II.4 [9].

L'impédance Z_D est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques [10]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche [11]. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

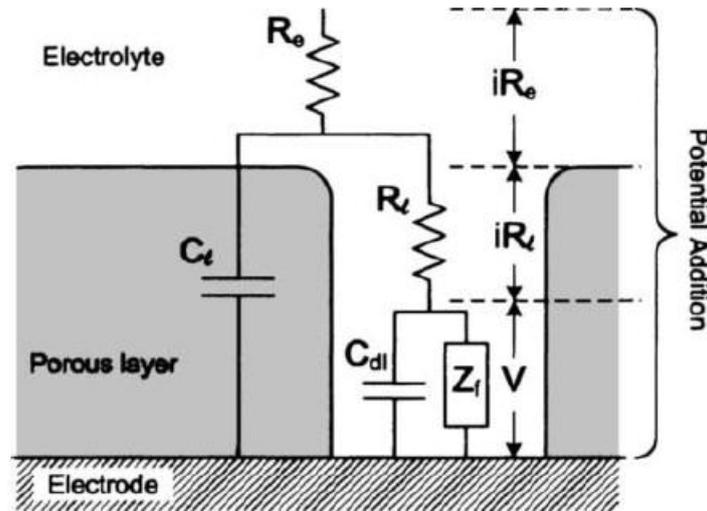


Figure II.4 : Circuit électrique équivalent pour l'impédance d'une électrode recouverte d'une couche poreuse [9]. R_e : résistance d'électrolyte, R_i : résistance dans les pores, C_t : capacité du film, C_{dl} : capacité double couche, Z_f : impédance faradique.

Dans l'ensemble de l'étude, les mesures d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique autour du point de polarisation -1 V/ECS, potentiel de réduction de l'oxygène dissous, avec une perturbation sinusoïdale. L'amplitude de perturbation a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (contrôle des signaux sur l'oscilloscope) et égale à +/- 30 mV. Les fréquences balayées lors des mesures d'impédance sont comprises entre 25 kHz et 100 mHz avec 10 points par décade.

III.1.2.2. Impédance électrohydrodynamique (EHD)

L'impédance électrohydrodynamique réalisée à potentiel constant permet de décrire et séparer les différentes étapes du mécanisme diffusionnel. L'EHD repose sur l'analyse de la réponse en fréquence d'un système électrochimique à la modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation d'une électrode à disque tournante [12,13]. La vitesse instantanée peut alors s'exprimer comme suit:

$$\Omega(t) = \Omega + \Delta\Omega \cdot \cos\omega t \quad (\text{Equation II.10})$$

où $\omega/2\pi$ est la fréquence et $\Delta\Omega$ l'amplitude de la perturbation.

La concentration de l'oxygène est modulée et induit à son tour une modulation du flux de matière et donc une modulation du courant de réduction de l'oxygène dissous.

la réponse en courant est :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \cdot \cos(\omega t + \varphi) \quad (\text{Equation II.11})$$

où φ est le déphasage.

On définit alors une impédance électrohydrodynamique EHD comme étant le rapport du courant complexe et de la composante complexe de la vitesse de rotation, soit:

$$Z_{EHD} = \frac{\Delta I}{\Delta \Omega} = A \exp(j\varphi) \quad (\text{Equation II.12})$$

où A est l'amplitude.

Les impédances EHD sont représentées dans le plan de bode ($\log p$, $\log (A/A_0)$ et ($\log p$, phase) où : p est la fréquence réduite ω/Ω .

A/A_0 : est l'amplitude réduite de l'impédance.

A_0 : module de Z_{EHD} à $\omega = 0$.

La Figure II.5 donne les diagrammes obtenus pour le couple ferricyanure-ferrocyanure de potassium sur une électrode de platine. Pour une électrode de platine nue, après la réduction de l'amplitude (A/A_0) et de la fréquence, la phase et de la fréquence, on obtient un seul diagramme pour les basses et les hautes fréquences. Ce résultat montre que l'électrode est uniformément accessible du point de vue de la diffusion.

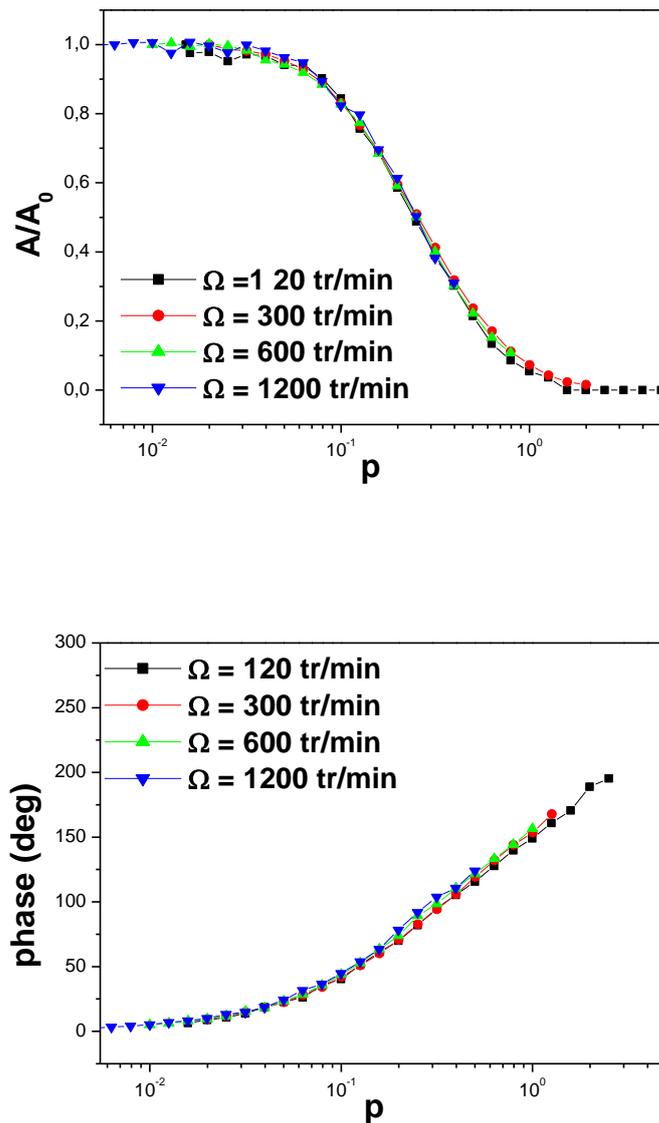


Figure II.5 : Diagramme de Bode pour le couple ferricyanure-ferrocyanure de potassium $10^{-2} M$ (KCl $1 M$, $20^\circ C$) à différentes vitesses d'agitation (120, 300, 600 et 1200 tr/min) sur électrode de platine.

➤ **Critère de couche poreuse**

Dans le cas d'une couche poreuse sur la surface de l'électrode, l'expression du gradient de concentration pariétal est complexe et dépend du temps de diffusion dans la couche δ_f^2/D_f et de la vitesse de diffusion D_f/δ_f où δ_f est l'épaisseur du film et D_f le coefficient de l'espèce dans la couche (Figure II.6).

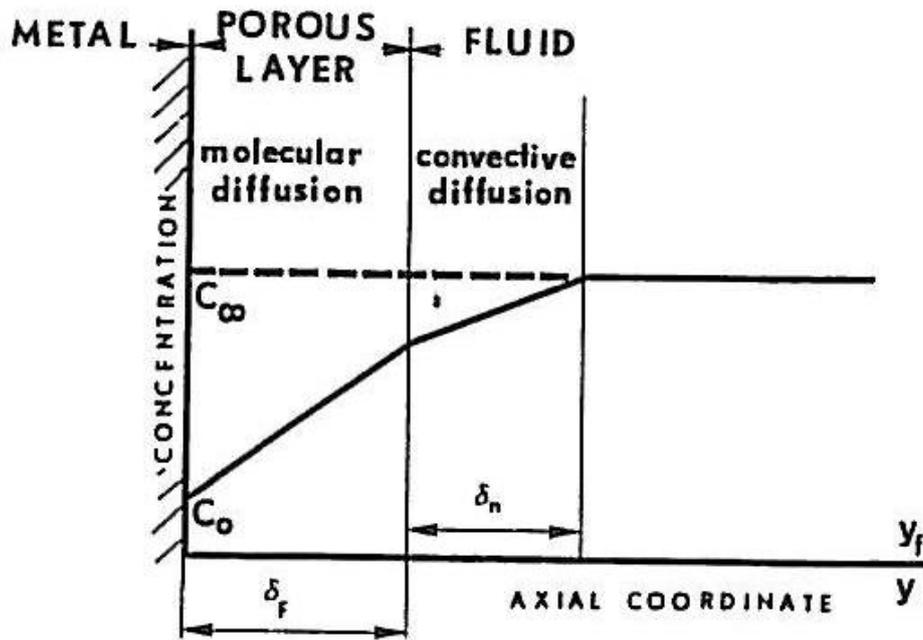


Figure II.6 : Concentration des espèces à l'électrode en présence d'une couche poreuse.

δ_f : épaisseur du film et δ_n : épaisseur de la couche de diffusion [14].

Les diagrammes obtenus pour un tel comportement montrent un déplacement des amplitudes réduites vers les fréquences p inférieures. Ce déplacement est d'autant plus important que la vitesse de rotation de l'électrode est élevée et/ ou que la couche est épaisse. De même, les phases sont déplacées vers la gauche des diagrammes et à hautes fréquences, elles prennent des valeurs supérieures à 180° (Figure II.7).

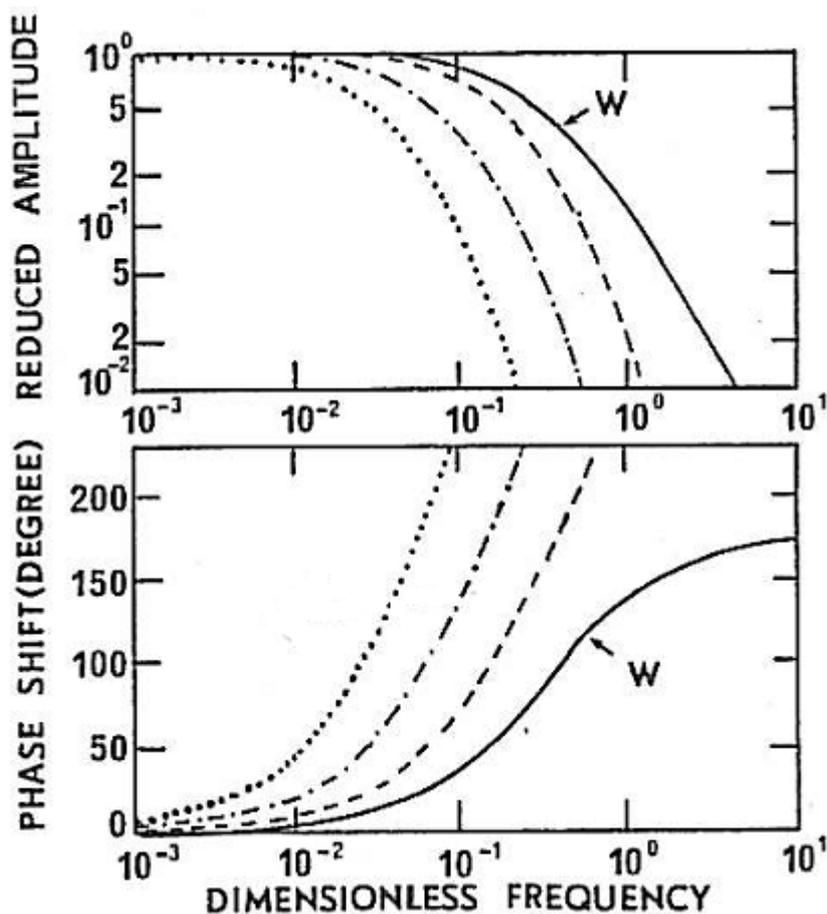


Figure II.7 : Caractère d'une couche poreuse à l'interface électrochimique.

--- 10,47 rd.s^{-1} , - - - 65,4 rd.s^{-1} , 262 rd.s^{-1} ,

$D_f/\delta_f = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$, $\delta_f^2/D_f = 1 \text{ s}$, $Sc = 10^3$, W: Z_{EHD} d'une électrode nue [14].

II.1.3. Appareillages et conditions opératoires

II.1.3.1. Le matériau

L'acier au carbone étudié est très utilisé pour le tubing et les crépines des forages d'eau. Les éprouvettes utilisées ont été découpées à partir d'une crépine réelle. La composition en éléments majeurs de cet acier est consignée dans le tableau II-1.

Elément	C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
% Massique	0,28	0,29	1,25	0,01	0,16	0,07	<0,03	0,12	0,04

Tableau II.1 : Composition en éléments majeurs de l'acier utilisé.

L'électrode de travail est constituée d'un échantillon d'acier enrobé dans une résine inerte chimiquement afin de délimiter l'aire d'étude. Cette dernière d'aire $0,196 \text{ cm}^2$, est montée directement sur l'axe de l'électrode tournante, à l'aide d'un filetage à son extrémité. Pour obtenir à chaque essai des surfaces actives, l'éprouvette ainsi formée, est polie sous eau aux

papiers abrasifs de carbure de silicium de grade croissant : 800, 1200 et 4000. Enfin, elle est rincée abondamment à l'eau distillée.

II.1.3.2. Milieu d'étude

Le critère de choix des eaux a été leur stabilité en température (jusqu'à 60 °C) pendant le temps d'une expérience (140 minutes). D'autre part, pour réaliser des expériences répétables, nous devons tout d'abord nous assurer de la composition constante de l'eau utilisée. Pour remédier à ce problème, nous avons utilisé une eau minérale potable de marque « *Cristaline* » dont sa composition est donnée dans le tableau II-2. En effet, le caractère essentiel de l'eau minérale tient justement à sa composition stable en minéraux et en oligo-éléments, qui trouve son origine dans la nature des roches traversées. Les teneurs sont exprimées en mg/L.

Espèces	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	pH
mg L ⁻¹	112	430	28	6.6	1.8	8	<1	0.6	61	7.3

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau minérale « *Cristaline* » à 28°F.

II.1.3.3. Formulation inhibitrice :

La formulation inhibitrice utilisée dans ce travail est extraite à partir d'une plante « *paronychia argentea* ». La mise en œuvre de la formulation inhibitrice a été détaillée dans l'annexe III.

On prépare une solution mère concentrée dont on prélève une aliquote qui est additionnée à l'eau minérale. On dispose ainsi d'une solution mère à 108 g/L, ayant très sensiblement, la même densité que l'eau. On prélève le volume nécessaire pour avoir la concentration désirée auquel on ajoute l'eau minérale à 28 °F. Il faut que ce volume soit faible pour que la dureté de la solution finale ne soit pas affectée.

II.1.3.4. Cellule électrochimique à trois électrodes

La contre-électrode est une grille de platine de grande surface supérieure à celle de l'électrode de travail. L'électrode de référence, est une électrode au calomel saturé. La cellule est constituée d'une double paroi en verre permettant une circulation d'eau permettant la régulation de la température. Une électrode de travail est constituée d'un barreau d'acier au carbone est enrobée dans une résine époxy. Ceci permet de délimiter une section plane (surface étudiée) évitant toute infiltration d'électrolyte sur les bords. L'ensemble est monté sur un appareillage pour une électrode à disque tournant dont la rotation de l'électrode peut

être imposée jusqu'à 5000 tours par minute. Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat piloté par un ordinateur.

II.1.3.5. Montage expérimental pour les mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques (courbe I/E et la chronoampérométrie) ainsi que les mesures d'impédance électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un système *Bio-Logic*, un multi Potentiostat/Galvanostat/SIE de type SP.300, piloté par ordinateur dont le logiciel EC-Lab[®] est fourni. Le montage utilisé comprend une cellule électrochimique à trois électrodes, avec une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et une contre électrode en platine sous forme de grille. Une photographie du montage est présentée sur la figure II.8.

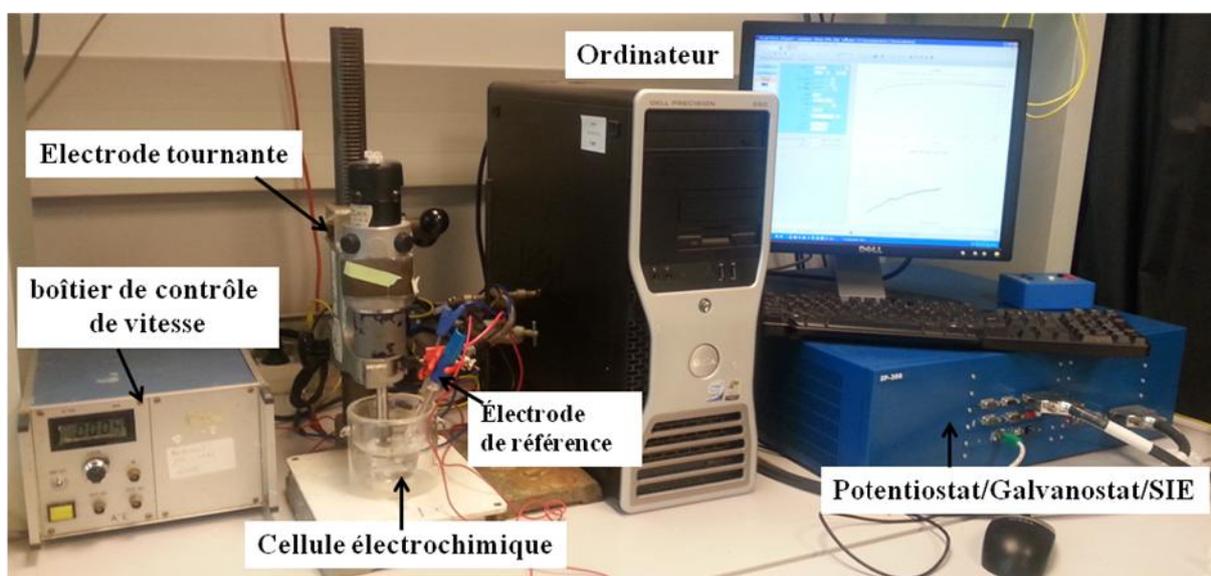


Figure II.8 : Montage expérimental pour les mesures électrochimiques. courbe (I - E), Chronoampérométrie et SIE .

II.1.3.6. Montage expérimental pour les mesures d'impédance électrohydrodynamique

Pour le tracé des diagrammes d'impédance électrohydrodynamique (EHD), nous avons utilisé le dispositif représenté sur la Figure II.9, lequel est constitué des éléments suivants :

- de la cellule électrochimique munie des électrodes,
- d'un analyseur de fonction de transfert Solartron 1250,
- d'un potentiostat Solartron 1286,
- d'un filtre Rockland model 852 qui augmente le rapport signal/bruit,
- de l'électrode tournante avec un boîtier de contrôle de vitesse de rotation.

Le montage expérimental (Figure II-9) est piloté par le logiciel Zview. Ce dernier gère de façon automatique, l'analyseur, le potentiostat et le filtre pour déterminer l'impédance Z, en

fonction de la fréquence pour une tension donnée. Le domaine des fréquences s'étale entre 0.05 Hz et 10 Hz. Les amplitudes de perturbation sinusoïdales sont imposées de telle façon que la vitesse de rotation de l'électrode varie de 10 % autour de sa valeur stationnaire. Dans ce domaine, les conditions de linéarité sont respectées.

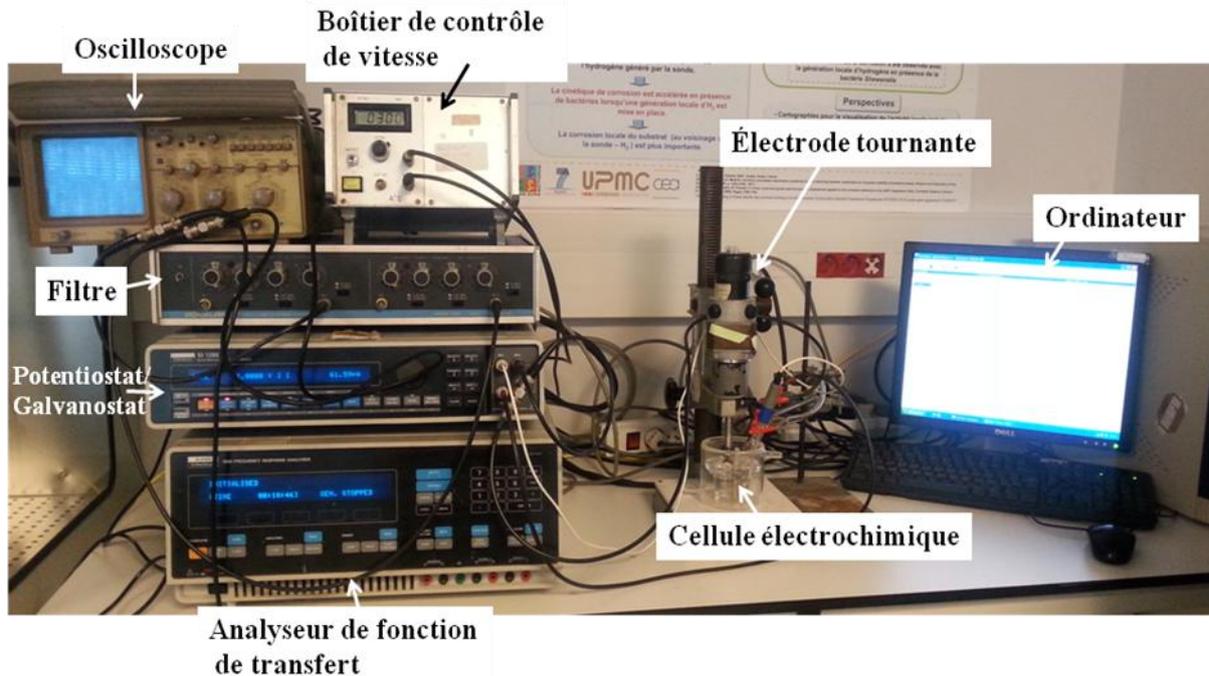


Figure II.9 : Montage expérimental pour la mesure d'impédance électrohydrodynamique.

II.2. Techniques d'analyse de surface

II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin d'observer la surface de nos dépôts, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique très utile. En effet, cette technique d'imagerie n'est pas destructrice et permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de 40 Å. Le principe de ce type de microscopie fut d'abord étudié par Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 et fut mis au point par Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge.

Le principe est basé sur l'interaction rayonnement-matière (inélastique) entre les électrons primaires du faisceau incident, jusqu'à plusieurs dizaines de kilo électronvolt (keV), et les atomes de la matière de l'échantillon. Le choc ionise les atomes en éjectant un ou plusieurs électrons. Les électrons secondaires de faible énergie (environ 50 eV) sont récoltés par un détecteur (photomultiplicateur par scintillation) et renseigneront sur la topographie de la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires ne renseignent pas sur les éléments présents, c'est pourquoi le dispositif est couplé à une technique de spectroscopie de rayons X par dispersion d'énergie (*X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy* EDS). L'ionisation des

atomes va aussi, lors de leur désexcitation, engendrer l'émission de rayons X. En analysant le spectre de rayons X, on peut avoir une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents à la surface (quelques *nm*) de l'échantillon. Un MEB FEG (Field Emission Gun) plus performant de marque *Zeiss Ultra 55* a été utilisé pour analyser les surfaces d'électrode.

II.2.2. Diffraction des RX.

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (*h, k, l*) dans un système de repérage de l'espace. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec les rayons X, et à analyser l'intensité qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interférant entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions. On parle de phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. La courbe obtenue s'appelle le diffractogramme. Les expériences de diffraction de rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre *Diffractometer Panalytical with Prefix configuration* équipé d'une anticathode en cuivre ($\text{Cu-K}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$). Toutes les analyses DRX ont été effectuées à température 20°C .

II.3. Procédés d'extraction et d'évaporation

Parmi les différentes étapes que constituent l'analyse et l'identification des molécules bioactives, l'étape d'extraction, qui a pour but la désorption des molécules actives de la matrice végétale, est primordiale puisqu'elle déterminera la nature et la quantité des molécules extraites. En conséquence l'étape d'extraction déterminera le succès des étapes suivantes. L'extraction de produits naturels est généralement de type solide-liquide, c'est-à-dire qu'un solide, la matrice végétale, est mélangée avec un liquide, le solvant d'extraction. Dans cette thèse, l'infusion a été utilisée comme procédé d'extraction.

La séparation du solvant de l'extrait est faite à l'aide de l'appareil appelé Rotavapor (Figure II.10). Dans cet appareil on réalise une évaporation sous vide en utilisant une pompe à vide avec une vanne de contrôle. Pendant l'évaporation le ballon est mis en rotation et plongé dans un bain liquide chauffé. L'appareil est muni d'un réfrigérant avec un ballon-collecteur de

condensat. La rotation du ballon crée une surface d'échange plus grande et renouvelée permettant donc d'effectuer une évaporation rapide. L'abaissement de la pression permet d'évaporer le solvant à température réduite, évitant ainsi la dégradation thermique éventuelle des composés. C'est une méthode d'évaporation simple, utile, douce et rapide.



Figure II.10 : Photo de l'appareil Rotavapor.

II.4. Les techniques de purification et d'identification structurale de d'inhibiteur vert

L'identification des structures moléculaires organiques se fait généralement par utilisation combinée de plusieurs techniques spectroscopiques, la spectroscopie de masse, la spectrométrie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone.

Ces techniques permettent dans un temps réduit d'avoir des données importantes conduisant à l'élucidation structurale. Les techniques de purification et d'identification utilisées au cours de notre travail sont détaillées dans les sous parties qui suivent.

II.4.1. Chromatographie en phase liquide à haute performance HPLC

La complexité des extraits de plantes nécessite des techniques de séparation efficaces pour identifier les divers composés. Différentes techniques d'analyse s'offrent à l'expérimentateur pour la séparation des produits naturels tels que la chromatographie liquide haute performance (HPLC, High Performance Liquid Chromatography).

D'une manière générale l'HPLC, qui fait intervenir une phase stationnaire solide constituée de particules fines et une phase mobile liquide, demeure la technique la plus souvent utilisée. Celle-ci présente de nombreux avantages telles que la simplicité de mise en œuvre, la

reproductibilité, la gamme étendue de phases stationnaires commercialement disponibles permettant de moduler les interactions avec le soluté, et enfin, les diverses possibilités de couplages avec d'autres techniques chromatographiques et/ou des systèmes de détection. Parmi les différents systèmes de détection pouvant être couplés avec l'HPLC, les systèmes de détection les plus communément utilisés sont les détections par absorption dans l'ultraviolet visible (UV-vis), la fluorescence, la diffusion de lumière (ELSD, *Evaporative Light Scattering Detectors*), l'oxydo-réduction de l'espèce à détecter (détecteur électrochimique), la spectrométrie de masse (MS, Mass Spectrometry) et la résonance magnétique nucléaire (RMN). Dans nos études, deux types de détecteurs ont été utilisés. Le détecteur à diffusion de lumière (ELSD) et le détecteur à barrette diode. Outre ces avantages, cette technique peut être utilisée selon plusieurs modes de séparation en fonction des caractéristiques physico-chimiques des composés à séparer dont le mode dit phase normale (NP, *Normal Phase*) dans lequel la phase stationnaire est polaire et la phase mobile est apolaire, et le mode dit phase inverse (RP, *Reversed Phase*) dans lequel les polarités sont inversées. Ce sont les deux modes utilisés principalement utilisés.

Cette technique a été utilisée au cours de la séparation des constituants de l'extrait aqueux de *Pronychia argentea* (PA). La phase stationnaire est une colonne diol en phase normale.

L'échantillon à analyser est poussé par la phase mobile dans une colonne remplie d'une phase stationnaire composée de grains solides très fins. Dans ce cas, la colonne est précédée d'une pré-colonne (phase normale également) qui permet d'éviter les colmatages éventuels occasionnés par l'accumulation de molécules de très grosse taille. Le débit d'éluant est assuré par une pompe à haute pression. Dans la colonne, les divers composés de l'échantillon sont séparés l'un de l'autre en raison de leurs diverses affinités à l'égard des deux phases – stationnaire et mobile. A la sortie de la colonne les composés sont détectés à l'aide de deux détecteurs UV et ELSD. La purification de l'extrait végétal a été réalisée sur un appareil HPLC de marque *Beckman, system Gold, 126 Solvent Module* (Figure II.11). La purification de l'extrait aqueux de *Paronychia Argentea* a été réalisée au laboratoire *Physiologie cellulaire et moléculaire des plantes UR5* de l'UPMC.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- Colonne Stability 100 diol , 5 μ m, 10 \times 30 mm,
- Colonne Stability 100 diol , 5 μ m , 10 \times 250 mm,
- Température 40°C,
- Débit 3 mL/min,
- Gradient linéaire : ACN- Eau (90%-10%) /ACN-Eau (10%-90%),

- Logiciel 32 Karat Software,
- Détecteur ELSD (Evaporative Light Scattering Detectors), *SEDEX 80*,
- Détecteur à brette diode, *168 Detector*,

Un volume de 100 μL de l'échantillon à concentration 108 mg/L a été injecté dans la colonne.

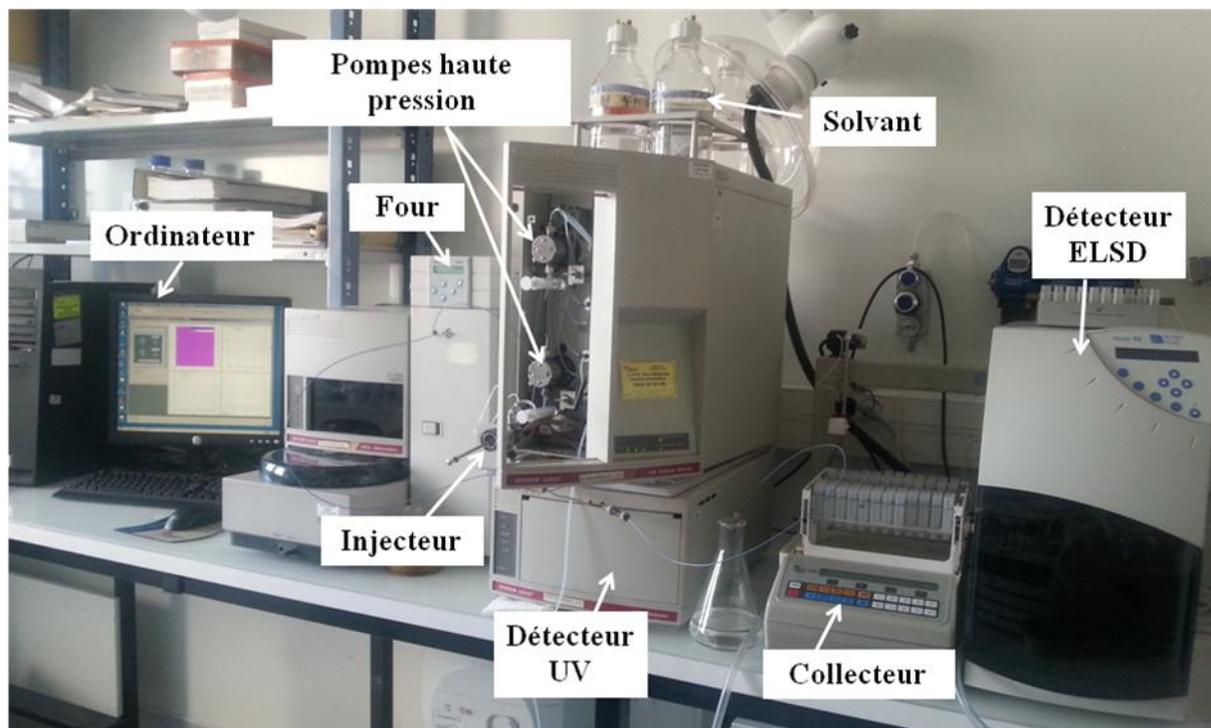


Figure II.11 : Photos de HPLC.

II.4.2. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une méthode physico-chimique appliquée à la détermination structurale des composés organiques. Elle permet d'accéder à la masse moléculaire d'une substance et apporte des informations structurales par le biais de l'étude des fragments moléculaires engendrés [15]. Le principe de la spectrométrie de masse est basé sur l'ionisation des molécules introduite dans l'appareillage. L'ion ainsi obtenu, appelé ion moléculaire, permet la détermination de la masse molaire du composé. Il peut y avoir ruptures de liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire, avec formation d'ions fragments caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle ne se fait pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés. L'ensemble de ces ions constituent le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire. Avec le développement de la source d'ionisation à pression atmosphérique (ESI), le couplage de la chromatographie liquide et de la spectrométrie de masse (LC-MS) est devenue la technique la plus efficace et de ce fait la

plus utilisée pour l'analyse des biomolécules dans des mélanges complexes. Le couplage LC-MS fournit, en fonction du type de technique de masse employée, divers éléments relatifs à la masse moléculaire de chaque constituant d'un mélange mais également des informations découlant du comportement en LC (temps de rétention en fonction du type de colonne), de l'absorbance UV et permet des comparaisons avec des standards ou des données préalablement acquises. Les informations apportées par la fragmentation sont primordiales pour une identification partielle ou une « *dereplication* » d'un mélange complexe [16,17].

Dans mon travail de thèse, j'ai utilisé un chromatographe en phase liquide couplé à un spectromètre de masse à filtres quadripolaires et piège à ions de marque *QTRAP LC-MS/MS System Applied Biosystem*. On observe généralement, l'ion correspondant au poids moléculaire plus un proton $[M+H]^+$. D'autres ions adduits peuvent se former lorsqu'il existe des impuretés de sel ou par addition de chlorure de sodium *NaCl* (on obtient l'ion $[M+Na]^+$), ou de chlorure de potassium (on obtient l'ion $[M+K]^+$). Ces informations permettent de déduire le poids moléculaire du composé étudié. Les analyses en spectrométrie de masse ont été réalisées à la plate forme spectrométrie de masse et protéomique (IFR 83) de l'UPMC.

II.4.3. Spectrométrie Infrarouge (IR)

Les analyses en infrarouge ont été réalisées au *laboratoire de dynamique, interactions et réactivité (UMR 7075 CNRS)* de l'UPMC. Les spectres infrarouge sont enregistrés en mode ATR « *Attenuated Total Reflectance* » avec un cristal de diamant sur un spectromètre *BRUKER Equinox 55*. Les spectres IR sont accumulés entre 4000 et 400 cm^{-1} .

L'ATR nécessite l'utilisation d'un cristal (diamant, $n = 2,4$) en contact avec l'échantillon à analyser. Le principe de cette technique se base sur la possibilité de générer à l'interface cristal/échantillon une onde dite « évanescence » dont le champ électrique s'atténue le long de la normale à la surface. Ce champ peut se coupler avec les modes de vibration du matériau et donner lieu à une absorption [18]. La qualité du contact entre le cristal et l'échantillon joue un rôle important sur la qualité du spectre. Ainsi, un mauvais contact réduit la réflexion totale atténuée et favorise des artefacts comme des lignes de base irrégulières et entraîne l'observation de peu de bandes vibrationnelles.

II.4.4. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire ou RMN est une technique utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules chimiques. Elle sert principalement à la détermination structurale des composés organiques. Les principaux noyaux étudiés sont le proton ^1H , le

carbone ^{13}C , le phosphore ^{31}P , et l'azote ^{15}N . Cette méthode repose sur le phénomène de magnétisme. En effet, les noyaux de certains atomes (^1H , ^{13}C , etc...) possèdent un moment magnétique nucléaire, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme des aimants microscopiques caractérisés par une grandeur quantique appelée «le spin» [19].

La technique de RMN étudie le comportement des noyaux atomiques en présence d'un champ magnétique externe. Le champ magnétique appliqué entraîne un dédoublement des niveaux d'énergie du spin nucléaire, de sorte qu'on puisse induire des transitions entre eux, suite à l'absorption d'une radiation électromagnétique adéquate. Les échantillons sont dissous dans un solvant deutéré qui peut être du méthanol, du chloroforme, de la pyridine, etc. Ces solvants possèdent des déplacements chimiques spécifiques. Le tube contenant l'échantillon est soumis au champ magnétique permettant l'obtention des spectres utiles à l'élucidation structurale. Les différentes techniques utilisées dans ce travail sont exposées dans les paragraphes suivants.

II.4.4.1. RMN monodimensionnelle (RMN – 1D)

➤ *RMN proton (^1H)*

Le spectre RMN du proton est une méthode puissante utilisée dans la détermination structurale des composés organiques inconnus. Il fournit de nombreuses informations telles que, les différents types d'hydrogènes présents dans la molécule analysée, les différents types d'hydrogènes présents dans l'environnement électronique, le nombre d'hydrogènes "voisins" d'un hydrogène donné et le déplacement chimique caractéristique de chaque proton. Dans ce cas l'échantillon est dissous dans l'eau lourde D_2O , et l'analyse a été effectuée à $25\text{ }^\circ\text{C}$.

➤ *RMN carbone (^{13}C): DEPTQ 135°*

Dans cette expérience, chaque atome de carbone qui est dans un environnement unique donne lieu à un signal spécifique sur un spectre. Généralement, cette technique permet de mettre en évidence tous les carbones de la molécule. L'analyse se base sur les déplacements chimiques observés qui sont en fonction de l'environnement électronique de chacun des atomes de carbone. Cette expérience permet de différencier les carbones primaires (CH_3), secondaires (CH_2), tertiaires (CH) et quaternaires en fonction de la parité du nombre de H liés au carbone. La différence majeure entre le DEPTQ 135° et le DEPT, réside dans le fait que les carbones quaternaires sont détectés avec le DEPTQ alors qu'ils ne le sont pas avec le DEPT. En effet CH_3 et les CH donnent des signaux de signe opposé par rapport aux CH_2 .

II.4.4.2. RMN bidimensionnelles (RMN – 2D)

Les expériences de RMN-2D reposent sur une succession de trois intervalles de temps, le temps de préparation, le temps d'évolution et le temps de détection. Dans certaines expériences, il peut s'ajouter une autre période avant la détection, c'est le temps de mélanger [20].

➤ **Corrélations homonucléaires**

- *COSY* (1H– 1H): cette expérience fournit des informations sur les couplages homonucléaires 2J et 3J (protons séparés par deux ou trois liaisons) entre les protons voisins et ceux qui sont adjacents.

➤ **Corrélations hétéronucléaires**

- *HSQC* (1JH-C) : cette technique permet d'observer les couplages scalaires entre les carbones et les protons directement liés entre eux. Toutefois, elle ne permet pas d'observer les déplacements chimiques des atomes de carbones quaternaires.

- *HMBC* (2JH-C, 3JH-C) : cette technique permet de répondre aux problèmes précédemment posés, puisqu'elle permet la détection des couplages longue distance 2JHC, 3JH-C, et permet d'observer les carbones quaternaires couplés aux protons.

Les expériences de résonance magnétique nucléaire ont été effectuées avec un spectromètre Bruker Avance III à 500 MHz équipé d'une cryosonde TCI $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$. Toutes les analyses RMN ont été effectuées à température 25°C. Les analyses RMN ont été réalisées au laboratoire des biomolécules (UMR 7203 CNRS-UPMC-ENS-INSERM) de l'UPMC.

Références bibliographiques

[1] M. Waskaas, Y. I. Kharkats, *Magnetoconvection Phenomena: A Mechanism for Influence of Magnetic Fields on Electrochemical Processes*, The Journal of Physical Chemistry B 103 (1999) 4876-4883.

[2] J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Ed. Herman, Editeurs des Sciences et des Arts, Paris 1996.

[3] C. Gabrielli, *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*, Solartron Analytical, Technical report number 004/83, 1998.

[4] C. Gabrielli, *Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie*, Spectra 2000, 159 (1991) 24-34.

[5] C. Gabrielli, *Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances technique ingénieur*, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et caractérisation, PE 2 210 (1994) 3-20.

- [6] G. J. Brug, A.L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, Journal of Electroanalytical Chemistry 176 (1984) 275-295.
- [7] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne 1993.
- [8] C. Deslouis, B. Tribollet, *Non stationary mass transfer in the flow due to a disk rotating in an Ostwald Fluid. Application to the measurement of the molecular diffusion coefficient in a polymer solution*, Electrochimica Acta 23 (1978) 935-944.
- [9] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, A John Wiley & Sons, INC., Publication, New Jersey 2008.
- [10] O. E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O. R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, *Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes*, Electrochimica Acta 47 (2002) 2109-2116.
- [11] R. de Levie, *On porous electrodes in electrolyte solutions-IV*, Electrochimica Acta 9 (1964) 1231-1245.
- [12] C. Deslouis, C. Gabrielli, M. Keddou, A. Khalil, R. Rosset, B. Tribollet, M. Zidoune, *Impedance techniques at partially blocked electrodes by scale deposition*, Electrochimica Acta 42 (1997) 1219-1233.
- [13] C.R.S. Silva, O.E. Barcia, O.R. Mattos, C. Deslouis, *Partially blocked surface studied by the electrohydrodynamic impedance*, Journal of Electroanalytical Chemistry 365 (1994) 133-138.
- [14] C. Deslouis, B. Tribollet, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol.2, Ed. Tobias and Gerischer, VCH Weinheim, New York 1991.
- [15] E. de Hoffmann, J. Charette, V. Stroobant, *Spectrométrie de masse*, Ed. Dunod, Paris 1999.
- [16] J. L. Wolfender, P. Waridel, K. Ndjoko, K. R. Hobby, H. J. Major, K. Hostettmann, *Evaluation of Q-TOFMS/ MS and multiple stage IT-MSⁿ for the dereplication of flavonoids and related compounds in crude plant extracts*, Analisis 28(10) (2000) 895-906.
- [17] F. Cuyckens, M. Claeys, *Mass spectrometry in the structural analysis of flavonoids*, Journal of Mass Spectrometry 39 (2004) 1-15.
- [18] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, *Analyse Chimique*, 6^{ème} Ed. Dunod, Paris 2004.
- [19] M. Boudonneu, *La détection inverse en RMN*, Analisis 18 (1) (1990).
- [20] H. Gunther, *La spectroscopie de RMN*, Ed. Masson, Paris 1994.

Chapitre IV:

**Effet d'un inhibiteur vert
sur l'entartrage dans une
eau minérale**

Chapitre IV***Effet d'un inhibiteur vert sur l'entartrage******dans une eau minérale***

IV.1. Précipitation du carbonate de calcium dans une eau minérale potable.....	70
IV.1.1. Choix du potentiel optimal pour l'électrodéposition de CaCO_3	70
IV.1.2. En absence d'inhibiteur	73
IV.1.2.1. Analyse par chronoampérométrie	73
IV.1.2.2. SIE et déterminations des capacités hautes fréquences	74
IV.1.2.3. Analyse des surfaces des électrodes par MEB et EDX	81
IV.1.3. Inhibition de dépôt de CaCO_3 par un extrait végétal.....	83
IV.1.3.1. Analyses chronoampérométriques	84
IV.1.3.2. Evaluation des dépôts par microscopie électronique à balayage.....	85
IV.1.3.3. Analyse des dépôts par diffraction aux rayons X	87
IV.1.3.4. Analyse par SIE	88
IV.2. Influence de la vitesse de rotation sur l'inhibition de l'entartrage	95
IV.3. L'effet de l'inhibiteur sur le courant de réduction de l'oxygène	98
IV.4. Caractérisation de la couche d'inhibiteur par impédance électrohydrodynamique	100
IV.5. Influence de l'extrait PA1 sur la germination/ croissance de CaCO_3	104
IV.6. Etude de la rémanence de l'effet de l'inhibiteur après rinçage.....	105
IV.7. Mise en évidence de l'effet de la température sur l'extrait PA1	107
IV.7.1. Etude en absence d'inhibiteur	107
IV.7.1.1. Courbe chronoampérométriques (CA)	107
IV.7.1.2. Observation des dépôts de carbonate de calcium par MEB	108
IV.7.2. Etude en présence d'inhibiteur	109
IV.7.2.1. Courbes chronoampérométriques (CA).....	109
IV.7.2.2. Analyses de surface	112

IV.8. Conclusion 116

Références bibliographiques 117

Pour comprendre le mode d'action de l'extrait aqueux de *Paronychia Argentea* sur l'inhibition de l'entartrage, il est nécessaire d'étudier l'influence de certaines conditions expérimentales sur la formation d'un dépôt à la surface de l'électrode métallique à partir d'une solution contenant l'inhibiteur en question. Pour ce faire, nous avons suivi par chronoampérométrie, l'évolution du recouvrement par CaCO_3 d'une électrode en acier, en absence et en présence d'inhibiteur vert. Les effets de la température et de la vitesse de rotation ont été testés sur cet inhibiteur. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée pour étudier la cinétique de formation de CaCO_3 . Les dépôts obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffractométrie de rayons X (DRX). Par ailleurs, l'effet de l'inhibiteur sur le courant limite de diffusion de l'oxygène a été étudié par voltammétrie linéaire. De plus, nous avons pu évaluer l'effet de l'ajout de l'inhibiteur sur l'inhibition du dépôt de CaCO_3 . Des analyses complémentaires en spectroscopie d'impédance électrohydrodynamique ont été effectuées sur une électrode en acier pour mettre en évidence le caractère de couche poreuse à l'interface métal/inhibiteur/solution.

IV.1. Précipitation du carbonate de calcium dans une eau minérale potable

IV.1.1. Choix du potentiel optimal pour l'électrodéposition de CaCO_3

Avant d'entamer l'étude relative à l'entartrage, et d'évaluer l'effet de l'inhibiteur sur la croissance du tartre, il est nécessaire de préciser les paramètres physico-chimiques du système tel que le potentiel de polarisation. Ce potentiel doit être déterminé de manière à ce que l'entartrage soit le plus rapide possible et que le transfert de matière de l'espèce réactive soit limité par la diffusion.

Le potentiel de réduction adéquat pour la précipitation du carbonate de calcium est déterminé typiquement par l'enregistrement des courbes de polarisation relative à une électrode d'acier plongée dans une eau minérale commerciale « marque Cristaline » à 28 °F pour différentes vitesses de rotation de l'électrode (100, 250, 500 et 1000 tr/min). Le balayage du potentiel est effectué entre -0,39 et -1.9 V/ECS avec une vitesse de balayage de 1 mV/s pour s'assurer des conditions quasi-stationnaires. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure IV.1.

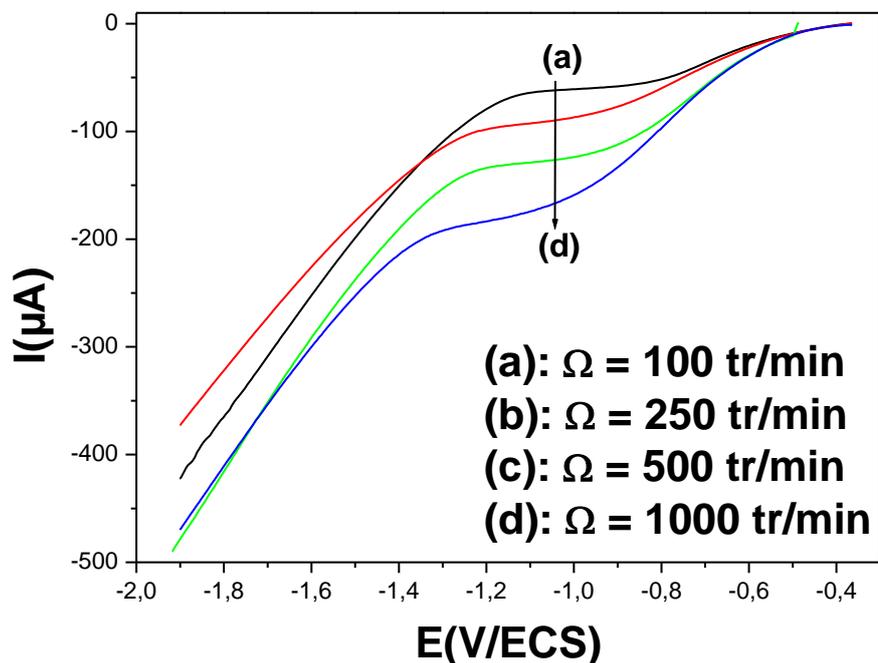


Figure IV.1 : Courbes intensité- potentiel de réduction de l'oxygène dissous dans une minérale « Cristaline » à 28°F sur une électrode en acier à différentes vitesses de rotation, $V_b = 60$ mV/min, $T = 293$ K.

Une augmentation progressive de l'intensité du courant cathodique est observée en fonction de la polarisation appliquée, suivie de l'apparition d'un palier puis d'une croissance rapide du courant pour des valeurs de potentiels plus élevées. La hauteur du palier augmente avec l'intensification du transport de matière due à l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. La sensibilité de ce palier aux conditions hydrodynamiques est en accord avec un contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène dissous qui constitue le moteur essentiel de l'entartrage électrochimique [1-3]. Cette réduction s'effectue selon un processus de transfert à quatre électrons suivant la réaction :



A forte polarisation cathodique, on observe un dégagement d'hydrogène intense dû à la réduction de l'eau :



L'analyse des courbes rapportées sur la figure IV.1 a permis d'opter pour une valeur de potentiel de -1 V/ECS située sur le palier de diffusion. Cette valeur est en accord avec celle couramment citée en littérature [1,2], correspondant à la fois à un pH suffisamment basique et à un faible dégagement d'hydrogène. D'ailleurs, ce palier est significativement réduit en présence de dégazage de la solution par barbotage continu d'azote.

En vue d'avoir un aperçu sur la cinétique de réduction de l'oxygène, nous avons déduit les courbes donnant les variations du courant limite I_L en fonction de $\Omega^{1/2}$ (figure IV.2).

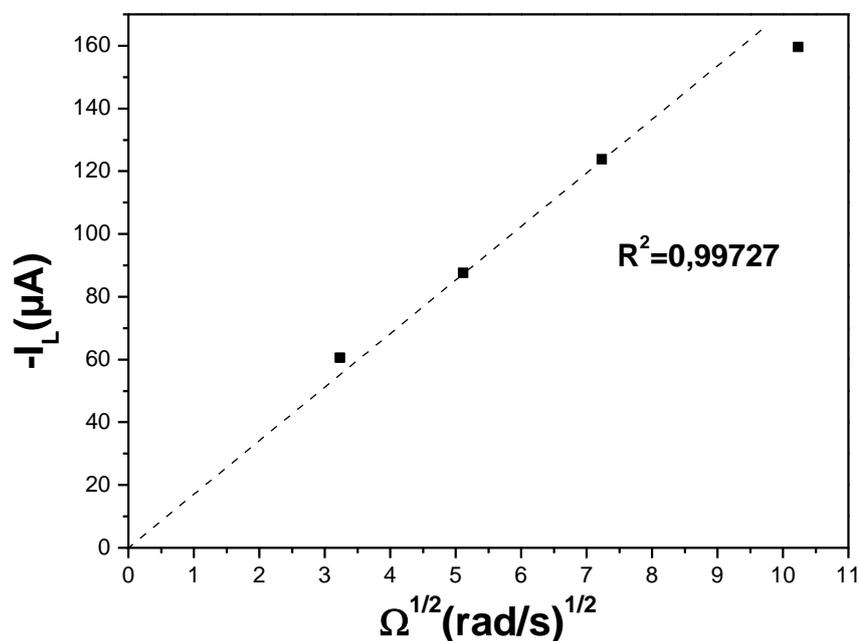


Figure IV.2 : Evolution des courants limites obtenus (voir Figure IV.1) en fonction de $\Omega^{1/2}$ d'une électrode en acier dans une minérale « Cristaline ».

Le tracé $I_L = f(\Omega^{1/2})$ présente une droite qui passe par l'origine. La réaction de réduction de l'oxygène est contrôlée par le transport de matière. En se basant sur les courbes de polarisation de la figure IV.1, le potentiel -1 V/ECS remplit donc bien ces critères.

IV.1.2. En absence d'inhibiteur

IV.1.2.1. Analyse par chronoampérométrie

A partir des courbes de polarisation obtenues lors de l'étude du comportement cathodique de l'acier immergé dans une eau minérale de dureté 28°F, nous avons choisi un potentiel de -1 V/ECS se situant sur le palier de diffusion de l'oxygène. Ce dernier a été imposé à l'électrode de travail lors de l'enregistrement des courbes chronoampérométriques (figure IV.3). Tous les essais sont réalisés dans des échantillons d'eau minérale à 20°C et avec une vitesse de rotation de 500 tr/min. Cette vitesse de rotation permet d'assurer un flux suffisant d'oxygène vers l'électrode.

La variation du courant en fonction du temps (figure IV.3) a une allure décroissante reflétant le blocage progressif de la surface active de l'électrode par $CaCO_3$ et finalement le courant tend vers zéro reflétant la compacité du dépôt.

Dans l'état naturel, les substrats sont recouverts d'une couche d'oxyde. Quand une surtension est appliquée pour la réduction de l'oxygène à l'électrode, celle-ci sert au début à réduire les oxydes de la surface (augmentation de la densité de courant), puis à libérer des sites de nucléation, et enfin suivent les premiers germes pour un blocage progressif de la surface [2,4,5].

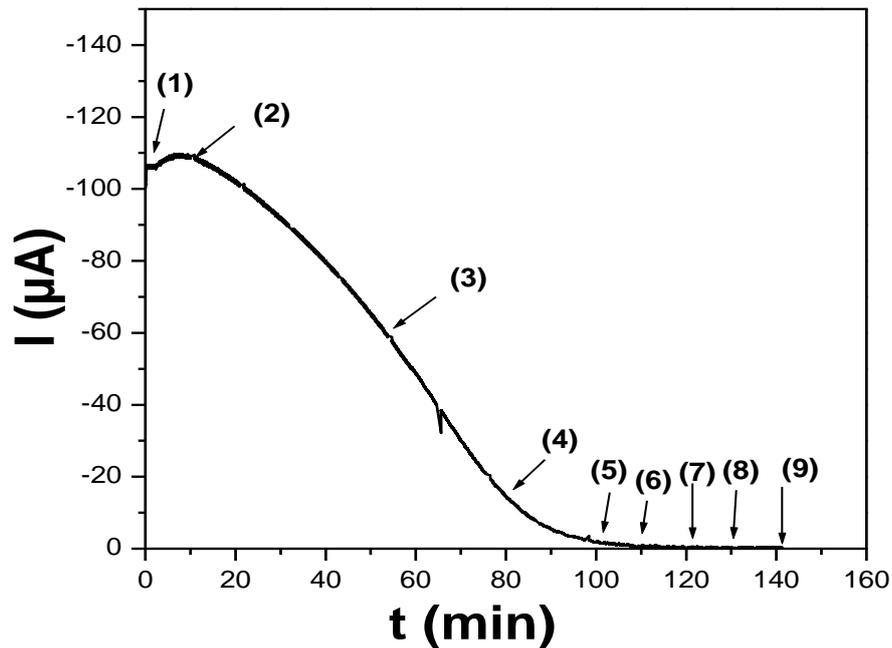


Figure IV.3: Courbe CA relative à une eau minérale (293 K) à potentiel imposé de -1 V/ECS, ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega= 500$ tr/min.

IV.1.2.2. SIE et déterminations des capacités hautes fréquences

La spectroscopie d'impédance électrochimique est enregistrée *in situ* durant la formation du carbonate de calcium à un potentiel imposé de -1 V/ECS et une vitesse de rotation de 500 tr/min pour un domaine de fréquences compris entre 0,1 Hz et 25 kHz. Il est impératif que le temps de mesure soit suffisamment court pour que la surface active de l'électrode n'ait pas eu le temps d'être modifiée de façon appréciable. Les mesures sont effectuées en mode potentiostatique avec une faible amplitude de signal de perturbation de 30 mV permettant de s'assurer d'être en régime linéaire. Les diagrammes d'impédance présentés sont tracés selon la représentation dite de Nyquist (figure IV.4).

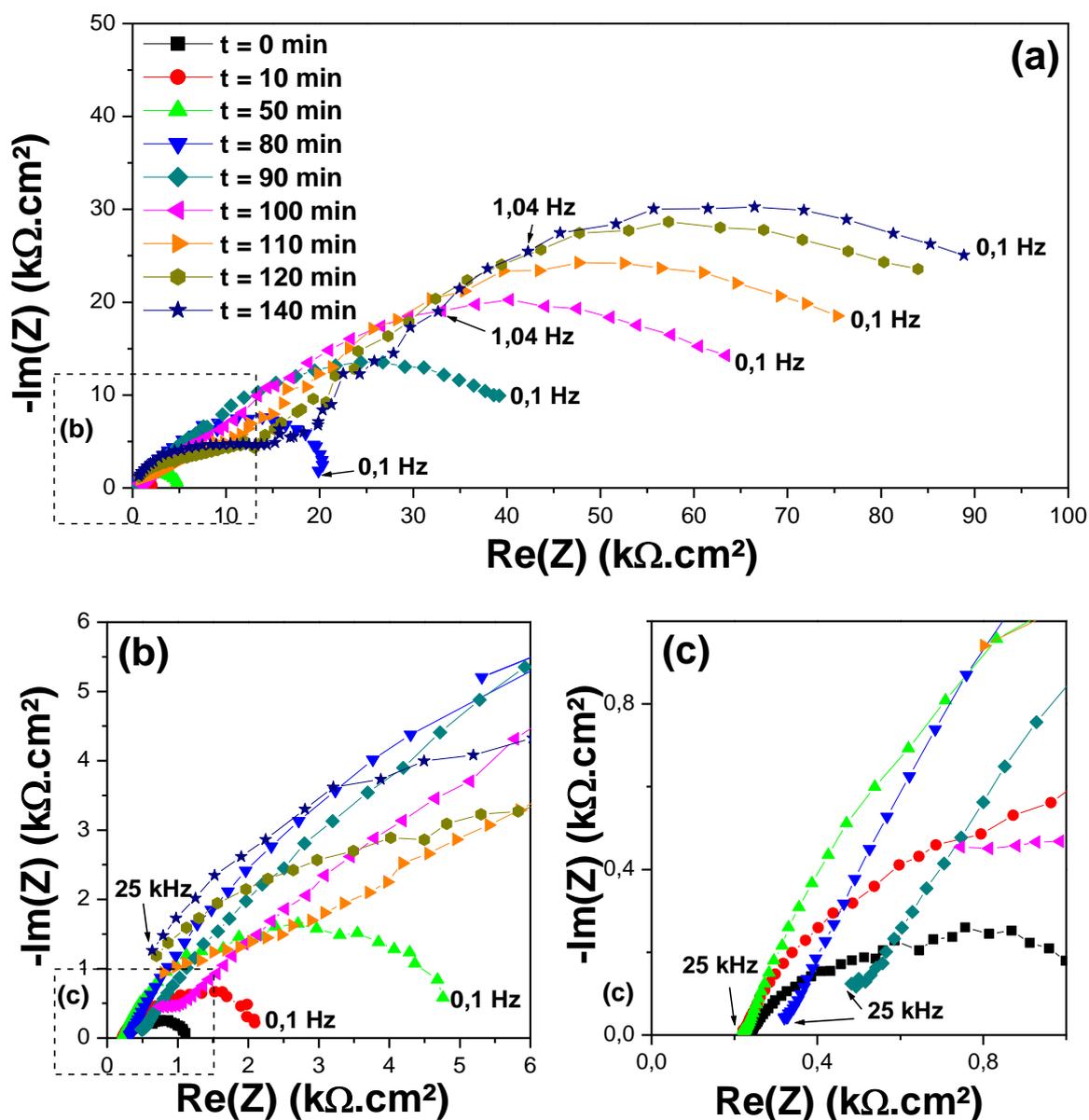


Figure IV.4 : Diagrammes d'impédance durant la formation d'un dépôt de CaCO_3 à -1 V/ECS, ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega = 500 \text{tr/min}$, $T = 293 \text{ K}$.

La figure IV.4 montre l'évolution des diagrammes d'impédance en fonction du temps correspondant aux courbes CA représentées en fonction du temps (figure IV.3). On distingue clairement deux boucles capacitives aplaties et décentrées par rapport à l'axe des réels. Cette allure, qui reflète une distribution de temps propre au phénomène associé à la boucle a déjà été observée lors de la caractérisation d'électrodes recouvertes d'une couche poreuse [6].

Ces deux boucles sont interprétées classiquement comme étant, aux fréquences élevées, une boucle de transfert de charge liée à deux réactions en parallèles : la réduction de l'oxygène

dissous et la réduction de l'eau, et aux basses fréquences, une boucle de diffusion liée à la réaction de réduction de l'oxygène dissous. Les deux boucles sont visibles au-delà d'un temps de polarisation de 50 minutes. Nous observons aussi que l'impédance globale du système électrochimique augmente en fonction du temps de polarisation, ce qui peut s'expliquer par la formation d'un dépôt poreux de plus en plus épais, traduisant ainsi la barrière que rencontrent les molécules de dioxygène pour atteindre la surface active de l'électrode. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Devos et *al.* [6] sur une électrode en or dans une eau calcocarboniquement pure. Toutefois, pour des dépôts formés à des temps d'immersion inférieurs à 50 minutes, seule une boucle capacitive apparaît traduisant une surface peu recouverte du dépôt calcaire. Ainsi, l'impédance de la réaction de l'oxygène dissous est la plus importante due à la limitation du phénomène de transport. L'interface se comporte alors selon la réaction la moins résistive, la réaction de réduction de l'eau, qui est indépendante du phénomène de transport. Ce système est loin d'être simple car il implique deux réactions en parallèles : la réduction de l'oxygène dissous et la réduction de l'eau.

La réponse du système aux variations de fréquences imposées, peut être représentée par un circuit électrique équivalent qui fait intervenir différentes contributions se manifestant suivant les gammes de fréquence balayées. Le circuit électrique équivalent qui a donné le meilleur ajustement avec les courbes expérimentales est représenté sur la figure IV.5 [6]. Le circuit électrique se compose de 5 éléments dont une résistance d'électrolyte, R_s , une résistance de transfert de charge due à la réduction de O_2 , R_{tc,O_2} , une résistance de transfert de charge due à la réduction de l'eau, R_{tc,H_2O} , une capacité non idéale avec un élément de phase constant, CPE , et une impédance de type Warburg, Z_{D,O_2} , qui traduit la diffusion de l'oxygène vers l'électrode. L'ajustement des paramètres du modèle présentée dans la Figure IV.5 est effectué en utilisant le logiciel « Simad ». Les paramètres du modèle R_s , Q , α , R_{tc,O_2} et R_f sont résumés dans le tableau IV.1.

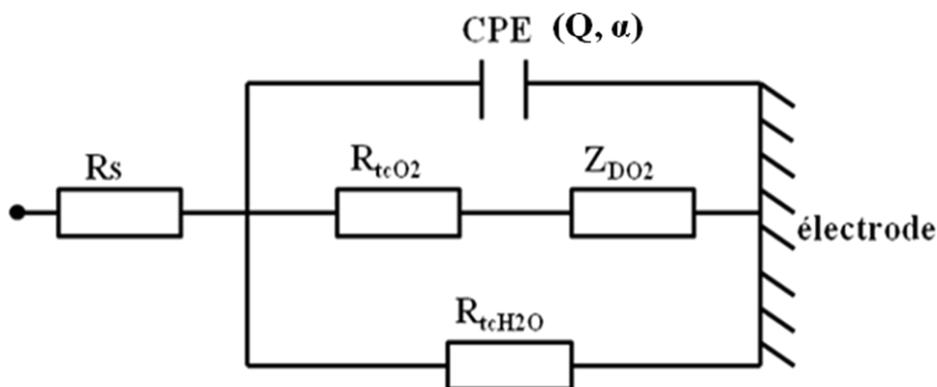


Figure IV.5 : Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes par SIE.

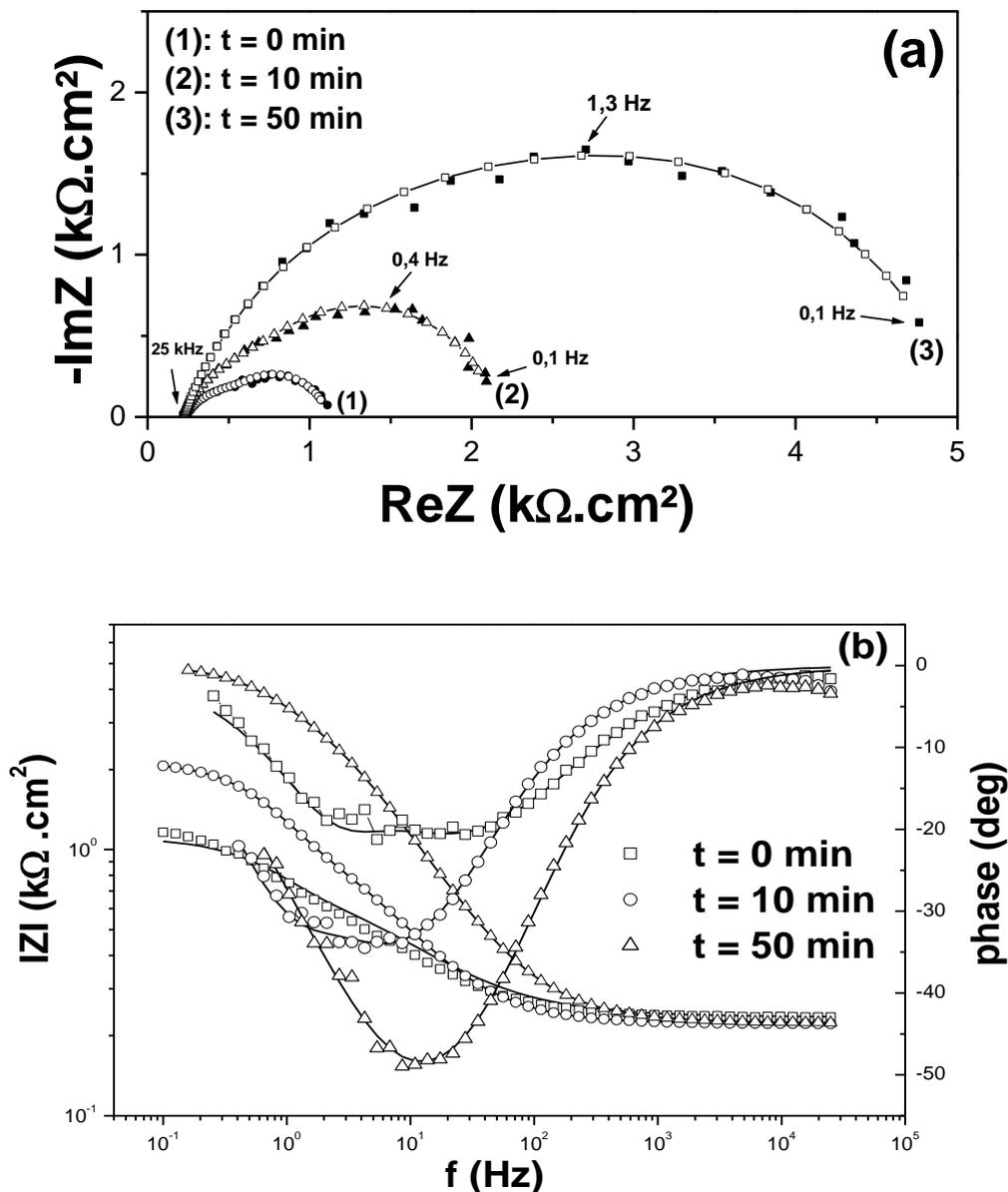


Figure IV.6 : Diagramme d'impédance durant la formation d'un dépôt calcaire à -1 V/ECS (domaine d'une seule boucle). ($\circ, \triangle, \square$): Expérimentaux, (—) ajustés. (a) : diagramme de Nyquist, (b): diagramme de bode. $ET =$ Acier au carbone, $TH = 28^\circ F$, $\Omega = 500$ tr/min.

$$T = 293 \text{ K.}$$

L'élément CPE correspond à la capacité de double couche C_d à la surface d'une électrode uniformément réactive. Au fur et à mesure du dépôt de $CaCO_3$, la surface se recouvre et C_d décroît puisqu'elle est directement proportionnelle à la surface active. Finalement, lorsque l'électrode est totalement recouverte par une couche isolante, une troisième boucle se

manifeste à haute fréquence ($>$ à quelques dizaine de MHz), comme le remarquaient Khalil *et al.* [7] et Devos *et al.* [6]. Cette dernière représente l'impédance du film due au dépôt de CaCO_3 et elle est donc dépendante de la résistance de film, R_f et de la capacité de film, C_f . Etant donné que la fréquence maximale utilisée dans cette expérience est de 25 kHz, seul un quart de la partie réelle HF (R_{Hf}) égale à $R_s + R_f$ peut être observée. Par conséquent la valeur de la capacité du film C_f ne sera pas accessible par cette technique expérimentale. Le comportement de l'interface peut être alors représenté par le circuit électrique équivalent de la figure IV.7 [6].

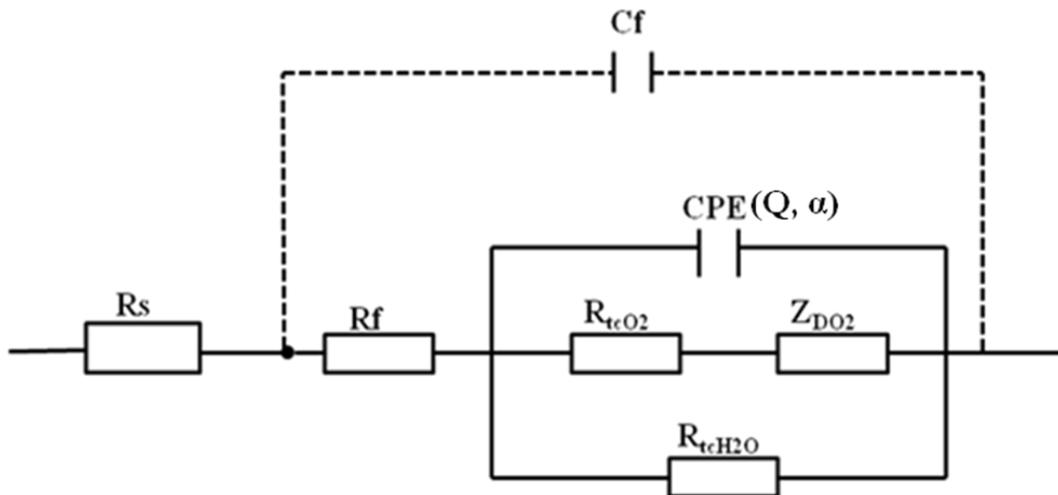


Figure IV.7 : Circuit électrique équivalent de l'interface acier-électrolyte au potentiel du dépôt de CaCO_3 .

t (min)	α	Q ($\mu F s^{(\alpha-1)}$)	R_s (ohm)	R_f (ohm)	R_{O_2} (ohm)	C_d (μF)	θ
0	0,71	33,4	1124	0	2478	7,33	0
10	0,79	17,9	1124	0	4446	6,34	0,13
20	0,79	16,81	1124	0	7790	5,44	0,25
30	0,79	12,6	1124	0	13090	4,04	0,44
40	0,78	10	1124	0	15260	2,82	0,61
50	0,79	6,64	1124	14	20400	1,76	0,76
60	0,79	3,95	1124	63	30700	0,93	0,87
70	0,76	2,43	1124	173	54100	0,39	0,94
80	0,74	1,28	1124	472	61000	0,12	0,98
140	0,75	0,178	1124	481	68872	0,01	0,99

Tableau IV.1 : Paramètres caractéristiques obtenus à partir des diagrammes par SIE pour des dépôts $CaCO_3$ formés au cours du temps.

Nous rappelons que la capacité double couche a été calculé selon Brug *et al.* [8] par la relation suivante :

$$C_d = Q^{1/\alpha} * R_s^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (\text{Equation IV.3})$$

Il est possible d'accéder à la variation de la surface active, en suivant l'évolution de la capacité haute fréquence C_d au cours du dépôt de $CaCO_3$ [6]. Ces valeurs de capacité haute fréquence ont permis de déduire le taux de recouvrement de l'électrode ($\theta = 1 - C_d / C_{d0}$) où C_{d0} correspond à la valeur de la capacité haute fréquence à $t = 0$ et C_d après un temps de dépôt, t . La variation de C_d et θ en fonction du temps sont représentées respectivement sur les figures IV.8 et IV.9. La diminution de la capacité en fonction du temps est plus rapide que celle de l'intensité, ce qui traduit une surface active diminuant plus rapidement que le courant. Ceci

montre donc une hétérogénéité de la distribution du courant entre les grains d'un dépôt non uniforme, comme l'ont montré Deslouis *et al.* [9]. La croissance du dépôt de CaCO_3 sur l'électrode peut être décrite par différentes étapes de recouvrement de l'électrode. Durant la nucléation des germes de CaCO_3 , la capacité C_d varie très peu. Après l'étape de nucléation, le cristal déjà formé continue de croître, ce qui traduit le recouvrement progressif de la surface de l'électrode par CaCO_3 (Figure IV.9).

Le taux de recouvrement, θ , de la surface déduit à partir des valeurs de capacité haute fréquence suit la relation empirique suivante :

$$\theta(t) = 1 - \exp[-10^{-4} * (78.5 * t + 4.3 * t^2)] \quad (\text{Equation IV.4})$$

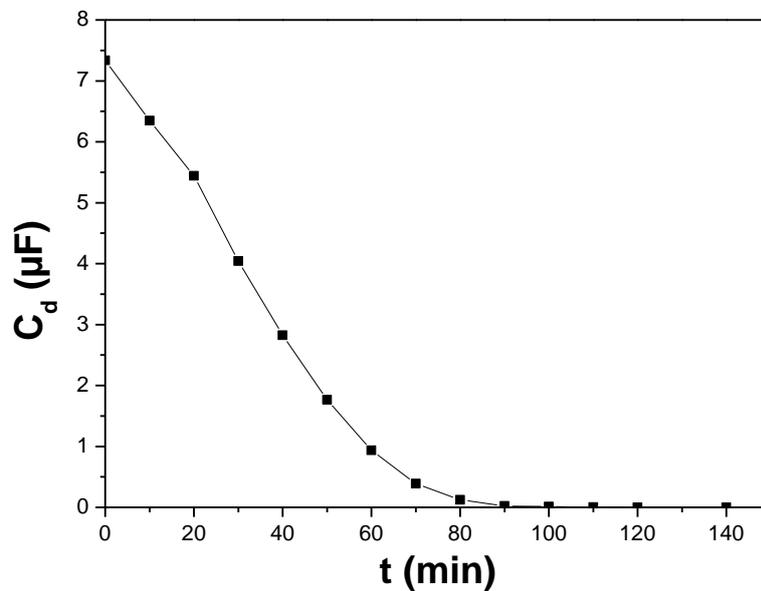


Figure IV.8 : Variation de la capacité C_d , calculée à partir de la formule de Brug, à -1V/ECS. ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega = 500\text{tr/min}$. $T = 293\text{ K}$.

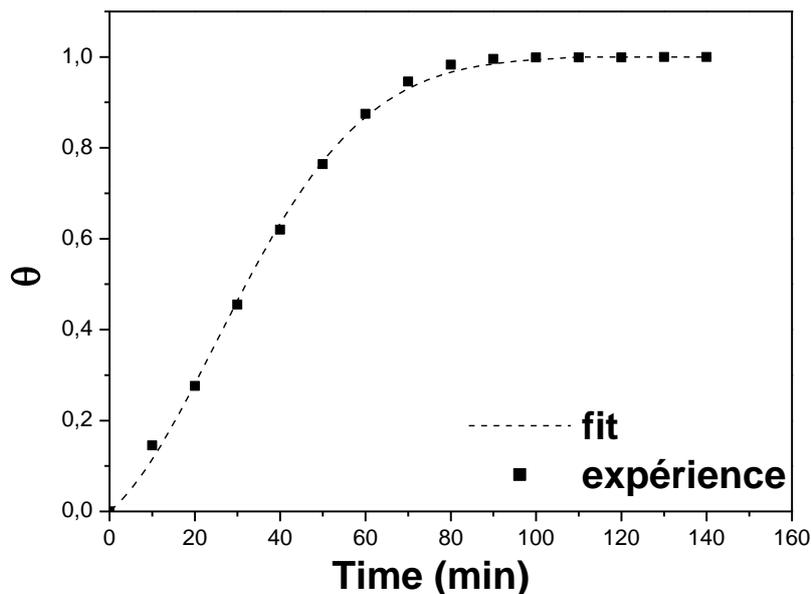


Figure IV.9 : Taux de recouvrement déduit à partir des valeurs de capacité haute fréquence en fonction du temps de dépôt de CaCO_3 . $ET = \text{Acier au carbone}$, $TH = 28^\circ\text{F}$, $\Omega = 500\text{tr/min}$.

$$T = 293 \text{ K. } (-\text{----}): \theta(t) = 1 - \exp[-10^{-4} * (78.5 * t + 4.3 * t^2)]$$

IV.1.2.3. Analyse des surfaces des électrodes par MEB et EDX

Les analyses sont effectuées sur des échantillons après formation d'un dépôt de CaCO_3 pour $t = 140$ minutes. En ce qui concerne les observations par MEB, elles ont été effectuées avec un grossissement de 3000x pour tous les échantillons préparés (Figure IV.10). Les images MEB montrent la présence des cristaux de forme cubique qui d'après la littérature seraient de la calcite [10,11]. La forme cristallographique est rhomboédrique. Les cristaux sont généralement très bien formés sans défaut superficiel important. De plus, ils n'ont pas d'orientation privilégiée. Le nombre et la taille des cristaux augmentent avec le temps jusqu'au recouvrement totale de la surface. La nucléation des cristaux ne se fait pas qu'aux premiers instants sous polarisation mais elle se poursuit au cours du temps. Les premiers cristaux croissent tandis que d'autres germes apparaissent. Ce résultat conforte bien l'analyse électrochimique par chronoampérométrie (courant résiduel relativement faible).

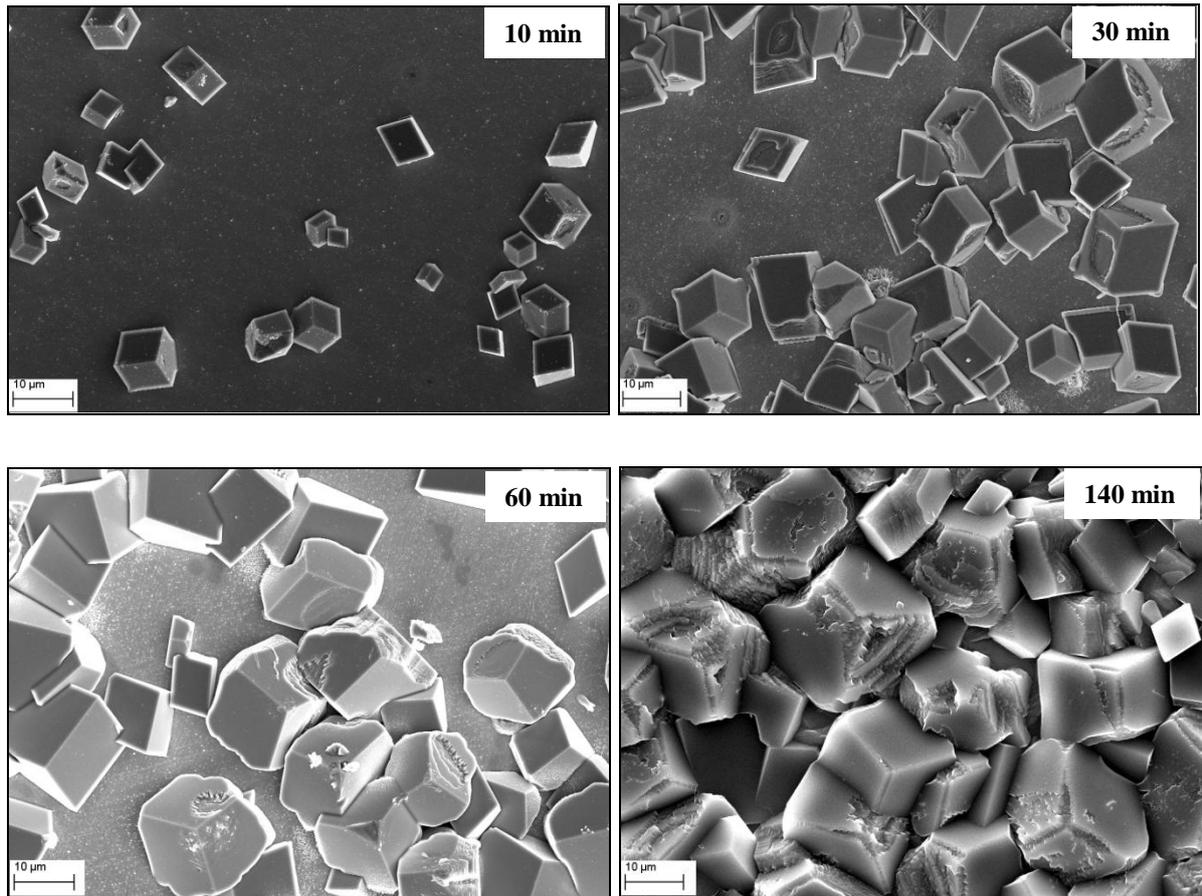


Figure IV.10 : Images MEB de l'acier recouvert de dépôt de carbonate de calcium formé à -1 V/ECS, $TH=28^{\circ}F$, $\Omega= 500$ tr/min, $T = 293K$.

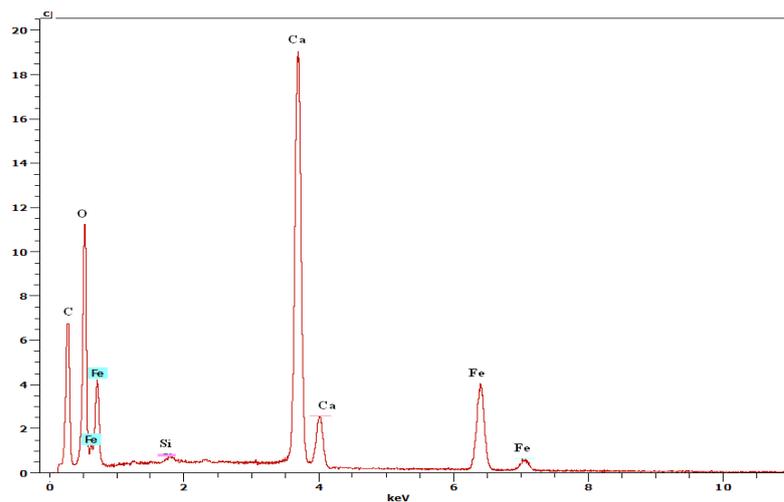


Figure IV.11 : Spectre EDS obtenu sur un dépôt de carbonate de calcium formé après 140 minutes dans une eau minérale à $28^{\circ}F$, $E = -1$ V/ECS, $\Omega= 500$ tr/min, $T = 293$ K.

L'analyse élémentaire par EDS révèle aussi la présence d'une quantité très faible de fer lié au substrat ainsi que la présence de pics relatifs au calcium, carbone et à l'oxygène (Figure IV.11). Pour une identification plus précise de ces dépôts, nous avons analysé le même échantillon par diffraction aux rayons X (Figure IV.12). Toutefois, seuls les pics relatifs à la calcite ont été détectés. Ces résultats confirment les résultats obtenus précédemment. En conclusion, le dépôt de carbonate de calcium formé sur l'acier est constitué uniquement d'une seule variété cristallographique « la calcite ».

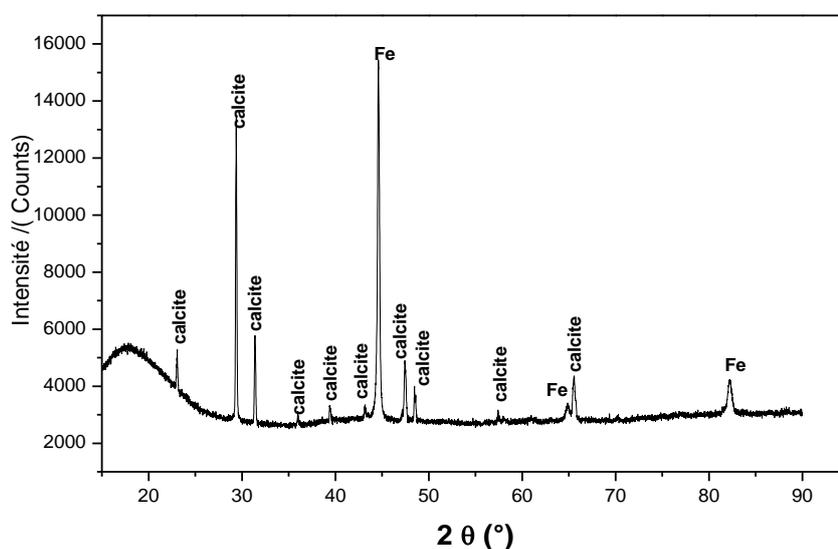


Figure IV.12 : Spectre DRX obtenu sur un dépôt de carbonate de calcium formé après 140 minutes dans une eau minérale à 28 °F, $E = -1$ V/ECS, $\Omega = 500$ tr/min, $T = 293$ K.

IV.1.3. Inhibition de dépôt de CaCO_3 par un extrait végétal

Les procédés chimiques utilisés pour prévenir l'entartrage consiste à ajouter, dans l'eau à traiter, certains inhibiteurs réagissant par "effet de seuil". Ils s'adsorbent soit à la surface des germes de carbonate de calcium inhibant à cet effet leur croissance, soit sur la surface du substrat dans le cas de germination hétérogène. Les germes n'ont plus les mêmes dimensions, ni la même forme, ils n'adhèrent plus aux surfaces solides. Ces inhibiteurs sont souvent actifs à des teneurs extrêmement faibles, de l'ordre de 1 mg/L (1 ppm), voire moins. C'est un moyen plus économique et plus écologique que les autres procédés chimiques comme la "vaccination acide" ou la complexation, dans la mesure où ces dernières exigent des quantités

stoechiométriques de produits chimiques par rapport au carbonate de calcium susceptible de précipiter.

Cependant, les inhibiteurs classiques les plus utilisés jusqu'à très récemment sont les inhibiteurs à base phosphonate. Mais l'emploi de ces inhibiteurs n'est pas autorisé dans le cas des eaux de distribution destinées à la consommation humaine. Il est réservé aux installations en circuit fermé (eaux de chauffage par exemple) et aux installations industrielles (circuits de refroidissement) lorsque les quantités mises en œuvre sont compatibles avec l'environnement. Mais étant donné que l'utilisation de ces produits présente certains inconvénients pour l'environnement, d'autres inhibiteurs respectueux de l'environnement ont été recherchés (les inhibiteurs verts).

Dans le cadre de ce travail, nous avons testé un extrait de la plante *Paronychia Argentea* (PA1) (chapitre III, §III.4.2) afin d'évaluer son efficacité vis-à-vis de l'inhibition du tartre et de vérifier sa stabilité par rapport à la température. Le choix de ce paramètre est dicté par le fait que dans la littérature la plupart des inhibiteurs utilisés perdent leur efficacité à haute température.

IV.1.3.1. Analyses chronoampérométriques

Nous avons réalisé les mêmes essais que ceux décrits auparavant dans l'eau minérale à 28 °F, en injectant cette fois-ci différentes quantités d'inhibiteur PA1. Les résultats obtenus en présence des différentes concentrations, allant de 54 à 130 ppm, sont rapportés sur la figure IV.13.

L'analyse de ces résultats montre qu'en présence de l'inhibiteur à des concentrations de 54 et 76 ppm, l'entartrage est partiellement inhibé. Au début, le courant circulant à travers l'électrode reste constant puis il diminue progressivement pour atteindre une valeur quasi-nulle (courant résiduel) correspondant au blocage de l'électrode vis-à-vis de la réduction de l'oxygène dissous. Ce comportement traduit un effet d'inhibition apporté par l'extrait végétal qui permet de retarder la germination de $CaCO_3$.

L'inhibition est plus marquée quand l'inhibiteur est ajouté à une concentration de 108 ppm. Ceci s'explique d'une part, par la présence de paliers sur les courbes chronoampérométriques qui s'étalent à partir des premiers instants d'immersion jusqu'aux temps longs d'électrodéposition, et d'autre part, par les valeurs des densités de courant qui sont importantes comparativement à celle obtenue pour une eau exempte d'inhibiteur

(expérience témoin). En effet, dans ce cas, on remarque une légère diminution qui est peut être due à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode. Lorsqu'on augmente la concentration de l'inhibiteur au-delà de 108 ppm, on remarque une diminution du courant, qui est due probablement au recouvrement de l'électrode par film d'inhibiteur. On constate alors que la concentration optimale pour inhiber la formation du tartre sur une électrode en acier dans ces conditions est de 108 ppm. L'ajout de l'inhibiteur au-delà de la concentration optimale ne permet pas une meilleure inhibition de la précipitation du tartre ce qui permet de mettre en évidence que l'inhibiteur agit par effet de seuil.

Les résultats obtenus par chronoampérométrie sont insuffisants pour élucider le mécanisme et le mode d'action d'inhibiteur. Il est nécessaire de compléter cette étude avec les autres techniques de caractérisation déjà évoquées : SIE, MEB et DRX.

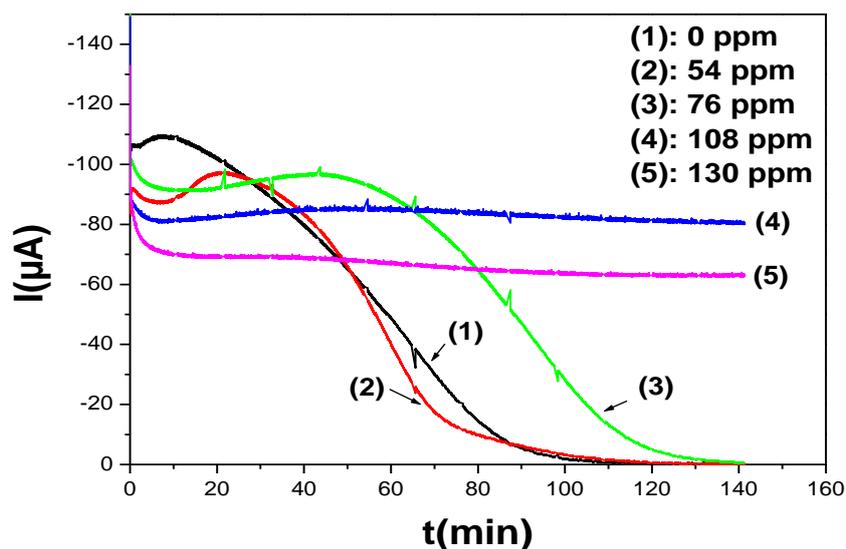


Figure IV.13 : Courbe CA relative à une eau minérale à potentiel imposé de -1 V/ECS, en présence d'inhibiteur à différentes concentrations. $ET = \text{Acier au carbone}$, $TH = 28^\circ F$,
 $\Omega = 500$ tr/min, $T = 293$ K.

IV.1.3.2. Evaluation des dépôts par microscopie électronique à balayage

Les dépôts obtenus après 140 minutes d'expérience avec différentes concentrations d'inhibiteurs ont été analysés par MEB (figure IV.14). L'inhibition est bien efficace et mise en évidence comme le montre clairement les images MEB (Figure IV.14d, IV.14e). On constate qu'en présence, d'une concentration supérieure ou égale à 108 ppm de l'extrait PA1, la formation du carbonate de calcium est totalement bloquée. Pour une quantité de 54 et 76

ppm (figure IV.14b, IV.14c) l'électrode est complètement recouverte d'un dépôt de $CaCO_3$. Les cristaux n'ont pas la forme rhomboédrique habituelle de la calcite, mais une forme atypique. Il reste néanmoins à analyser ces dépôts en vue de déterminer leurs compositions, en d'autres termes, vérifier si les dépôts sont constitués uniquement de $CaCO_3$, d'un mélange de $CaCO_3$ et de l'inhibiteur ou de l'inhibiteur seul.

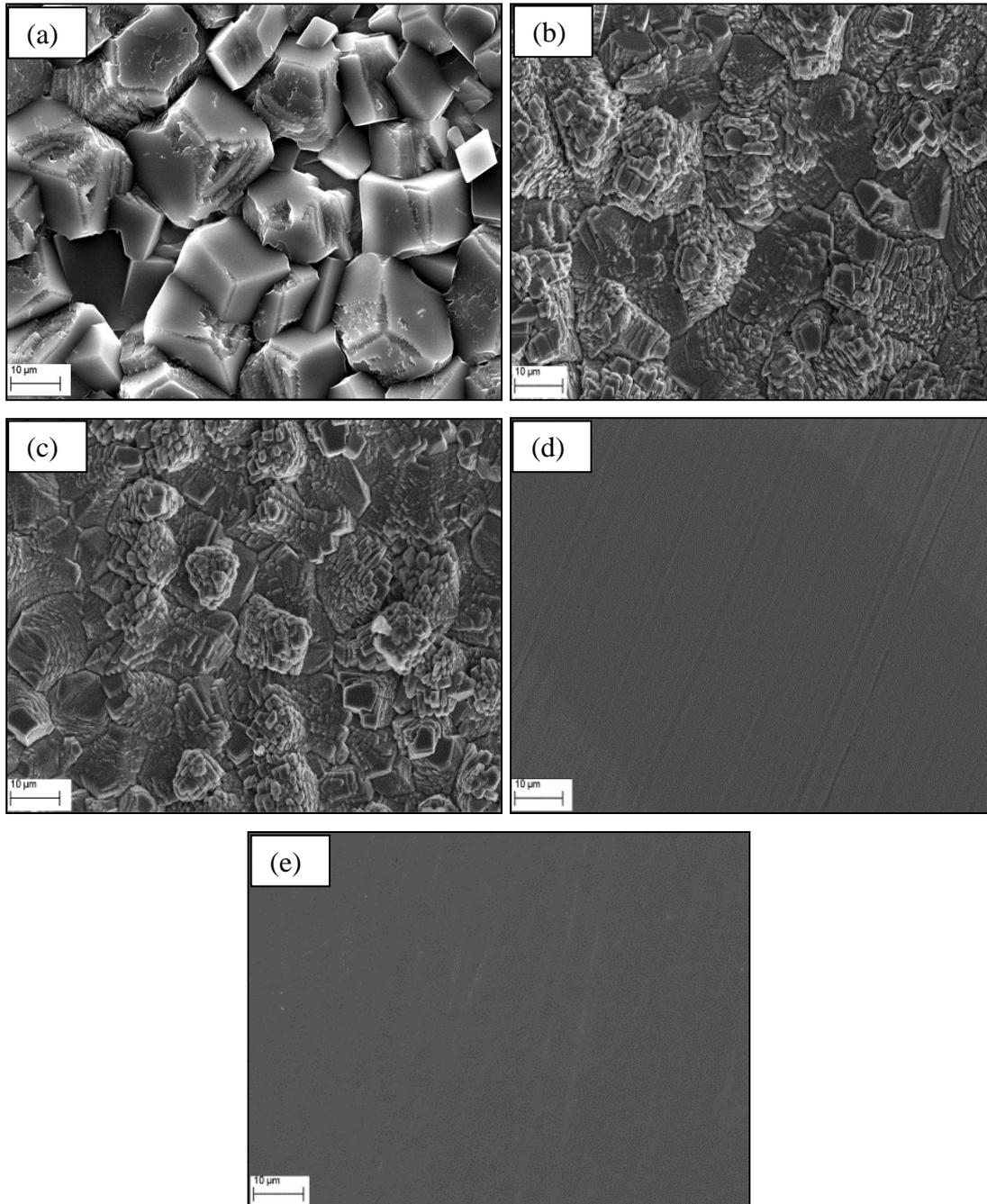


Figure IV. 14 : Images MEB de la surface de l'acier montrant l'effet de l'inhibiteur, à différentes concentrations, sur la formation du tartre. (a): 0 ppm, (b): 54 ppm, (c): 76 ppm, (d): 108 ppm, (e): 130 ppm. ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega= 500\text{tr}/\text{min}$, $T = 293\text{ K}$.

IV.1.3.3. Analyse des dépôts par diffraction aux rayons X

Les diagrammes DRX sont montrés sur la Figure IV. 15. Ils indiquent que ces cristaux dégénérés sont bien de la forme cristallographique calcite. L'inhibiteur ne modifie donc pas la forme mais le processus de croissance de la phase calcite. La dégénérescence des cristaux

provient probablement du fait de l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites privilégiés de croissance des cristaux. Donc ce changement de morphologie n'est pas dû à l'inhibition de la forme calcite par l'inhibiteur, mais à la modification de la forme des cristaux de calcites par adsorption préférentielle sur les sites de croissance de la calcite. Xyla *et al.* [12] et Wang *et al.* [13] ont montré que les phosphonates modifient la croissance des cristaux de CaCO_3 par blocage de leurs sites actifs de croissance. Abdel-A *et al* [14] ont constaté la même chose en présence d'inhibiteur aminopolyphosphonate.

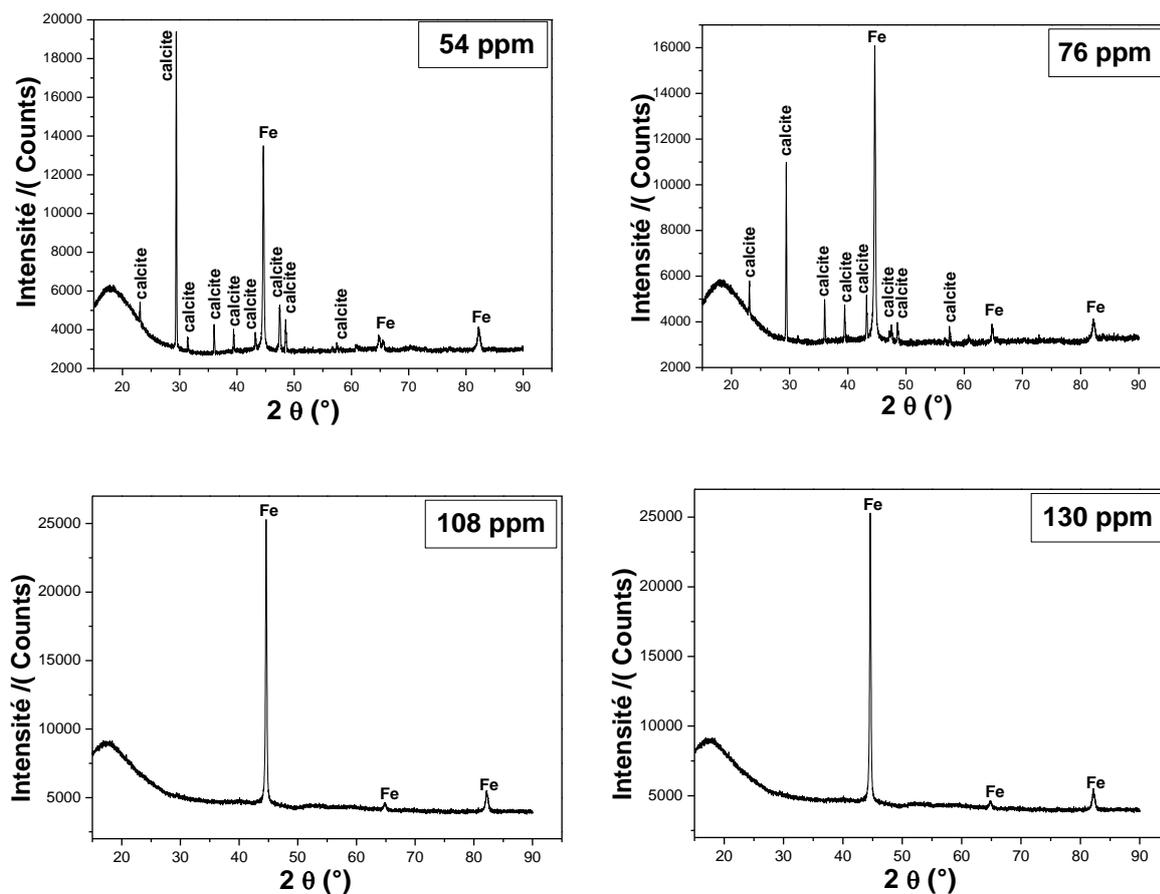


Figure IV.15 : Spectres DRX de l'acier recouvert de dépôt de carbonate de calcium en présence d'inhibiteur. ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega= 500\text{tr/min}$, $T = 293\text{ K}$.

IV-1-3-4- Analyse par SIE

Afin de confirmer l'action inhibitrice d'inhibiteur vert, nous avons suivi par impédancemétrie les dépôts formés sur une électrode en acier au cours de l'électrodéposition de CaCO_3 en présence de différentes concentrations en inhibiteur. L'impédance est mesurée dans la gamme de 25 kHz – 100 mHz. La figure IV.16 montre l'évolution de l'impédance électrochimique pour différentes concentrations en inhibiteur. Nous remarquons qu'en présence d'inhibiteur à

différentes concentrations, une seule boucle est observée. L'impédance globale diminue suite à l'addition de 108 et 130 ppm de l'infusé (inhibiteur), les deux boucles capacitives se rapprochent, traduisant ainsi le pouvoir anti-tartre du produit. Par contre, l'ajout d'inhibiteur à des concentrations plus faibles (54 et 76 ppm) fait augmenter l'impédance globale du système électrochimique. Ceci reflète la formation d'un dépôt poreux de plus en plus épais et la difficulté que rencontrent ainsi les molécules de dioxygène pour atteindre la surface réactionnelle. Ces mesures d'impédance ont permis de confirmer les résultats trouvés par la chronoampérométrie. A travers ces derniers résultats, il a été possible de déterminer la quantité d'inhibiteur nécessaire pour empêcher la déposition de CaCO_3 .

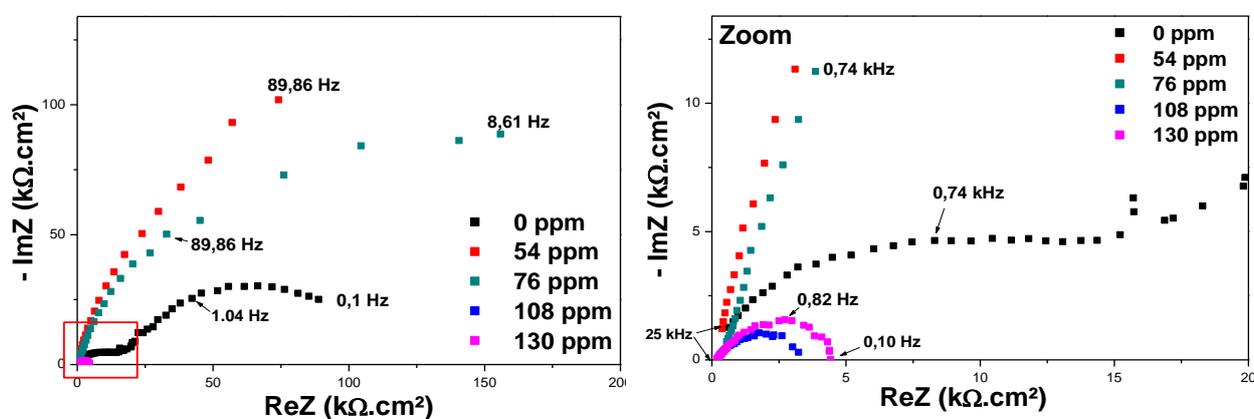


Figure IV.16 Diagrammes d'impédances obtenus à 500 tr/mn sur une électrode d'acier recouverte d'un dépôt de carbonate de calcium formé après $t = 140$ minutes en absence et en présence d'inhibiteur. Les concentrations en extrait PA1 utilisés sont indiquées sur les graphes. $TH = 28^\circ\text{F}$, $E = -1 \text{ V/ECS}$, $T = 293 \text{ K}$.

En vue de la détermination du taux de recouvrement de l'électrode en fonction du temps, des mesures en SIE sont effectuées *in situ* pour suivre l'évolution de l'impédance lors du dépôt de CaCO_3 à des concentrations différentes d'extrait PA1. Les mesures sont effectuées en mode potentiostatique avec une amplitude du signal de perturbation de 30 mV. La gamme de fréquence utilisée est comprise entre 100 mHz et 25 kHz. Les Figures IV.17, IV.18, IV.19, montrent l'évolution des diagrammes d'impédance, selon la représentation de Nyquist en fonction du temps. Les courbes en SIE sont enregistrées en chaque point (différents temps : 0 ; 10 ; 50 ; 80 ; 100 ; 110 ; 120 ; 140) sur la courbe CA (figure IV.13) et ceci pour différentes concentrations en extrait PA1.

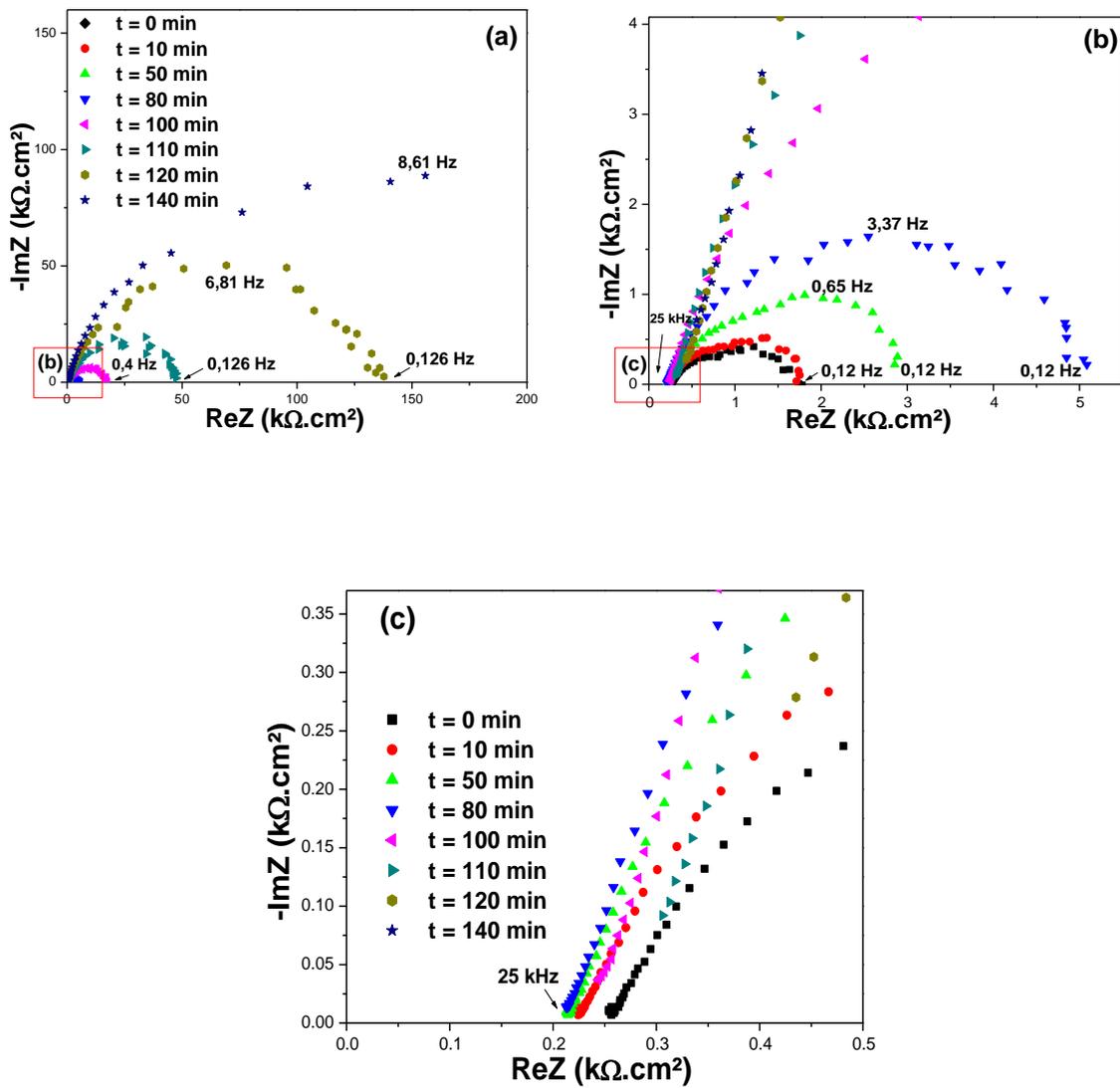


Figure IV.17 : Diagrammes SIE obtenus sur une électrode en acier polarisée à $-1V/ECS$ plongée dans une eau minérale à $28^{\circ}F$ en présence de 76 ppm d'extrait PA1. $\Omega=500$ tr/min.

$T = 293$ K.

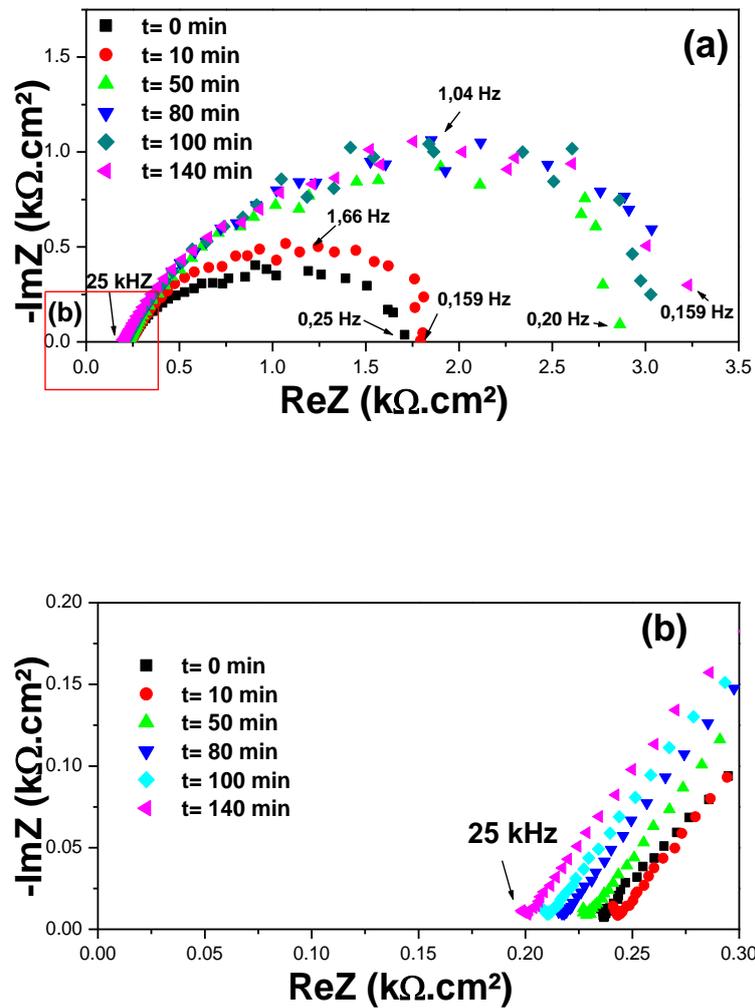


Figure IV.18 : Diagrammes SIE obtenus sur une électrode en acier polarisée à $-1V/ECS$ plongée dans une eau minérale à $28^{\circ}F$ en présence de 108 ppm d'extrait PA1. $\Omega=500$ tr/min.

$$T = 293 \text{ K.}$$

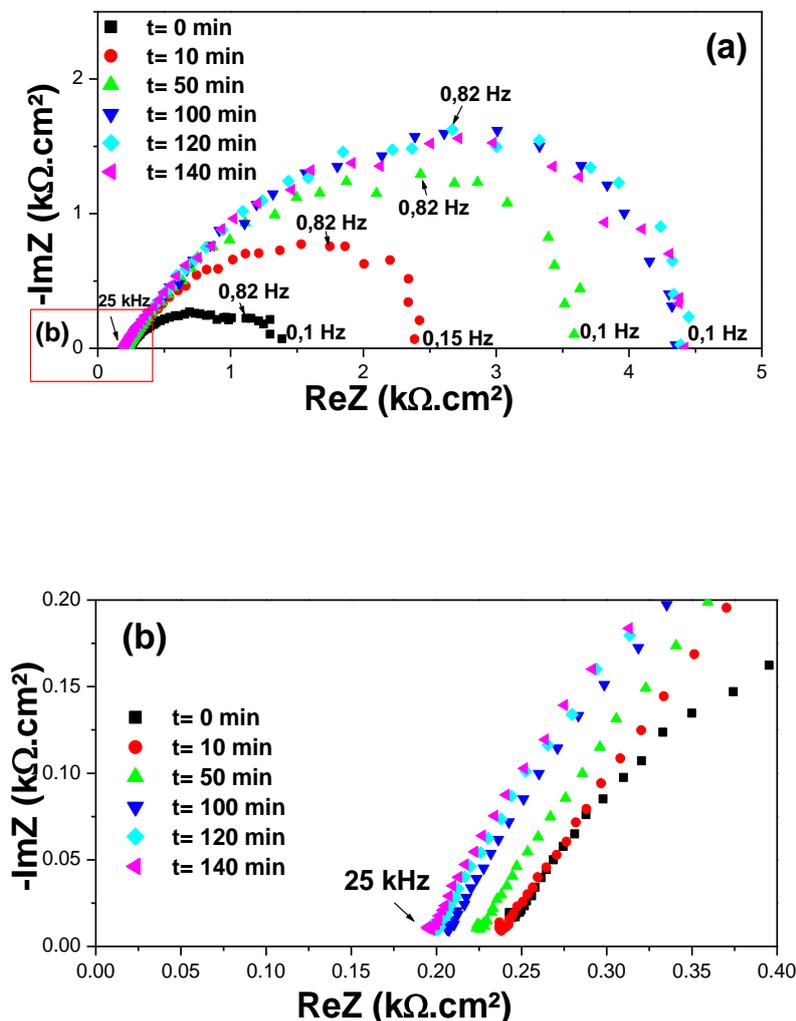


Figure VI.19 : Diagrammes SIE obtenus sur une électrode en acier polarisée à $-1V/ECS$ plongée dans une eau minérale à $28^{\circ}F$ en présence de 130 ppm d'extrait PAI. $\Omega=500$ tr/min.

$$T = 293 \text{ K.}$$

Les diagrammes de Nyquist obtenus (figure IV.17, IV.18 et IV.19) lors de la formation du tartre au cours du temps sont caractérisés par une seule boucle capacitive aplatie. En présence d'inhibiteur à 76 ppm (figure IV.17), l'impédance globale croît avec le temps d'immersion de l'électrode dans l'électrolyte, ce qui s'explique par la formation d'un dépôt de $CaCO_3$. A l'intersection avec l'axe des réels, la partie réelle haute fréquence définit une résistance R_{HF} en série avec l'impédance de réduction de l'oxygène. Pour une électrode nue, cette quantité est égale à la résistance de la solution R_s .

En présence d'inhibiteur, la résistance de la solution, R_s , diminue avec le temps d'immersion. Cette diminution est due à la présence d'une couche d'inhibiteur plus conductrice au voisinage de la surface de l'électrode. Les figures IV.18 et IV.19 montrent que l'impédance globale n'évolue quasiment plus après 50 minutes du temps d'immersion, ce qui s'explique par la formation d'un film d'inhibiteur qui protège la surface d'électrode. Ces résultats coïncident avec ceux obtenus en CA (figure IV.13).

Comme il a été dit auparavant, la diminution de R_{HF} peut être expliquée par la formation d'une couche poreuse d'inhibiteur qui empêche la diffusion de l'oxygène vers la surface métallique sous polarisation. Quel que soit la concentration d'inhibiteur, les diagrammes SIE peuvent être ajustés à l'aide du circuit électrique équivalent présenté sur la Figure IV.7. Il est possible d'accéder à la variation de la surface active, en suivant l'évolution de la capacité C_d au cours du dépôt de $CaCO_3$. Comme on l'a expliqué déjà, les valeurs de capacité haute fréquence permettent de déduire le taux de recouvrement de l'électrode ($\theta = 1 - C_d/C_{d0}$) où C_{d0} correspond à la valeur de la capacité haute fréquence à $t = 0$ et C_d après un temps de dépôt t . Les variations de C_d et de θ en fonction du temps sont représentées respectivement sur les figures IV.20 et IV.21.

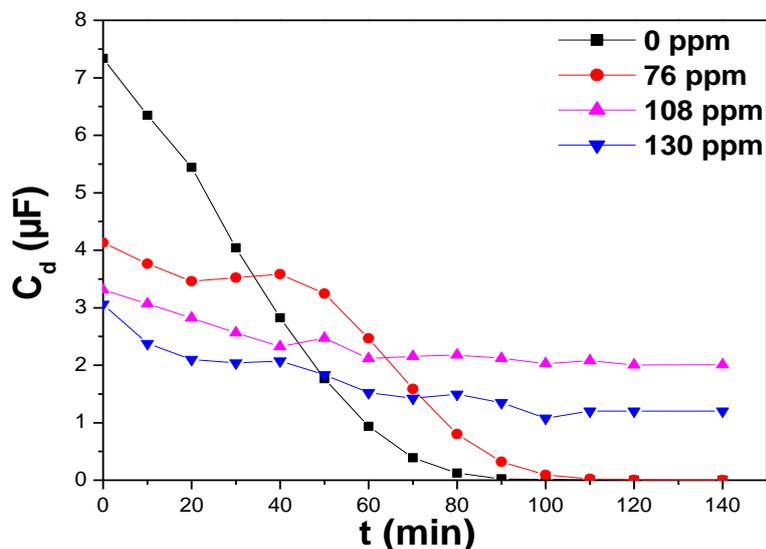


Figure IV.20 : Variation de la capacité C_d à $-1V/ECS$ en présence d'inhibiteur à différentes concentrations.

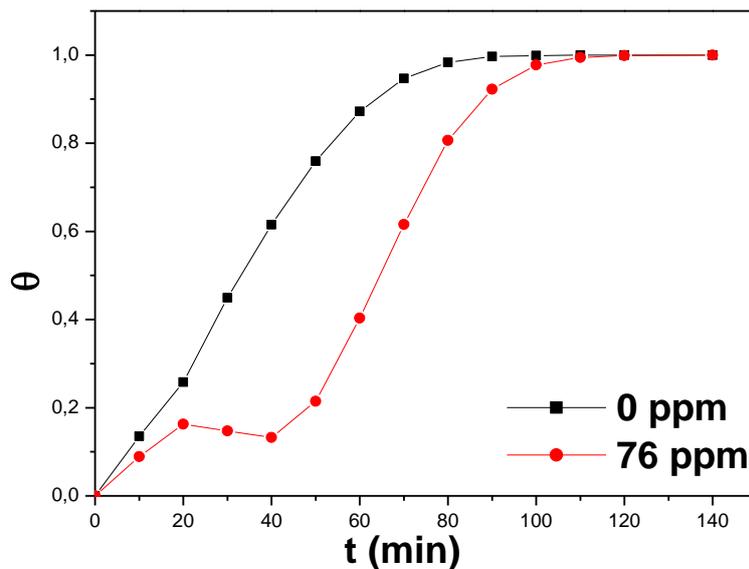


Figure IV.21 : Variation du taux de recouvrement déterminé en fonction du temps de dépôt de CaCO_3 en présence d'inhibiteur à différentes concentrations.

En absence et en présence d'extrait PA1 à 76 ppm, la diminution de la capacité en fonction du temps (figure IV.20) est plus nette que celle de l'intensité de courant. Ceci traduit une surface active qui diminue plus rapidement que le courant. C'est la manifestation d'une hétérogénéité de la distribution du courant entre les grains pour un dépôt non uniforme. La croissance de CaCO_3 sur l'électrode peut être décrite par différentes étapes de recouvrement de l'électrode. Durant la nucléation des germes de CaCO_3 , C_d ne varie pas beaucoup. Après l'étape de nucléation, le cristal déjà formé continue de croître, signe que le recouvrement de la surface de l'électrode est progressif (figure IV.21).

En présence d'extrait PA1 pour des concentrations à 108 et à 130 ppm, nous remarquons une légère chute de C_d . Ceci pourrait s'expliquer par l'adsorption de certaines biomolécules de l'extrait à l'interface traduisant un recouvrement partiel de la surface de l'électrode. Ce résultat est en accord avec la légère chute de courant obtenue en mode stationnaire (courbe CA, figure IV.13). On peut constater alors que ces résultats sont bien en accord avec ceux trouvés lors des analyses chronoampérométriques.

Pour confirmer la présence du film d'inhibiteur au voisinage de la surface, nous avons entrepris d'étudier l'effet de l'inhibiteur sur le courant de réduction de l'oxygène dissous à différentes vitesses de rotation pour différents temps d'immersions.

IV.2. Influence de la vitesse de rotation sur l'inhibition de l'entartrage

Pour mieux comprendre le mode d'action de l'inhibiteur, il est nécessaire d'étudier l'effet de la vitesse de rotation sur la formation de la couche de tartre en présence de l'inhibiteur. Les tests ont été effectués à des différentes vitesses de rotation (100-1500 tr/min) dans l'eau minérale potable à 28 °F, en absence et en présence d'extrait PA1 à différentes concentrations. Les courants sont normalisés par l'intensité I_0 obtenus à $t = 0$ min. I_0 représente le courant limite de diffusion de l'oxygène dissous sur une surface nue.

En absence d'inhibiteur (figure IV.22a), le temps d'entartrage diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation jusqu'à une valeur limite, Ω_{lim} . Le dépôt de $CaCO_3$ est contrôlé par la diffusion et la convection (tableau IV.2.). La vitesse de formation du film de $CaCO_3$ dans ces conditions hydrodynamiques est limitée par la vitesse de rotation de l'électrode. Au delà de Ω_{lim} , la convection n'a plus d'effet sur le dépôt de $CaCO_3$. La vitesse limite déterminée expérimentalement est voisine de 500 tr/min. On peut en déduire que l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode, jusqu'à la valeur Ω_{lim} , se traduit par une augmentation de la vitesse d'entartrage. Ce comportement a été observé par plusieurs auteurs [5, 15, 16].

Deslouis *et al.* [17] ont montré que la vitesse de rotation est un facteur limitant pour les vitesses de formation des dépôts de $CaCO_3$ dans l'eau de mer synthétique exempte des cations Mg^{2+} . Ces travaux ont montré que pour des vitesses de rotation au dessus d'une valeur Ω_{lim} de 360 tr/min, la vitesse de déposition de $CaCO_3$ est régie par la concentration Ca^{2+} en solution.

Garcia *et al.* [18] ont utilisé une cellule à canal pour étudier l'effet du débit sur le processus d'entartrage. Ces travaux ont montré que l'effet du débit est assez complexe. En régime laminaire, la vitesse d'entartrage augmente et le temps d'entartrage diminue pour une augmentation du débit. En régime turbulent, l'évolution observée n'est pas claire. L'interprétation est rendue plus difficile par le fait que le courant de réduction de l'oxygène n'est pas le courant limité par la diffusion.

En présence d'extrait PA1 à des concentrations inférieures (54 et 76 ppm) à la concentration optimale (108 ppm) et pour différentes vitesses de rotation (100, 250, 500, 1000 et 1500 tr/min) (figures IV.22b et IV.22c), on remarque que l'entartrage est partiellement inhibé. Au début, le courant mesuré reste constant puis il diminue progressivement pour atteindre une valeur quasi-nulle (courant résiduel) correspondant au blocage de l'électrode. Ce comportement traduit, comme expliqué auparavant, un effet d'inhibition apporté par l'extrait

PA1 retardant ainsi la germination/ croissance de $CaCO_3$. Pour une même concentration en extrait PA1 (54 et 76 ppm), nous remarquons que le temps d'entartrage diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation jusqu'à Ω_{lim} voisine de 500 tr/min (tableau IV.2), comportement identique à celui observé en absence d'inhibiteur. Une influence du transport de matière est donc observée uniquement pour les faibles vitesses de rotation. Au voisinage de 500 tr/min, l'effet du transport de matière disparaît et la vitesse de précipitation du tartre restait inchangée.

En présence d'extrait PA1 à des concentrations 108 et 130 ppm, figures IV.22d et IV.22e, le courant décroît pour toutes les vitesses de rotation et tend vers une valeur limite non nulle pour des temps longs sous polarisation. Cette observation est différente de celle mentionnée ci-avant (0 et 54 et 76 ppm en extrait PA1) où l'intensité du courant était presque nulle. Nous sommes donc en présence d'un film inhibiteur qui agit comme une barrière vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène vers la surface d'électrode. La vitesse de formation du film d'inhibiteur dans ces conditions hydrodynamiques semble être limitée par la vitesse de rotation de l'électrode. Au delà de la vitesse limite, la convection n'a plus d'effet sur le film d'inhibiteur. La vitesse limite est voisine de 500 tr/min. On pourrait en déduire que l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode, jusqu'à la vitesse limite, se traduit par une meilleure protection de la surface de l'électrode. L'inhibiteur empêche complètement la déposition de $CaCO_3$ et cela quel que soit la vitesse de rotation.

En conclusion, la déposition de $CaCO_3$ est contrôlée par une cinétique mixte pour des vitesses d'agitations inférieures à 500 tr/min. Par contre, à des vitesses d'agitation supérieures à 500 tr/min la déposition de $CaCO_3$ est purement cinétique. Le mode général d'action de l'inhibiteur à ces concentrations reste toutefois le même quel que soit la vitesse de rotation.

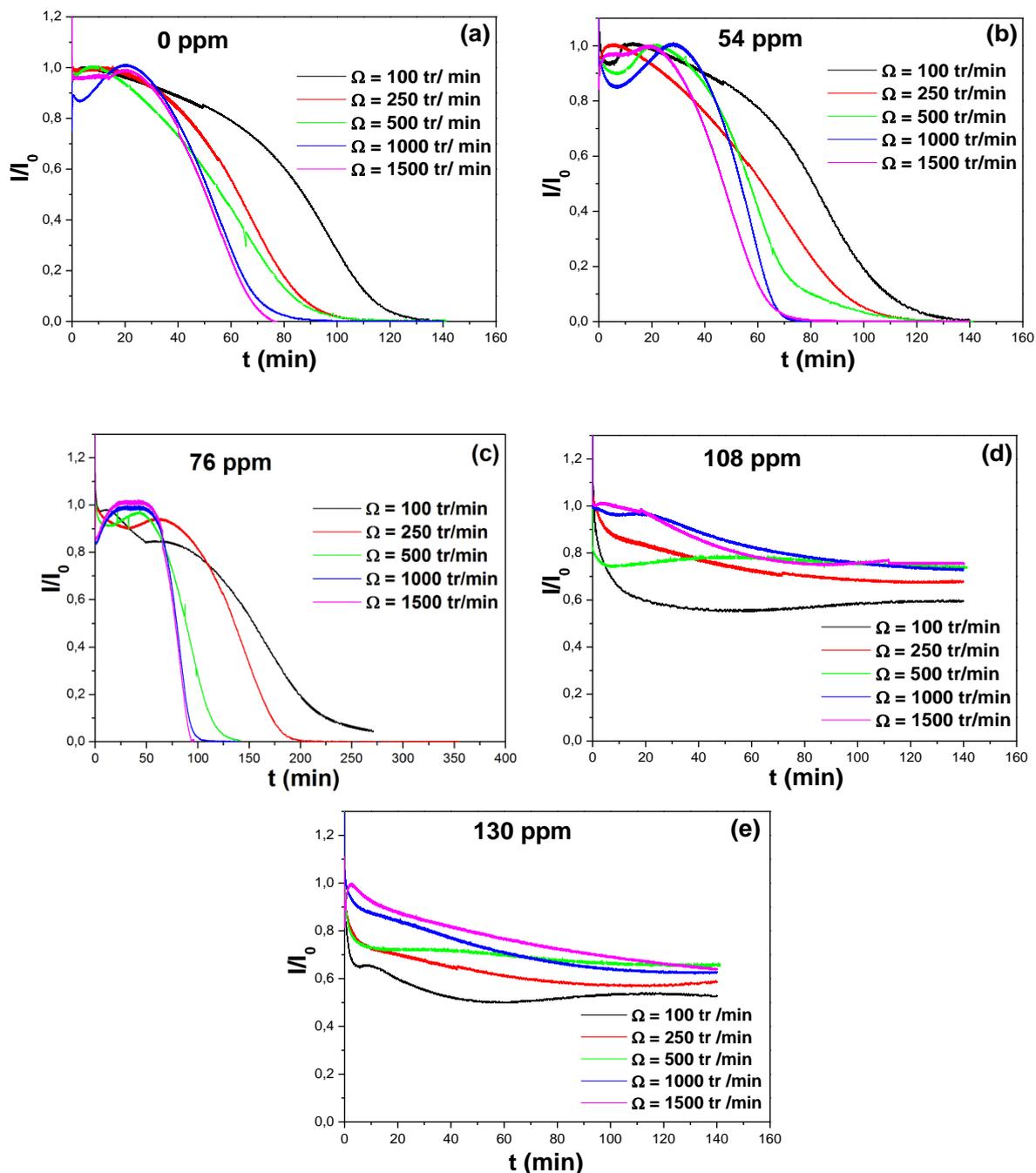


Figure IV.22 : Courbes CA obtenues à $T= 293\text{ K}$ sur une électrode en acier dans une eau minérale à 28°F à différentes vitesses de rotation et en présence d'extrait PAI à différente concentration. (a):0 ppm, (b):54 ppm, (c):76 ppm, (d):108 ppm, (e):130 ppm. I_0 représente le courant limite de diffusion de l'oxygène dissous sur une surface nue.

Vitesse de rotation (tr/min)	Temps t'entartrage (min)		
	0 ppm	54 ppm	75 ppm
100	115	109	224
250	90	96	177
500	85	75	113
1000	71	66	93
1500	70	63	92

Tableau IV.2 : Variation du temps d'entartrage en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode en acier dans une eau minérale à 28 °F.

IV.3. L'effet de l'inhibiteur sur le courant de réduction de l'oxygène

Des mesures du courant limite de réduction de l'oxygène dissous ont été réalisées à des différentes vitesses de rotation et en présence d'inhibiteur à des concentrations 108 et 130 ppm. La relation $I_L = f(\Omega^{1/2})$ correspondante a été reportée dans les figures IV.23, IV.24. Les graphes font apparaître une relation linéaire, montrant que la diffusion de l'oxygène en présence d'inhibiteur est l'étape limitante. Toutefois, les pentes correspondantes sont inférieures à celle de Levich. Le coefficient de diffusion de l'oxygène diminue de manière conséquente en présence d'extrait PA1. Ceci est une nouvelle confirmation que le film d'inhibiteur sur la surface de l'électrode agit comme une barrière à la diffusion de l'oxygène dissous vers la surface. Le film d'inhibiteur constitue une couche poreuse dont son épaisseur est aussi en fonction de $\Omega^{1/2}$. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats précédents. On admettra que la viscosité de la solution ne change pas en présence du film d'inhibiteur.

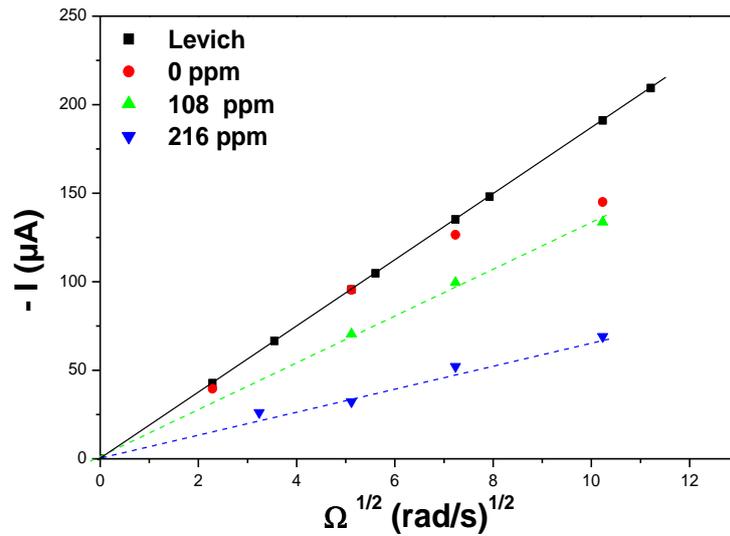


Figure IV. 23 : Evolution du courant limite en fonction de $\Omega^{1/2}$ à différentes concentrations d'extraits PAI et pour un temps d'immersion initial ($t= 0$ min) de l'électrode en acier dans une solution minérale à 28°F.

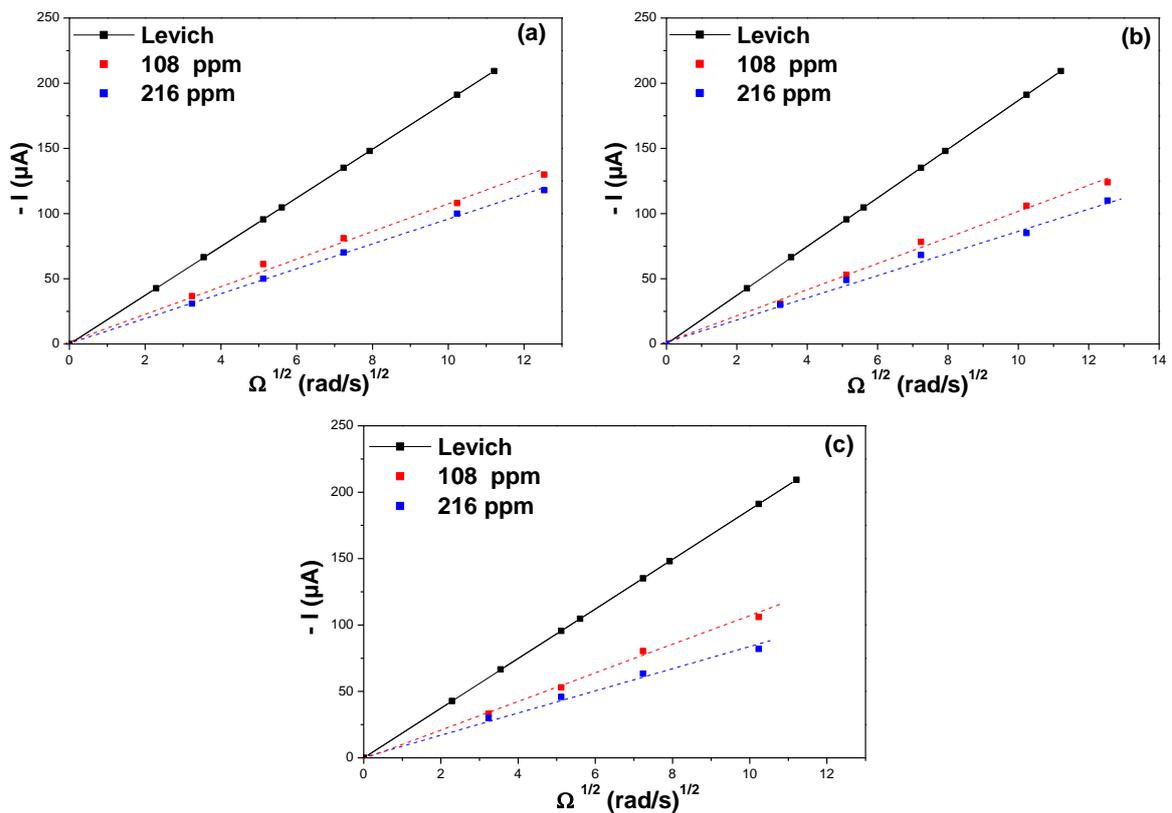


Figure VI. 24 : Evolution du courant limite en fonction de $\Omega^{1/2}$ à différentes concentrations d'extraits PAI et pour différents temps d'immersion de l'électrode en acier dans une solution minérale à 28°F. (a):10 min, (b):50 min, (c):130 min.

IV.4. Caractérisation de la couche d'inhibiteur par impédance électrohydrodynamique

Les diagrammes obtenus en impédance électrohydrodynamique (EHD) ont été enregistrés à un potentiel de -1 V/ECS à des différents temps d'immersion et pour des vitesses de rotation comprises entre 300 et 1200 tr/min. Pour chaque mesure en impédance EHD, les fréquences de modulation sont dans la gamme 0,05 Hz-10 Hz. Les résultats obtenus sont représentés en coordonnées de Bode par les figures IV.25 et IV.26. Le module réduit (A/A_0) et la phase en degrés sont tracés en fonction de la fréquence réduite $p = 2\pi f/\Omega$. Les courbes notées "blanc" sont obtenues pour une mesure avec une électrode nue dans une solution neutre de Na_2SO_4 à 10^{-2} M exempte d'extrait PA1. Les courbes sont déplacées vers de plus basses valeurs de A/A_0 et de la phase quand la vitesse de rotation de l'électrode augmente. En plus, les phases ne tendent pas vers une valeur limite lorsque la fréquence tend vers l'infini : elles varient en fonction de la fréquence de manière monotone. Ce comportement est cohérent avec une diffusion à travers une couche poreuse recouvrant l'électrode [19]. Cependant, ce déplacement semble se stabiliser pour des temps d'immersion voisins de 50 minutes.

Pour vérifier le caractère d'une couche poreuse, une mesure en impédance EHD a été effectuée à différentes vitesses de rotation de l'électrode (300, 600 et 1200 tr/min) pour un film d'inhibiteur formé à 500 tr/min et sous polarisation à -1 V/ECS pendant 200 minutes. L'analyse de la figure VI.27 montre que le caractère de couche poreuse homogène et isotrope s'observe pour le film d'inhibiteur formé puisque les données ne sont pas réductibles par la fréquence p . De plus, les phases ne tendent pas vers une valeur limite lorsque la fréquence tend vers l'infini. L'absence d'un blocage partiel de l'électrode permet de conclure que l'inhibiteur forme une couche fine et uniforme sur toute la surface d'électrode. Ceci vient appuyer les résultats et conclusions précédents sur l'existence d'un film inhibiteur influençant la diffusion moléculaire de l'oxygène à l'interface d'électrode/ film/ solution.

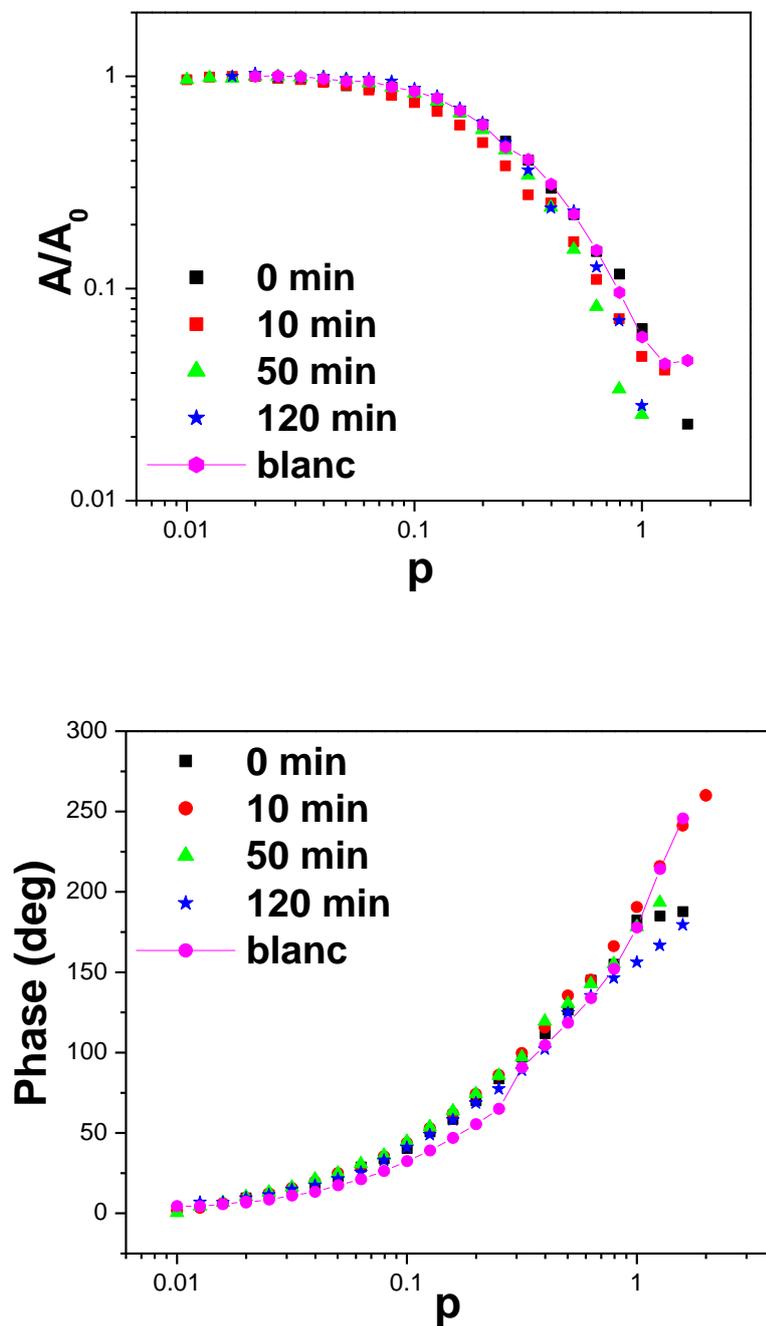


Figure IV.25 : Diagrammes EHD obtenus sur une électrode en acier polarisée à $-1V/ECS$ plongée dans une eau minérale à $28^{\circ}F$ en présence de 108 ppm d'inhibiteur. $T = 293 K$, $\Omega=300 tr/min$.

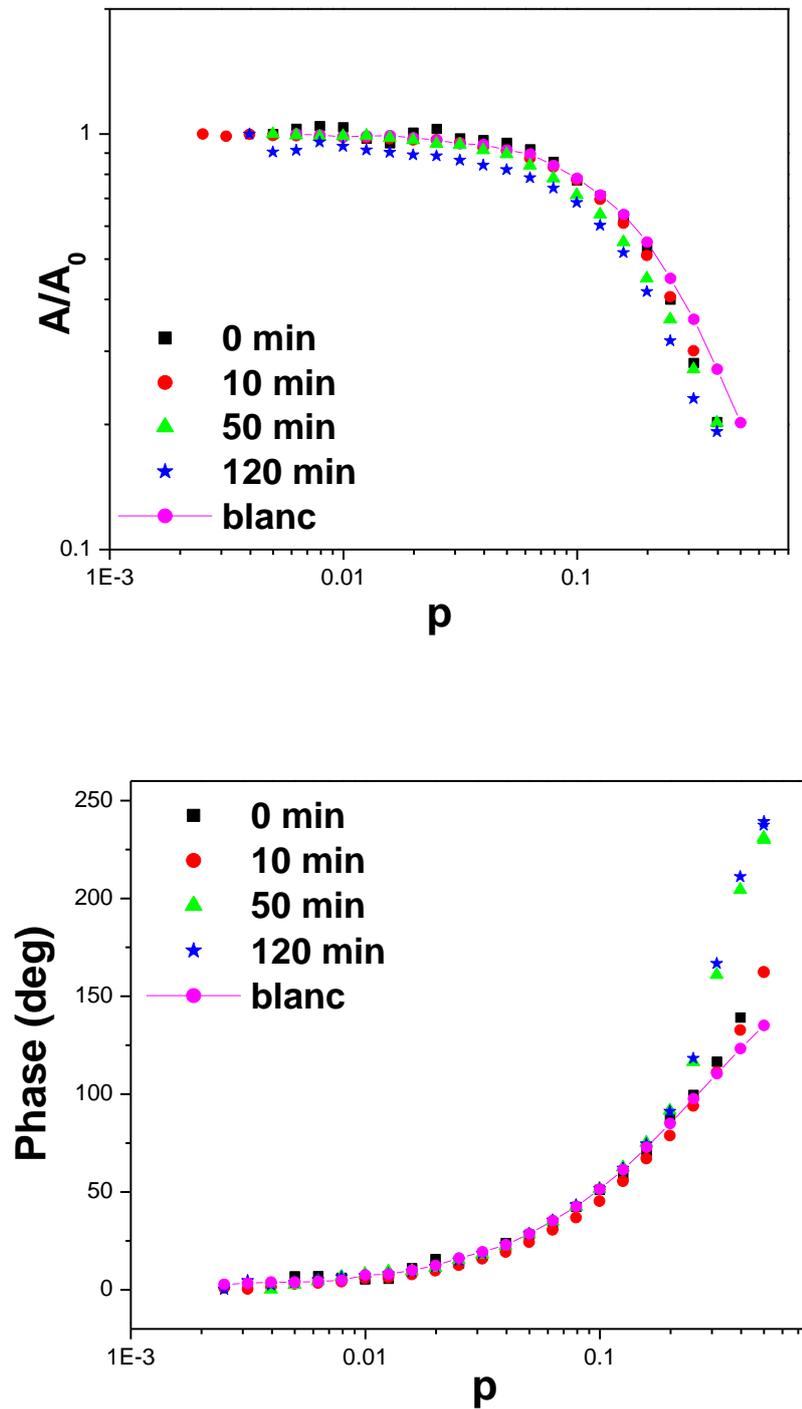


Figure IV.26 : Diagrammes EHD obtenus sur une électrode en acier polarisée à $-1V/ECS$ plongée dans une eau minérale à $28^\circ F$ en présence de 108 ppm d'inhibiteur. $T = 293\text{ K}$, $\Omega = 1200\text{ tr/min}$.

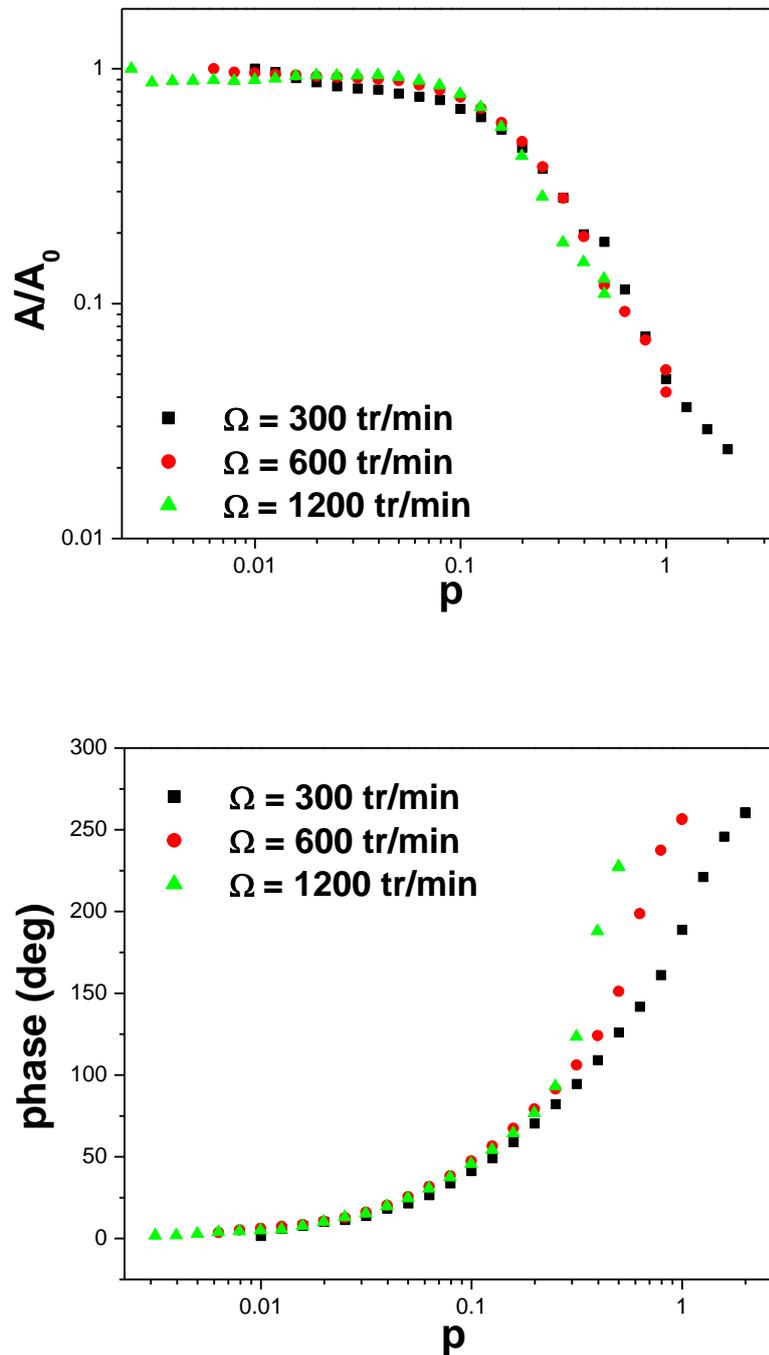


Figure IV.27 : Mesures d'impédance EHD à 300, 600 et 1200 tr/min pour un film inhibiteur formé sur une électrode en acier polarisée à -1V/ECS, plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 108 ppm d'extrait PA1, pendant 200 minutes, $T = 293$ K, $\Omega = 500$ tr/min.

IV.5. Influence de l'extrait PA1 sur la germination/ croissance de $CaCO_3$

Pour mettre en évidence l'effet de l'extrait PA1 sur une couche de $CaCO_3$ en formation et sur la croissance des cristaux de $CaCO_3$, nous avons introduit la concentration optimale d'inhibiteur (108 ppm) après 10 minutes d'entartrage accéléré dans une eau exempte d'inhibiteur au départ. La comparaison des courbes CA sans et avec addition d'inhibiteur est montrée sur la figure IV.28. Nous remarquons qu'à partir de l'instant t où l'extrait PA1 est introduit, la cinétique de dépôt de $CaCO_3$ est ralentie. Le courant diminue lentement jusqu'à ce qu'il se stabilise à une valeur de $(-36 \mu A)$. L'extrait PA1 a un effet direct sur la croissance des cristaux de $CaCO_3$. Garcia *et al.* [18] ont également observé une réduction immédiate de la vitesse de précipitation après introduction de l'acide 1-hydroxyéthylène-1,1-diphosphonique (HEDP). Les images MEB (figure IV.29) confirment les conclusions précédentes. En effet, ces photos ne montrent ni variations importantes des tailles, ni nombre des cristaux, et ni apparition de nouvelles formes. En conclusion, l'extrait PA1 bloque la croissance des cristaux de $CaCO_3$.

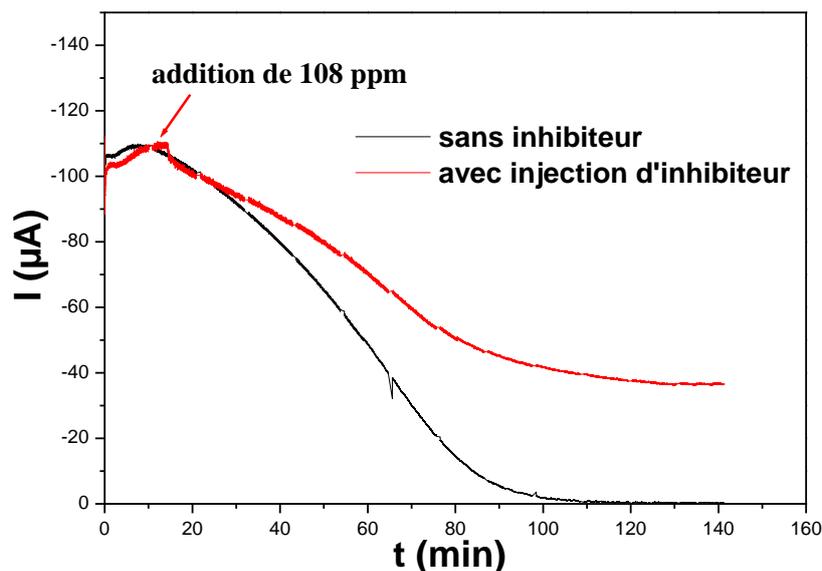


Figure IV. 28 : Courbe CA montrant l'effet de l'injection d'extrait PA1 au bout de 10 minutes d'entartrage accéléré. ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega= 500tr/min$, $T = 293 K$.

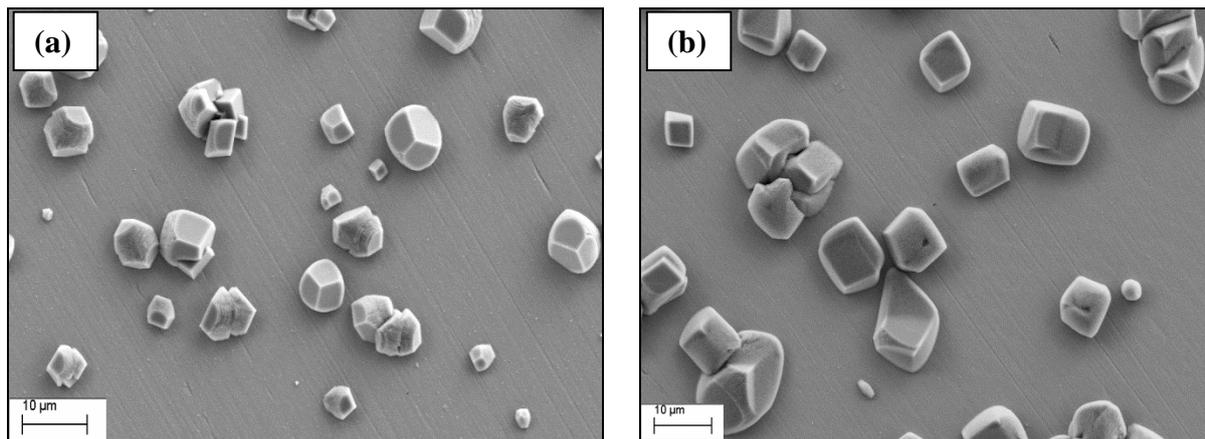


Figure IV. 29 : Images MEB de la surface de l'acier montrant l'effet de l'injection d'inhibiteur au bout de 10 minutes d'entartrage accéléré. (a): 0 ppm, (b): 108 ppm. ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega = 500\text{tr/min}$, $T = 293\text{ K}$.

IV.6. Etude de la rémanence de l'effet de l'inhibiteur après rinçage

Pour évaluer la rémanence de l'effet de l'inhibiteur, après la stabilisation du courant ($-80\mu\text{A}$) suite à l'addition de l'inhibiteur, l'électrode a été rincée et une nouvelle polarisation a été appliquée à l'électrode, dans une eau exempte d'inhibiteur, pour vérifier si l'effet de l'inhibiteur subsiste après le rinçage. Les différentes étapes du test avec et en absence d'inhibiteur sont représentées par les chiffres sur la figure IV.30.

En présence d'inhibiteur (1), le courant reste pratiquement constant ($-80\mu\text{A}$), cela est dû à l'effet inhibiteur de l'extrait PA1. Comme prévu celui-ci empêche la précipitation de CaCO_3 sur l'électrode d'acier. Après 140 minutes, la polarisation de l'électrode est stoppée (2), et l'électrode est rincée à l'eau bidistillée, et remise dans une nouvelle solution d'eau minérale exempte d'inhibiteur. Par la suite, nous appliquons à nouveau le potentiel optimal d'entartrage (-1V/ECS) ; le courant de réduction de l'oxygène commence à diminuer après quelques minutes de polarisation indiquant la diminution de la surface active de l'électrode jusqu'au blocage total par le carbonate de calcium (3). On peut dire que le rinçage de l'électrode a pour effet d'éliminer le film d'inhibiteur adsorbé sur la surface métallique. Par conséquent, l'électrode n'est plus protégée contre l'entartrage. On peut aussi en conclure que, d'une part, l'effet de l'inhibiteur ne demeure pas après rinçage, et d'une autre part son action nécessite sa présence en solution. L'inhibiteur n'est probablement pas physisorbé. Le film d'inhibiteur qui se forme sur l'électrode est maintenu par un équilibre entre inhibiteur adsorbé et inhibiteur en solution. Garcia *et al* [20] ont montré que l'effet de l'inhibiteur HEDP ne persiste pas après le

rinçage, son adsorption sur les sites privilégiés est réversible, ce qui explique pourquoi de très faibles concentrations d'inhibiteurs sont généralement utilisées.

Une observation au MEB de l'état de surface d'électrode après le blocage total (3) par CaCO_3 est effectuée (figure IV.31). Le recouvrement de la surface est bien visible par un dépôt de carbonate de calcium. Nous observons en grande majorité la calcite. Cette dernière est associée à une autre forme cristalline du CaCO_3 , à savoir la vaterite (peu visible sur la photo MEB) présentant l'aspect de volcans aplanis.

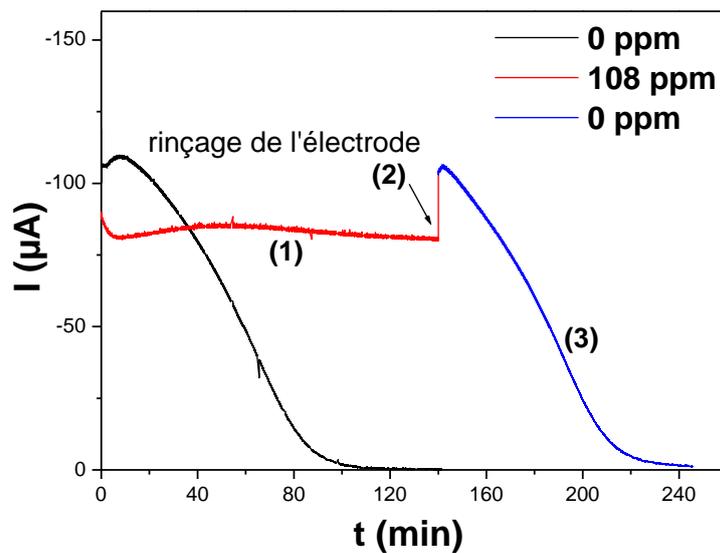


Figure IV.30 : Courbe CA montrant la rémanence de l'effet de l'inhibiteur après rinçage. (1): polarisation de l'électrode à -1 V/ECS en présence d'inhibiteur à 108 ppm, (2): arrêt de la polarisation et rinçage de l'électrode, (3) : reprise de la polarisation (-1V/ECS) dans une eau sans inhibiteur jusqu'à blocage de l'électrode. $ET = \text{Acier au carbone}$, $TH = 28^\circ\text{F}$,
 $\Omega = 500 \text{ tr/min}$, $T = 293 \text{ K}$.

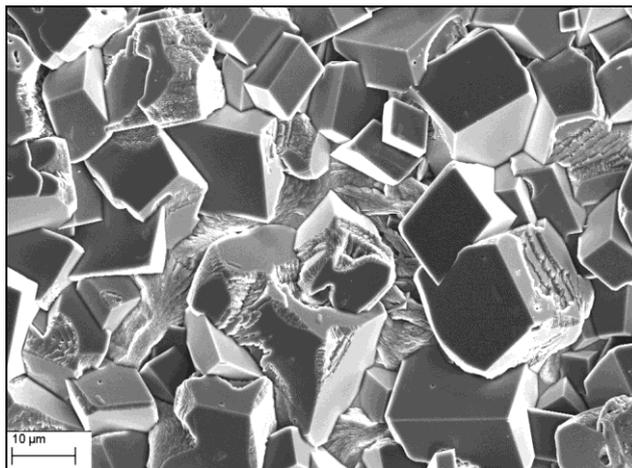


Figure IV. 31 : Image MEB de la surface de l'acier après le blocage total avec CaCO_3 . Image correspond à la courbe CA (3). ET= Acier au carbone, TH=28°F, $\Omega= 500\text{tr/min}$, $T = 293\text{ K}$.

IV.7. Mise en évidence de l'effet de la température sur l'extrait PA1

L'étude de l'influence de la température sur la précipitation de CaCO_3 est effectuée entre 20 et 60°C. Les expériences ont été réalisées avec une eau minérale potable à 28 °F et à différentes concentrations d'extrait PA1.

IV.7.1. Etude en absence d'inhibiteur

IV.7.1.1. Courbe chronoampérométriques (CA)

Nous avons choisi pour cette étude, concernant l'influence de la température sur la formation des dépôts calcaires, une gamme de température comprise entre 20 et 60°C en imposant le potentiel de réduction de l'oxygène dissous -1 V/ECS et une vitesse de rotation de l'électrode de travail de 500 tr/min dans une eau minérale à 28°F. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure IV.32. L'élévation de la température accélère nettement le dépôt de carbonate de calcium. En effet, le temps d'entartrage est de 89 minutes à 20°C puis passe respectivement à 41 et à 35 minutes pour les températures de 45 et 60°C. Dans la littérature [21], il est mentionné que la valeur du produit de solubilité du carbonate de calcium (CaCO_3) diminue pour les températures élevées. Par exemple, le K_S de la calcite est de $10^{-8,48}$ à 25°C et passe à $10^{-8,66}$ à 50°C. Contrairement à la plupart des produits peu solubles, la croissance cristalline du carbonate de calcium à température élevée serait donc accélérée, ce qui permettrait une formation plus rapide de dépôts. Nous constatons également que le courant initial enregistré est de plus en plus élevé à mesure que la température du milieu est plus élevée. Ceci peut être expliqué par une augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène

dissous (D_{O_2}) à plus haute température [22]. La température modifie notamment la teneur en oxygène dissous et la cinétique de précipitation de $CaCO_3$, conduisant à des dépôts riches en $CaCO_3$, ce qui est en bon accord avec les travaux présentés dans la littérature (chapitre I, § I-2-3-1).

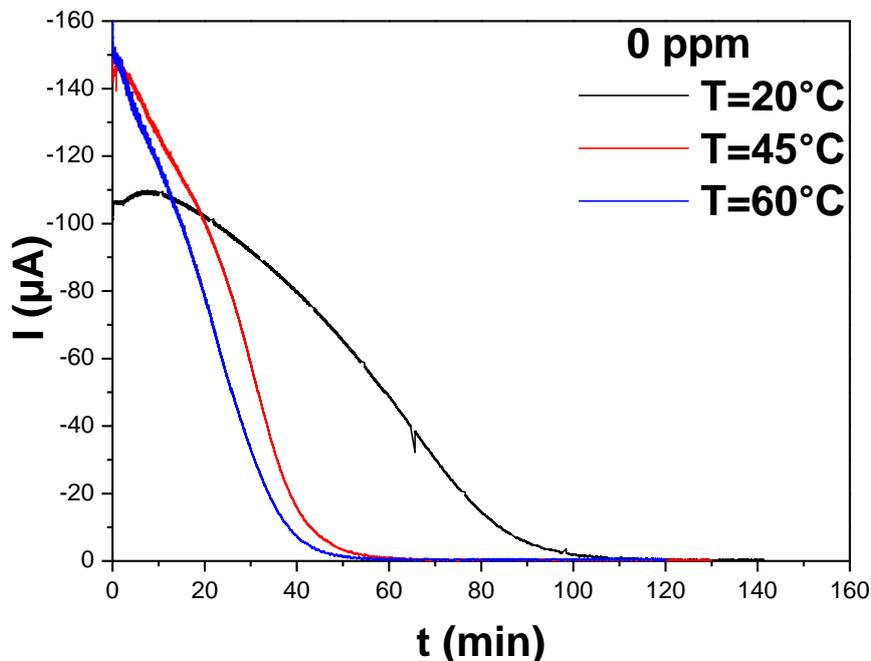


Figure IV. 32 : Courbes témoins CA en absence d'extrait PA1 d'une eau minérale à 28°F pour différentes températures, ET = acier au carbone, $\Omega = 500$ tr/min, $E = -1$ V/ECS.

IV.7.1.2. Observation des dépôts de carbonate de calcium par MEB

L'observation des dépôts au MEB (figure IV.33) montre que la température change la cristallographie des cristaux de $CaCO_3$. À $20^\circ C$, on observe la calcite, la structure morphologique est rhomboédrique et les cristaux sont bien formés sans défauts superficiels (figure IV.33a). À $45^\circ C$, la calcite est associée à la vaterite présentant l'aspect de planèze (figure IV.33b). Tandis qu'à $60^\circ C$, on observe un dépôt mixte de calcite et d'aragonite sous sa forme classique constituée d'aiguilles allongées qui se ramifient en épaisseur et en hauteur à partir de la calcite (figure IV.33c). Il semble que la température joue un rôle dans la germination des phases cristallines, les températures les plus basses ($20^\circ C$) favorisent l'apparition de la calcite, les températures les plus élevées ($60^\circ C$), celle de l'aragonite.

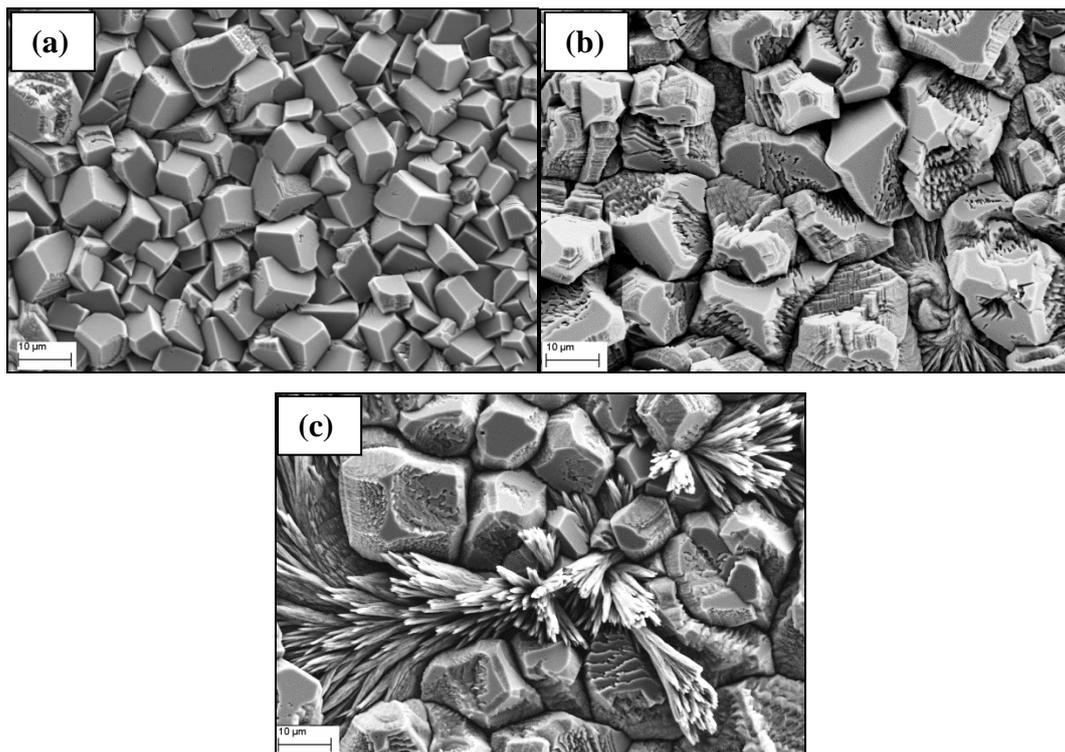


Figure IV.33 : Photos MEB obtenus sur un dépôt de tartre formé après 140 minutes dans une solution minérale à 28°F en absence d'inhibiteur. $\Omega=500$ tr/min. $E=-1V/ECS$. (a) : 20°C, (b) : 45°C et (c) : 60°C.

IV.7.2. Etude en présence d'inhibiteur

L'inhibiteur vert a prouvé son efficacité à température ambiante (20°C). Il est intéressant d'explorer sa stabilité et efficacité à hautes températures vu qu'il sera destiné à l'utilisation dans des circuits de refroidissement où le phénomène d'entartrage provoque le plus des dégâts aussi bien thermiques qu'économiques.

IV.7.2.1. Courbes chronoampérométriques (CA)

Les tests d'inhibition sont menés dans l'eau minérale à 28°F pour les trois températures élevées : 45, 50 et 60°C. Le potentiel de -1 V/ECS est appliqué, ainsi qu'une vitesse de rotation de 500 tr/min sur une durée totale d'immersion de 140 minutes. Sur la figure IV.34 sont représentées les courbes CA obtenues en présence 108 ppm d'inhibiteur à différentes températures. Nous remarquons que les courants initiaux sont proportionnels à la température. C'est l'effet de la température sur le coefficient de diffusion de l'oxygène dissous dans la solution [22]. A 20°C le courant reste relativement stable au cours du temps (-80 μA) comparativement à celui obtenu à 45, 50 et 60°C. Alors que, des chutes du courant sont

enregistrées pour les températures 45, 50 et 60°C respectivement à partir d'environ 1 heure. Il est à noter que les chutes du courant enregistrées à 45, 50 et 60°C sont brutales ce qui permet de dire que la concentration d'extrait PA1 (108 ppm), précédemment optimisée, n'est plus suffisante pour inhiber la précipitation de $CaCO_3$ à température élevée. Les chutes de courant enregistrés à 45, 50 et 60 °C par rapport à une température 20°C sont respectivement 50, 72 et 73 %. En augmentant progressivement la concentration en inhibiteurs, on observe un effet notable de la température sur l'inhibition du dépôt de $CaCO_3$ (Figure IV.35 et IV.36).

La figure IV.35 représente l'évolution du courant en fonction du temps dans une solution minérale à 28°F de dureté en présence de 130 ppm d'inhibiteur à différentes températures (20, 45, 50 et 60°C). Nous remarquons que les courants initiaux sont proportionnels à la température. Le même comportement avait été observé en absence d'inhibiteur. Il s'agit donc bien d'un effet de la température sur la teneur d'oxygène dissous dans la solution. Nous constatons également que les courants enregistrés à 20 et à 45°C sont relativement constants jusqu'à la fin de l'expérience. Alors que, des chutes du courant sont enregistrées pour les températures 50 et 60°C respectivement à partir d'environ 60 et 100 minutes. Il est à noter que la chute du courant enregistrée à 50 et 60°C est brutale ce qui permet de dire que l'inhibiteur vert perd de son efficacité à haute température. La concentration de 130 ppm en extrait PA1 paraît suffisante pour empêcher la formation de carbonate de calcium quand la température de la solution est portée à 45°C.

La figure IV.36 représente l'évolution du courant en fonction du temps dans une solution minérale à 28°F de dureté en présence de 216 ppm d'inhibiteur à différentes températures (50 et 60°C). Les courants enregistrés au cours du temps sont faibles (autour de -5 μA). Cela signifie que la précipitation du carbonate de calcium est partiellement inhibée à 50 et 60°C.

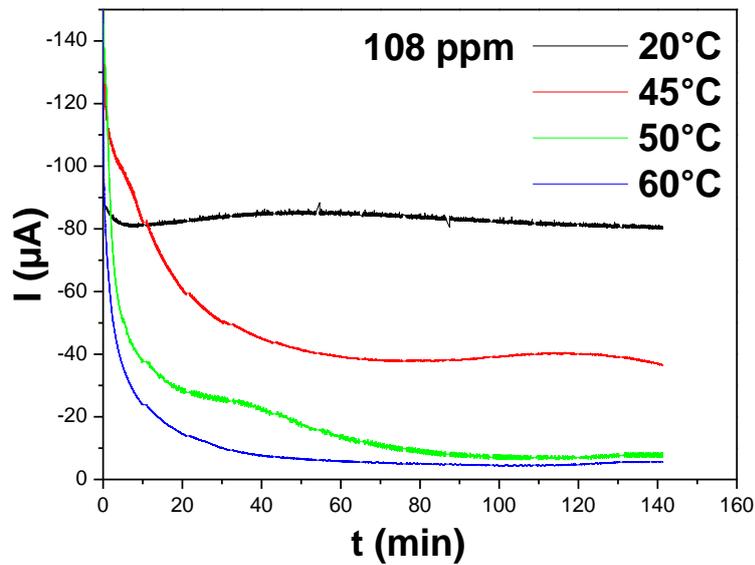


Figure IV. 34 : Courbes CA obtenues sur une électrode en acier plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 108 ppm d'inhibiteur à des différentes températures.

$\Omega=500$ tr/min. $E=-1\text{V}/\text{ECS}$.

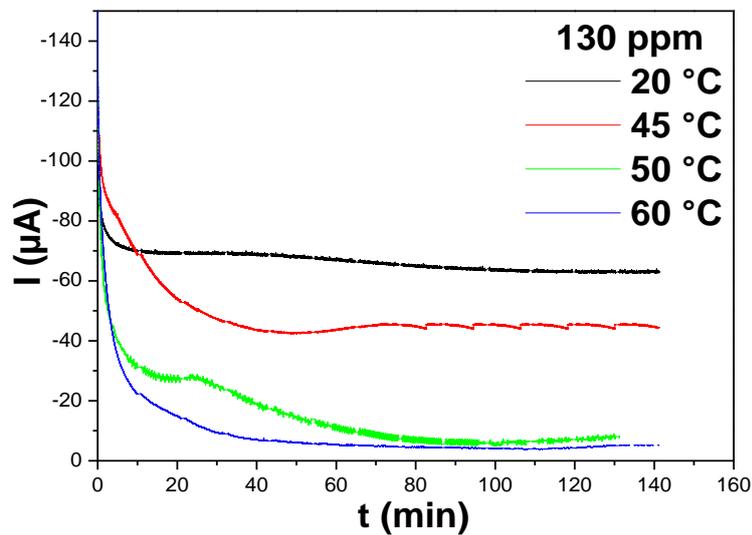


Figure IV. 35 : Courbes CA obtenues sur une électrode en acier plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 130 ppm d'inhibiteur à des différentes températures.

$\Omega=500$ tr/min. $E=-1\text{V}/\text{ECS}$.

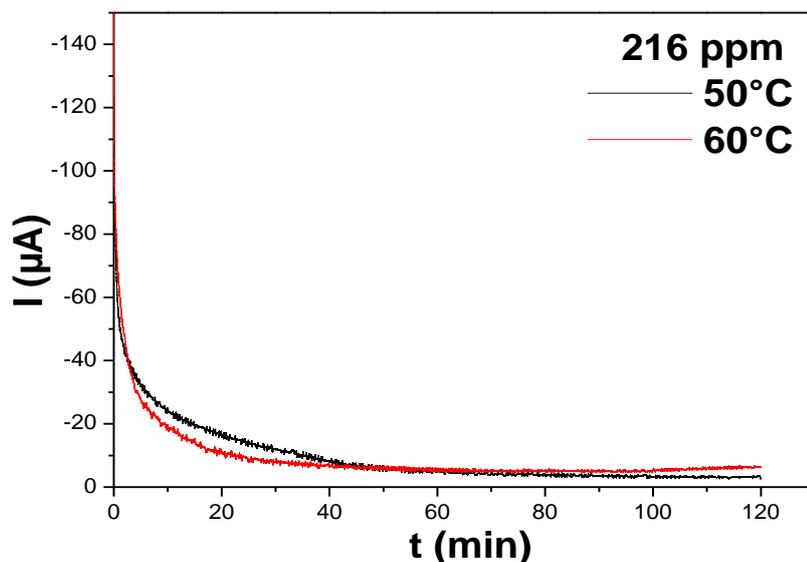


Figure IV.36 : Courbes CA obtenues sur une électrode en acier plongée dans une eau minérale à 28°F en présence de 216 ppm d'inhibiteur à des différentes températures.

$\Omega=500$ tr/min. $E=-1V/ECS$.

IV.7.2.2. Analyses de surface

Des images du dépôt formé sur l'électrode en acier à partir d'une eau minérale à 28°F en présence de l'inhibiteur à différentes températures ont été prises au MEB. En présence de l'inhibiteur ajouté à l'eau minérale à 108 ppm, les photos MEB obtenues à 20 °C (Figure IV.37a) montre essentiellement les différentes rayures dues au polissage mécanique de la surface de l'électrode, signe d'aucune présence de $CaCO_3$. Le spectre EDS correspondant (figure IV.38a) confirme bien cette observation puisque seuls les pics relatifs au Fe , représentant le substrat de l'électrode, restent très significatifs. Alors que ceux relatifs au calcium sont insignifiants. Les résultats d'analyses de surface menées en présence de l'inhibiteur aux températures 45 et 60°C montrent la présence de $CaCO_3$ en bon accord avec les résultats obtenus par CA. La présence de l'inhibiteur dans la solution test influence plus ou moins la morphologie de la calcite. A 45°C, on enregistre une légère déformation des rhomboèdres de la calcite (Figure IV.37b). Tandis qu'à 60 °C, la morphologie observée, présentant l'aspect de disque, est celle de la vaterite (Figure IV.37c). L'analyse élémentaire EDS des dépôts montre la présence du calcium, oxygène et carbone (Figures IV.38b-c) qui sont les constituants du $CaCO_3$.

L'ensemble des résultats d'analyse de surface obtenus aux différentes températures est bien conforme avec ceux de l'analyse électrochimique par CA. Ceci confirme bien que l'ajout de 108 ppm d'extrait PA1 à l'eau minérale empêche efficacement la formation du carbonate de calcium que pour une température de 20°C (figure IV.38a). Il est donc impératif d'optimiser la concentration d'extrait en fonction des conditions opératoires.

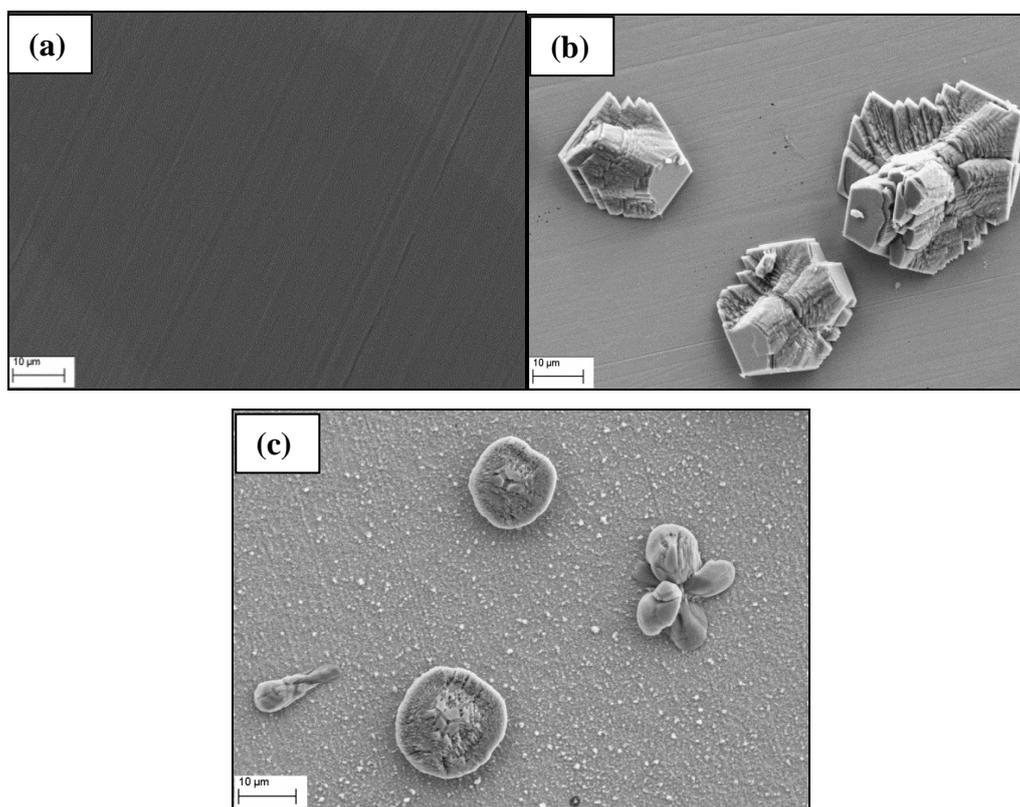


Figure IV. 37 : Photos MEB obtenus sur un dépôt de tartre formé après 140 minutes dans une solution minérale à 28°F en présence de 108 ppm d'extrait PA1. $\Omega=500$ tr/min.

$E=-1V/ECS$. (a) : 20°C, (b) : 45°C et (c) : 60°C.

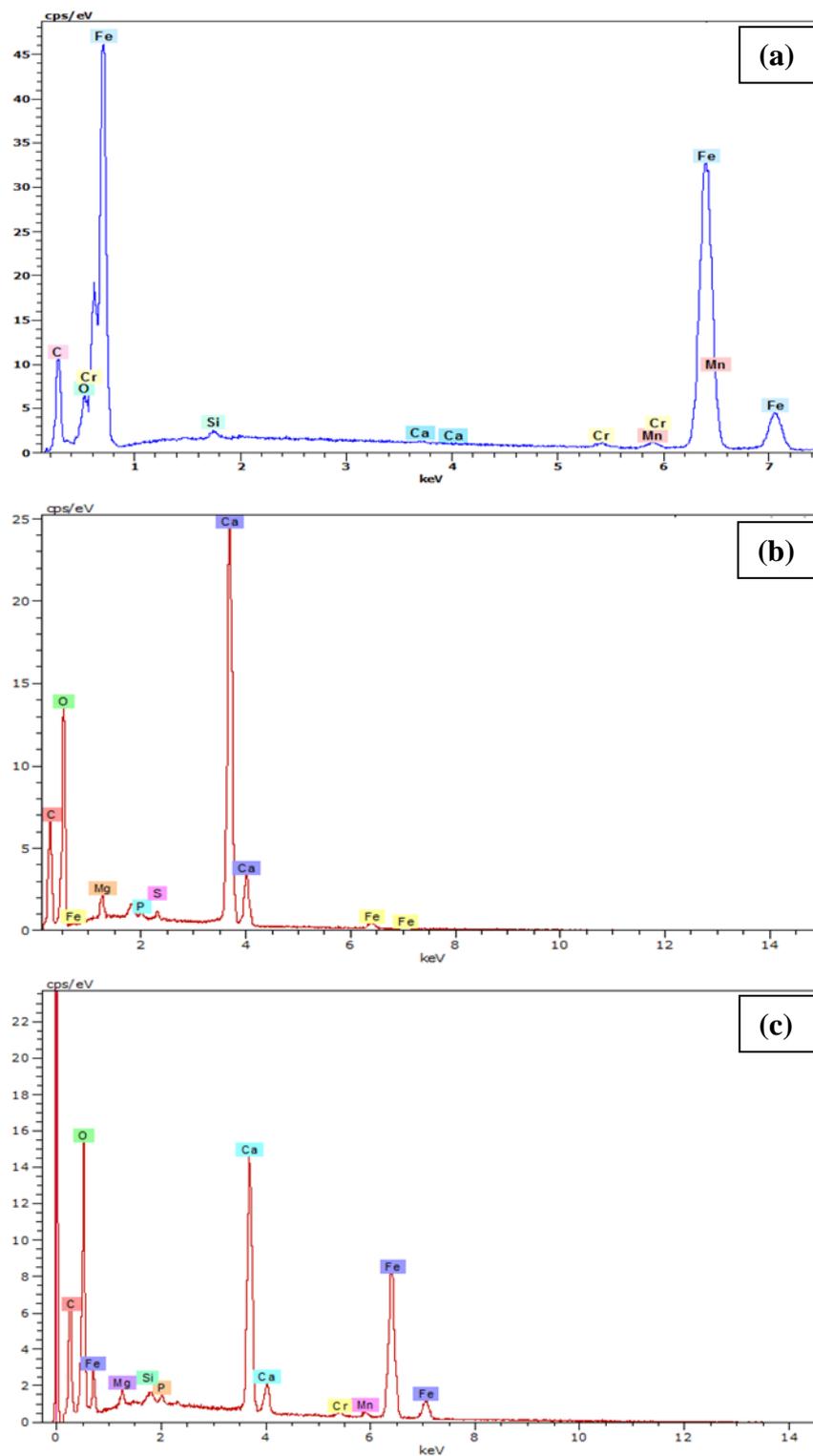


Figure IV. 38 : Spectres EDS obtenus sur un dépôt de tartre formé après 140 minutes dans une solution minérale à 28°F en présence de 108 ppm d'extrait PA1. $\Omega=500$ tr/min.

$E=-1V/ECS$. (a) : 20°C, (b) : 45°C et (c) : 60°C.

En présence de d'extrait PA1 ajouté à l'eau minérale à 130 ppm, les photos MEB obtenues à 20 et 45 °C (Figure IV.39a et IV.39b) montrent essentiellement les différentes rayures dues au polissage mécanique de la surface de l'électrode, signe d'aucune présence de CaCO_3 . A 50°C, la morphologie de la calcite est modifiée (figure IV39c), le faciès n'est plus rhomboédrique. A 60°C, on observe deux types de cristaux : la calcite et la vaterite. Le faciès est rhomboédrique et les cristaux sont mal formés avec des défauts superficiels important (figure IV.39d). Le deuxième faciès observé est la vaterite présentant l'aspect de volcans aplanis (figure IV.39e). L'ensemble des résultats d'analyse de surface obtenus aux différentes températures est conforme avec ceux de l'analyse électrochimique par chronoampérométrie, ceci confirme bien que l'inhibiteur s'adsorbe sur les cristaux de CaCO_3 , en modifiant sa cristallographie. Après adsorption, la structure du dépôt peut être déstabilisée en devenant friable ce qui va faciliter le détachement du dépôt de la surface du substrat.

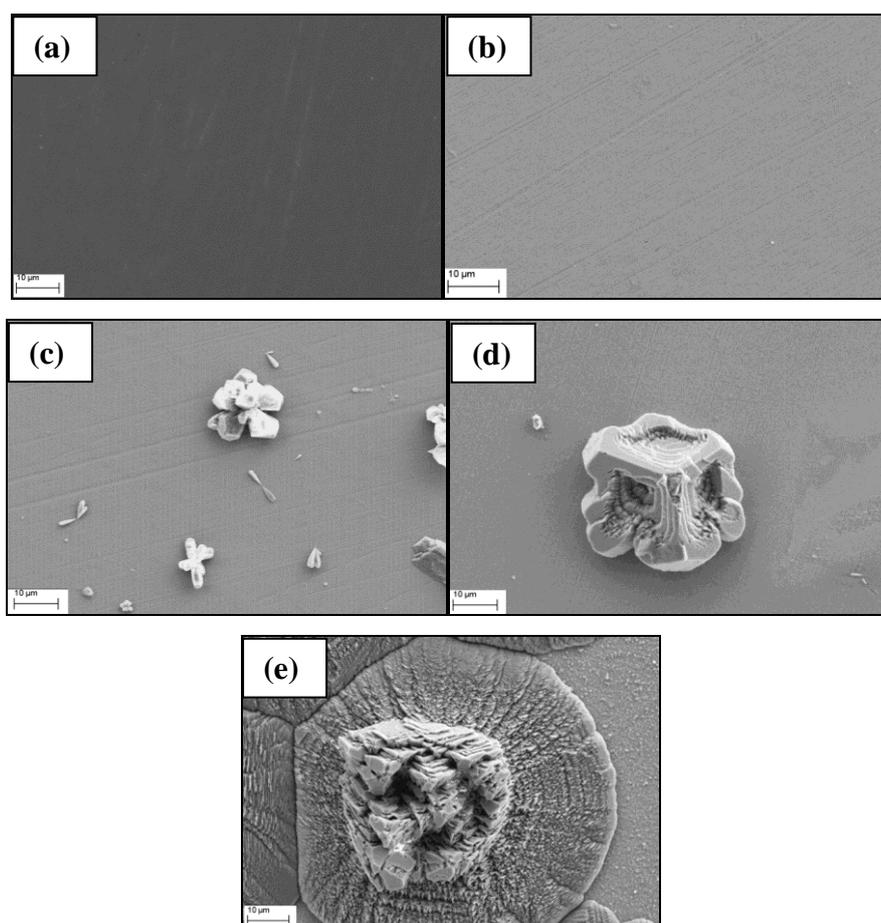


Figure IV. 39 : Photos MEB obtenus sur un dépôt de tartre formé après 140 minutes dans une solution minérale à 28°F en présence de 130 ppm d'extrait PA1. $\Omega=500$ tr/min.

$E=-1V/ECS$. (a) : 20°C, (b) : 45°C, (c) : 50°C, (d) et (e) :60°C.

En présence de l'inhibiteur à 216 ppm ajouté à l'eau minérale, les photos MEB obtenues à 50 et 60 °C (Figure IV.40a et IV.40b) montrent la présence de quelques cristaux de $CaCO_3$. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'analyse électrochimique par CA (courant résiduel faible). La taille et le nombre des cristaux sont moins importants par rapport à ceux obtenus dans le cas d'une eau minérale exempte d'inhibiteur.

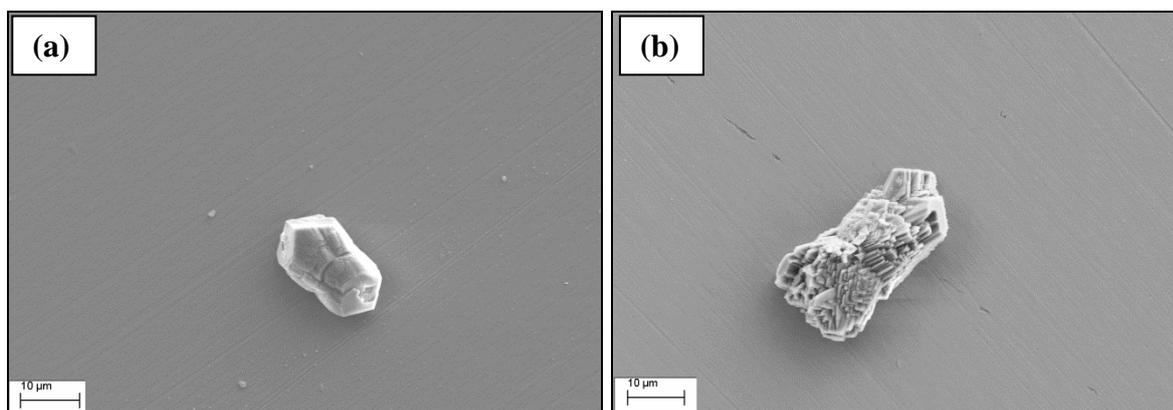


Figure VI. 40 : Photos MEB des cristaux formés sur l'acier au carbone après 140 minutes d'immersion dans une solution minérale à 28°F en présence de 216 ppm d'inhibiteur.

$\Omega=500$ tr/min. $E=-1V/ECS$. (a) : 50°C, (b):60°C.

En conclusion, l'extrait PA1 a prouvé son efficacité à température ambiante (20°C). Sa concentration optimale change avec la température. L'ajout de 108 et 130 ppm d'inhibiteur à l'eau minérale empêche complètement la formation du carbonate de calcium à 20 et 45°C, respectivement. Au delà de 50 °C, l'inhibiteur perd son efficacité et ce même en doublant la concentration en inhibiteur. Cet inhibiteur pourrait donc trouver une application dans le cas de traitement eaux où la température de l'eau ne dépasse pas 45°C.

IV.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu évaluer l'effet de l'extrait aqueux de *Paronychia Argentea* (PAI) sur l'inhibition de l'entartrage. En effet, Différentes techniques électrochimiques telles que la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique, et l'impédance électrohydrodynamique associées à des méthodes de caractérisation de surface (MEB, EDX, DRX) ont permis d'analyser l'évolution de la précipitation de carbonate de calcium en présence de l'inhibiteur au cours du temps. De plus, l'étude de l'inhibition de la formation de

$CaCO_3$ par l'extrait PA1 nous a permis également de faire quelques constatations sur l'influence de certaines conditions expérimentales sur l'efficacité de l'inhibiteur.

L'influence de la vitesse d'agitation sur l'action de l'inhibiteur a aussi été analysée. Les résultats obtenus montrent que la déposition de $CaCO_3$ est contrôlée par une cinétique mixte et cela pour des vitesses d'agitation inférieures à 500 tr/min. L'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode, jusqu'à une vitesse limite, se traduit par une meilleure protection de la surface de l'électrode. L'inhibiteur empêche complètement la déposition de $CaCO_3$ et cela quel que soit la vitesse d'agitation.

Des mesures du courant limite de réduction de l'oxygène dissous à différentes vitesses de rotation et en présence d'inhibiteur, ont montré que l'extrait PA1 constitue un film qui se comporte comme une couche poreuse dont l'épaisseur est fonction de $\Omega^{1/2}$. Le caractère de la couche poreuse a été mis en évidence par l'impédance électrohydrodynamique.

Il apparaît que l'extrait PA1 a un effet notable sur la germination et la croissance des cristaux de $CaCO_3$. L'effet sur la croissance a été mis en évidence lors d'essais où l'inhibiteur est injecté pendant la formation d'une couche de $CaCO_3$. Nous avons observé qu'il n'y a aucune modification morphologique des cristaux. Nous avons pu également montrer que l'effet de l'inhibiteur ne persiste pas après le rinçage. Donc l'adsorption sur ces sites privilégiés est réversible, expliquant par la même occasion la raison de très faibles concentrations pour lesquelles l'inhibiteur est actif.

Afin de se rapprocher des conditions dans lesquelles l'inhibiteur peut être envisagé pour une utilisation sur site, l'influence de la température sur la formation et la tenue du film protecteur ont été testées dans l'intervalle de température allant de 20°C à 60 °C. Nous avons mis en évidence que 45 °C constituait une température critique d'utilisation de l'inhibiteur. En effet, pour des températures inférieures à 45 °C, le pouvoir protecteur est satisfaisant. Par contre, pour des températures excédant de 50 °C, l'inhibiteur perd son efficacité. Cette étude souligne l'importance du rapport entre la concentration optimale en inhibiteur et la température. L'effet d'inhibiteur de l'extrait PA1, comme la plupart des inhibiteurs intervient par effet de seuil, où la concentration optimale d'inhibition varie selon la température.

Références bibliographiques

[1] C. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, P. Refait, S. Touzain, B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3-Deposit of $CaCO_3$ in the presence of $Mg(II)$* , *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1645-1654.

- [2] G. Poindessous, *Etude de la germination-croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique-influence de la teneur en oxygène et du transport de matière*, Thèse de doctorat, Université de Paris VI, France 1998.
- [3] C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, *Study of calcium carbonate scale by electrochemical impedance spectroscopy*, *Electrochimica Acta* 42 (8) (1997) 1207-1218.
- [4] C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous, R. Rosset, *Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process*, *Journal of Crystal Growth* 200 (1999) 236-250.
- [5] M. Zidoune, *Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, France 1996.
- [6] O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, *Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition*, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1413-1422.
- [7] A. Khalil, *Méthodologie d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des produits antitartre*, Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, France 1994.
- [8] G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 176 (1984) 275-295.
- [9] C. Deslouis, B. Tribollet, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol.2, Ed. Tobias and Gerischer, VCH Weinheim, New York 1991.
- [10] Y. BenAmor, L. Bousselmi, M.C. Bernard, B. Tribollet, *Nucleation-growth process of calcium carbonate electrodeposition in artificial water-Influence of the sulfate ions*, *Journal of Crystal Growth* 320 (2011) 69-77.
- [11] O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, *Nucleation-Growth of scale electrodeposition-Influence of the mass transport*, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 285-291.
- [12] A. G. Xyla, J. Mikroyannidis, P. G. Koutsoukos, *The Inhibition of Calcium Carbonate Precipitation in Aqueous Media by Organophosphorus Compounds*, *Journal of Colloid and Interface Science* 153 (2) (1992) 537-551.
- [13] C. Wang, S.P. Li, T. D. Li, *Calcium carbonate inhibition by a phosphonate-terminated poly(maleic-co-sulfonate) polymeric inhibitor*, *Desalination* 249 (2009) 1-4.
- [14] N. Abdel-Aal, K. Sawada, *Inhibition of adhesion and precipitation of CaCO₃ by aminopolyphosphonate*, *Journal of Crystal Growth* 256 (2003) 188-200.
- [15] Y. Ben Amor, L. Bousselmi, B. Tribollet, E. Triki, *Study of the effect of magnesium concentration on the deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior*, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4820-4826.

- [16] S. Touzain, *Etude de structure des dépôts calcomagnésiens formés en présence d'écoulement. Application à la protection cathodique en milieu marin*, Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, France 1996.
- [17] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain, B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques:1-Deposits of CaCO_3 without $\text{Mg}(\text{OH})_2$* , *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1891-1901.
- [18] C. Garcia, G. Courbin, F. Ropital, C. Fiaud, *Study of the scale inhibition by HEDP in a channel flow cell using a quartz crystal microbalance*, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 973-985.
- [19] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques:2-Deposits of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ without CaCO_3* , *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1837-1845.
- [20] C. Garcia, *Etude de l'action d'un additif phosphoné sur l'entartrage et sur la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamiques d'une cellule à canal*, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, France 2000.
- [21] L.N. Plummer, E. Busenberg, *The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO_3 - CO_2 - H_2O* , *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46 (1982) 1011-1040.
- [22] R. Ketrane, B. Saidani, O. Gil, L. Leleyter, F. Baraud, *Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: effect of temperature and concentration*, *Desalination* 249 (2009) 1397-1404.

Chapitre V:

Modélisation du processus de germination- croissance des cristaux de carbonate de calcium

Chapitre V

Modélisation du processus de germination-croissance

des cristaux de carbonate de calcium, CaCO_3

V.1. Introduction	122
V.2. Profil de vitesse autour d'une électrode à disque tournant (EDT)	124
V.3. Transport de matière au voisinage d'une EDT nue: équation diffusion-convective monodimensionnelle	127
V.4. Transport de matière au voisinage d'une EDT partiellement bloquée	131
V.4.1. Loi de nucléation générale et croissance bidimensionnelle	133
V.4.2. Loi de nucléation générale et croissance tridimensionnelle	136
V.4.3. Effet de la vitesse d'agitation sur le processus nucléation-croissance	143
V.5. Modélisation du processus nucléation-croissance du carbonate de calcium en présence d'inhibiteur	144
V.5.1. Adaptation de loi de nucléation générale et croissance bidimensionnelle en présence de l'inhibiteur	145
V.5.2. Adaptation de loi de nucléation générale et croissance tridimensionnelle en présence de l'inhibiteur	149
V.5.3. Effet de la vitesse d'agitation sur le processus nucléation-croissance	157
V.6. Conclusion	158
Références bibliographiques	158

V.1. Introduction

Notre principal outil cinétique consiste à étudier les réponses en courant suivant un saut potentiostatique d'amplitude déterminée sur le palier de réduction de l'oxygène dissous. Dans ces conditions, on provoque une sursaturation locale des ions précurseurs éléments nécessaires à la germination/ croissance du carbonate de calcium telle qu'une augmentation localisée du pH interfaciale consécutive à la génération d'un excès d'ions hydroxydes à l'interface. Cette sursaturation sert tout à la fois à créer des germes de $CaCO_3$ et à entretenir leur croissance jusqu'à des dimensions observables par MEB. Pour mieux comprendre le phénomène de germination/ croissance du $CaCO_3$, il est intéressant d'étudier la cinétique et le transfert de matière à l'interface solution/métal en présence et en absence d'inhibiteur.

Une multitude de travaux ont été réalisées afin d'obtenir une meilleure compréhension du processus de cristallisation du $CaCO_3$ [1-3]. Gabrielli et *al.* [4,5] ont proposé une approche théorique pour interpréter les mesures obtenues lors de la première étape de la formation du carbonate de calcium sur une électrode d'or. Ils ont montré que si la mesure de masse est proportionnelle à t^2 , la nucléation est dite instantanée tandis qu'une proportionnalité à t^3 correspond à une nucléation progressive.

Le processus de nucléation-croissance du carbonate de calcium a été abordé par Devos et *al.* [6,7] en utilisant la méthode électrochimique associée à des mesures optiques par le biais d'une électrode transparente qui permet le suivi du courant, de la masse et du taux de recouvrement de surface et la prise d'images microscopiques à l'interface électrode/solution. Les trois variétés cristallographiques du $CaCO_3$ sont observées et sont simultanément présentes.

Jusqu'à présent, la chronoampérométrie (CA) a été utilisée pour déterminer le temps d'entartrage (Chapitre I, § I.2.2.2). Ce paramètre permet de comparer diverses solutions quant à leur pouvoir entartrant. En effet, la CA a permis l'obtention que des informations partielles sur le phénomène d'entartrage mais elle n'a pas permis la différenciation entre le blocage 2-D et 3-D de l'électrode. Pour une meilleure exploitation des données et la compréhension du processus de nucléation-croissance, il est intéressant d'étudier expérimentalement et théoriquement la cinétique et les phénomènes de transfert de masse à l'interface solution / métal.

Comme pour toute réaction en phase hétérogène, les réactions électrochimiques peuvent être décomposées en plusieurs actes élémentaires dont le plus lent, si sa vitesse est nettement

inférieure aux autres, détermine la vitesse globale du phénomène. Cette étape dite « cinétiquement déterminante » est le plus souvent le transport de matière des produits qui participent à la réaction (figure IV. 1). Les modes de transports peuvent être la diffusion, la convection et la migration si la substance est chargée et soumise à un champ électrique. Dans ce cas, l'étude du courant permet de vérifier les théories relatives au transport et inversement d'utiliser ces théories pour élucider le mécanisme de la réaction électrochimique.

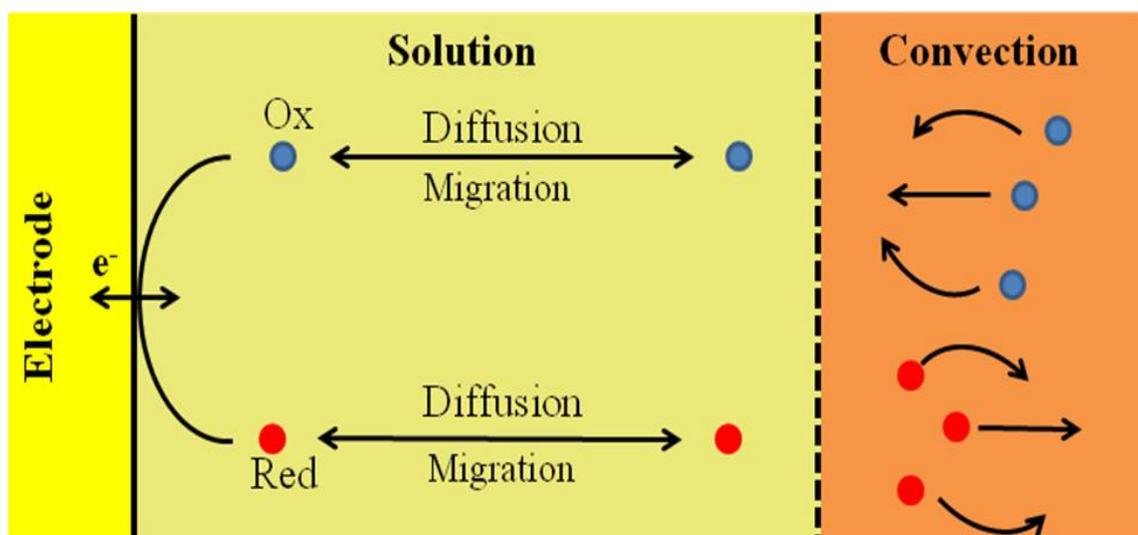


Figure V. 1 : Schéma général d'une réaction électrochimique à l'interface électrode-solution

L'intervention de phénomènes de convection par agitation de la solution, permet d'augmenter la vitesse du transport de matière. Le système est alors dans les conditions d'un régime de diffusion convective. Une approche théorique simplifiée repose sur l'hypothèse de la formation au contact de l'électrode, d'une couche de liquide immobile par rapport à l'électrode, dite couche de diffusion (δ). Dans la couche de diffusion le transport de matière est contrôlé uniquement par la diffusion.

Par la suite, le problème de transport de matière se ramène à un problème de diffusion dans lequel intervient l'épaisseur de la couche δ qu'il faut déterminer.

Une approche plus rigoureuse est basée sur la résolution de l'équation de diffusion-convective et la recherche des profils de vitesse au sein de la solution. Ce problème peut être résolu soit analytiquement, soit, ce qui est plus fréquent, numériquement. En fait, le plus souvent seul le régime stationnaire est pris en considération.

L'équation générale donnant le flux, N_{O_2} , de l'oxygène dissous (migration négligée) est:

$$N_{O_2} = D_{O_2} \cdot \nabla C_{O_2} + V \cdot C_{O_2} \quad (\text{Equation V. 1})$$

D_{O_2} : le coefficient de diffusion de l'oxygène dissous,

V : la vitesse d'écoulement,

$C_{O_2}^\infty$: la concentration de l'oxygène dissous.

Où, dans le terme de droite, le premier terme se rapporte à la diffusion, le second, à la convection.

La variation de la concentration de l'oxygène C_{O_2} en fonction de temps peut être écrite sous cette forme :

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = -\nabla N_{O_2} \quad (\text{Equation V. 2})$$

V.2. Profil de vitesse autour d'une électrode à disque tournant (EDT)

Le transport de matière dépendant de l'état du mouvement du liquide, il est nécessaire pour l'étudier, de connaître ce dernier. L'emploi d'un disque tournant permet de contrôler de façon reproductible la convection au voisinage d'une électrode avec laquelle la description des conditions hydrodynamiques admet des solutions analytiques en régime stationnaire.

Pour une EDT, les profils de vitesse et les lignes de courant peuvent être résolus à partir de la résolution des équations de Navier- Stokes, et de l'équation de la diffusion-convective [8]. La rotation du disque entraîne dans son mouvement le fluide qui est rejeté vers l'extérieur selon la direction radiale. Le renouvellement de la solution au voisinage du disque s'effectue grâce à un mouvement ascendant de solution le long de la direction normale à sa surface (Figure V.2). La résolution stationnaire des équations de Navier-Stokes (Equations V.3 et V. 4) montre que la composante normale de la vitesse, V_y , est indépendante des coordonnées radiales (r) et tangentielles (θ) et ne fait intervenir que la coordonnée axiale (y). L'origine de l'axe y est prise à l'interface métal/ solution.

De plus, il faut que la dimension de l'électrode soit suffisamment petite par rapport aux dimensions de la cellule afin que l'écoulement ne soit pas perturbé par les parois de celle-ci. Pour des vitesses de rotation (Ω) très élevées, le régime turbulent intervient lorsque le diamètre de l'électrode est important. Il faut donc se limiter à un nombre de Reynolds inférieur, Re , à 2×10^5 [9]. Par exemple, pour rester en régime laminaire, il faut une électrode

de diamètre inférieur à 7,54 cm pour une vitesse d'agitation de 300 tr/min. Le nombre de Reynolds est un nombre sans dimension utilisé en mécanique des fluides, représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses ($Re = \frac{r_0^2 \cdot \Omega}{\nu}$).

Où, ν : viscosité cinématique de la solution ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

Ω : vitesse de rotation de l'électrode ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$),

r_0 : rayon de l'électrode tournante (cm).

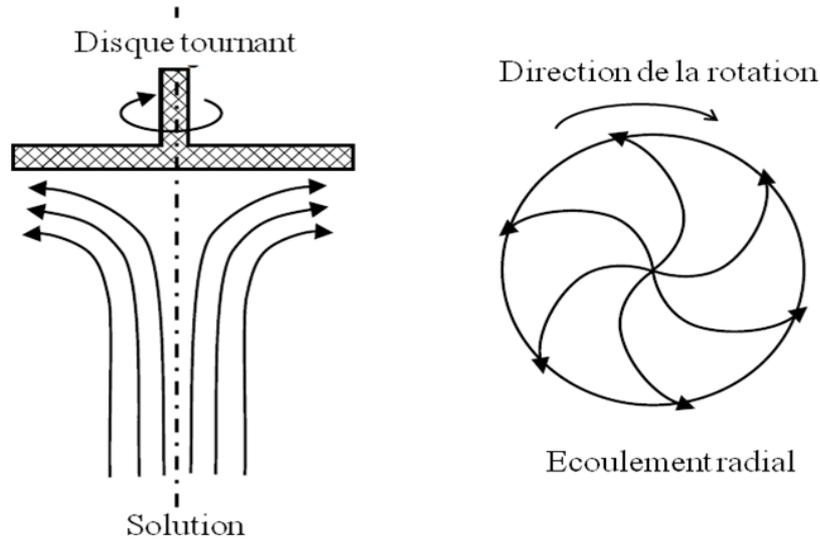


Figure V.2 : Ecoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage d'une EDT [10]

Pour un fluide incompressible (densité ρ constante), le profil de vitesse peut être obtenu en résolvant l'équation de continuité (Equation V. 3) et l'équation de bilan de la quantité de mouvement (Equation V. 4), en tenant compte des conditions aux limites. L'équation de continuité ou l'équation d'incompressibilité est :

$$\nabla V = \text{div}V = 0 \quad (\text{Equation V. 3})$$

L'équation de bilan de la quantité de mouvement est de la forme :

$$\frac{\partial V}{\partial t} + V \cdot \nabla V = \frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \cdot \nabla^2 V + f \quad (\text{Equation V. 4})$$

Où

V : la vitesse d'écoulement,

P : la pression,

f : la force ramenée par unité de volume qui s'exerce par gravité sur la portion de fluide,

ν : viscosité cinématique de la solution,

ρ : masse volumique de la solution,

En électrochimie, on ne s'intéresse qu'au profil de vitesse en régime stationnaire. C'est pourquoi on résout généralement l'équation (Equation V. 4) dans le cas particulier où $\frac{\partial V}{\partial t} = 0$. Le profil de vitesse, V , pour un fluide incompressible se trouvant à proximité d'un disque tournant a été déterminé par Von Karman *et al* [11] et Cochran *et al* [12] en résolvant les équations hydrodynamiques (Equation V.3 et Equation V. 4), dans le cas du régime stationnaire. Levich [13] a appliqué ces équations pour résoudre les équations de diffusion-convection au voisinage d'une électrode à disque tournant. Les composantes de vitesse d'un fluide à proximité de la surface du disque tournant, sont données par:

$$V_y = -0,51 \cdot \Omega^{3/2} \cdot \nu^{-1/2} \cdot y^2 \quad (\text{Equation V. 5})$$

$$V_r = 0,51 \cdot \Omega^{3/2} \cdot \nu^{-1/2} \cdot r \cdot y \quad (\text{Equation V. 6})$$

Où V_y ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) et V_r ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) sont respectivement les vitesses axiale et radiale, et Ω étant la vitesse d'agitation en ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$).

Le courant stationnaire de diffusion (I_L) est déterminé par l'intégrale du flux de l'oxygène le long de l'électrode :

$$I_L = \int nFD_{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial y} \Big|_0 dS \quad (\text{Equation V. 7})$$

Où

n : le nombre d'électron échangés,

F : la constante de Faraday.

D_{O_2} : le coefficient de diffusion de l'oxygène dissous,

S : la surface de l'électrode.

Les données numériques utilisées, tout au long de ce chapitre, pour la simulation numérique sont données dans le tableau V. 1.

Paramètres physiques	valeurs
$C_{O_2}^\infty$	$2.2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
D_{O_2}	$2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$
F	96485 C.mol^{-1}
v	$0.01 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$
n	4

Tableau V.1 : Paramètres physiques utilisés pour la simulation numérique [14]

La simulation des profils de concentration et du courant a été réalisée par la méthode des éléments finis en utilisant le logiciel Comsol Multiphysique[®] 3.5 (annexe I). Les calculs ont été exécutés sur une plateforme Windows7- 64 bits avec pentium (R) Dual-Cor CPU 2.30 GHz et une mémoire (RAM) de 4Go.

V.3. Transport de matière au voisinage d'une EDT nue : équation de la diffusion-convective monodimensionnelle

La distribution de concentration dans la solution est gouvernée par l'équation diffusion-convective. En supposant une concentration uniforme en tout point de l'électrode (électrode uniformément accessible) et compte tenu des propriétés hydrodynamique de l'EDT, l'équation du transport de matière (Equation V. 2) en régime stationnaire se réduit à une équation monodimensionnelle:

$$V_y \frac{\partial C_{O_2}}{\partial y} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial^2 y} \quad (\text{Equation V. 8})$$

Le champ de concentration stationnaire est obtenu par l'intégration de l'équation précédente (Equation V.8). La détermination de la réponse chronoampérométrique d'une électrode soumise à un saut de potentiel nécessite d'utiliser les conditions aux limites suivantes (figure V.3) :

✓ Condition à la limite semi-infinie:

Habituellement, la cellule électrochimique est très grande par rapport à l'épaisseur de la couche de diffusion si bien que l'influence des parois n'est pas ressentie à l'électrode. On peut alors supposer qu'à grande distance de l'électrode (y_{∞}) la concentration atteint une valeur constante.

$$C_{O_2}(y \rightarrow \infty) = C_{O_2}^{\infty} \quad (\text{Equation V. 9})$$

✓ Condition à la surface de l'électrode :

La condition aux électrodes, $C_{O_2} = 0$, implique l'imposition d'un potentiel suffisamment négatif (-1V/ECS) pour être en limitation diffusionnelle.

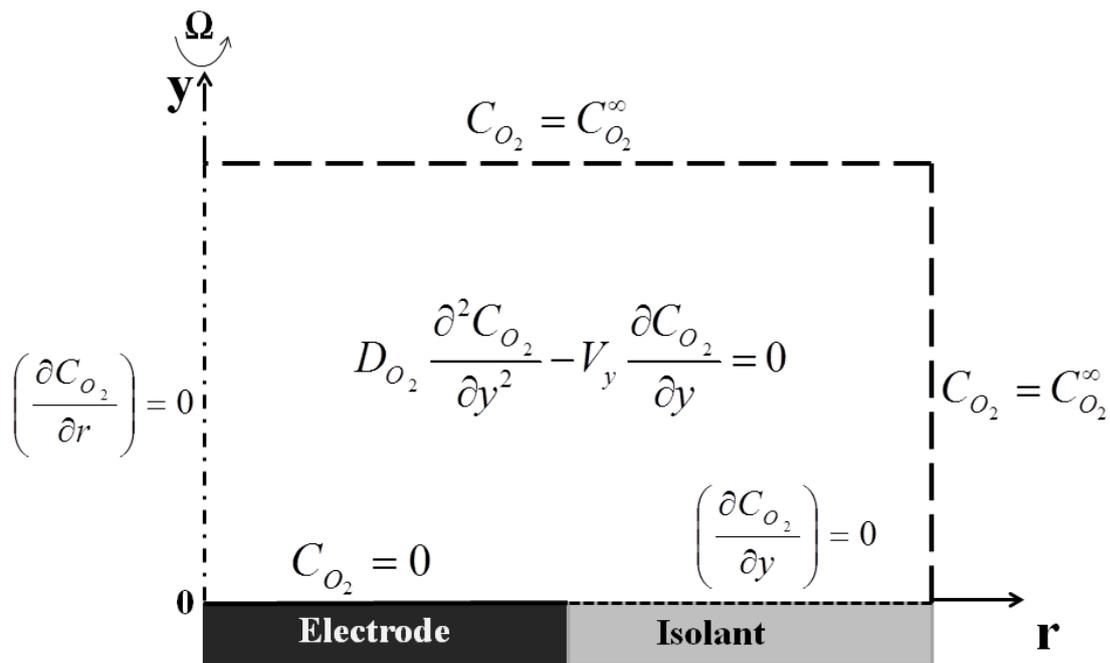


Figure V. 3: Modèle de la géométrie de l'interface électrode/solution. Conditions aux limites pour une électrode nue.

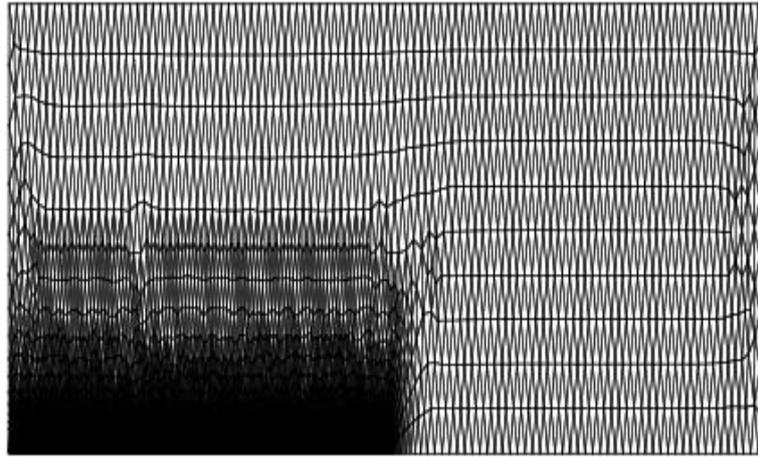


Figure V.4 : Maillage en éléments finis au voisinage d'une EDT.

Le logiciel Comsol Multiphysique® permet la résolution d'équations aux dérivées partielles (EDP) par la méthode des éléments finis. L'espace de travail est découpé en sous-domaines, les éléments finis, délimités par des nœuds sur lesquels est discrétisée l'inconnue (C_{O_2}). La région semi-infinie utilisée dans le modèle mathématique est remplacée par un carré de dimension finie. La dimension caractéristique (y_∞) est prise comme étant 10 fois la couche de diffusion (δ_{O_2}) de l'EDT, dimension assez importante pour que les frontières du domaine n'affectent pas les phénomènes ayant lieu à l'électrode. L'épaisseur de la couche de diffusion est calculée par la formule suivante déterminée empiriquement [15]:

$$\delta_{O_2} = 1,61 \cdot D_{O_2}^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \Omega^{-1/2} \quad (\text{Equation V.10})$$

Le maillage utilisé est composé d'éléments triangles. Il n'est pas homogène sur l'ensemble de la géométrie, mais il est adapté aux profils de concentration du problème pour obtenir la convergence et assurer que la solution soit précise et indépendante de la finesse du maillage (Figure V. 4). Le temps de résolution des équations de diffusion-convective dépend de la finesse du maillage. Le choix du maillage doit être un juste équilibre entre la précision des résultats et le temps nécessaire à la résolution.

Les réponses chronoampérométriques des électrodes, à des vitesses d'agitation différentes, ont été calculées grâce à l'intégration du flux de diffusion sur la surface d'électrode (Equation V. 7). Le courant est nettement influencé par la diffusion convective linéaire. L'observation des profils de concentration (voir Figure V. 5) montrent des isoconcentrations parallèles à la surface de l'électrode, mettant ainsi en évidence une surface uniformément accessible du

centre de l'électrode ($r = 0$) et son bord ($r = 2,5$ mm). Cela se traduit par une diffusion monodimensionnelle de l'oxygène dissous vers la surface de l'électrode. Par conséquent, le flux est uniforme à la surface de l'électrode.

La Figure V.6 montre les résultats de la simulation numérique, la courbe de Levich et les résultats expérimentaux de la réduction de l'oxygène à -1 V/ECS. La comparaison des résultats simulés confrontés aux résultats expérimentaux confirme effectivement que le transfert de l'oxygène à l'interface électrode/ solution est régi par la diffusion linéaire et que le critère de Levich est bien vérifié. Le courant de Levich est calculé par la formule classique :

$$I_{Levich} = 4FD_{O_2} C_{O_2}^{\infty} \frac{S}{\delta_{O_2}} \quad (\text{Equation V. 11})$$

Où δ_{O_2} est estimé égale à $28 \mu\text{m}$ pour une vitesse de rotation de 500 tr/min.

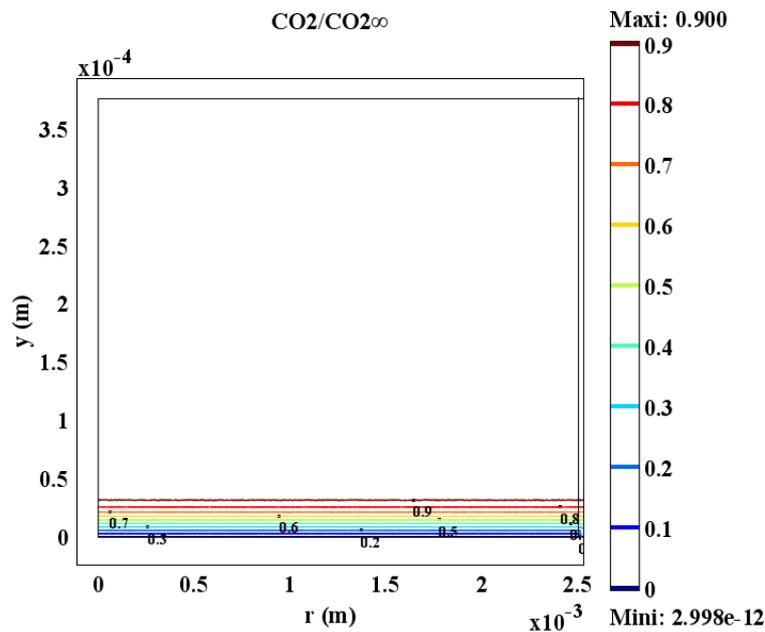


Figure V.5 : Lignes d'isoconcentrations de l'oxygène à l'interface électrode/solution,

$$\Omega = 500 \text{ tr/min}, E = -1 \text{ V/ECS.}$$

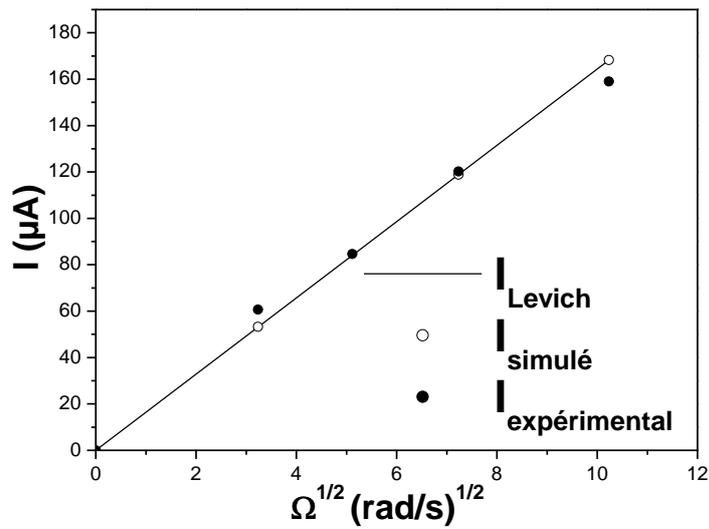


Figure V. 6 : Evolution du courant de réduction en fonction de $\Omega^{-1/2}$.

V.4. Transport de matière au voisinage d'une EDT partiellement bloquée

Pour simplifier le problème de la diffusion-convective 3-D à 2-D, nous avons considéré une géométrie rectangulaire de l'interface électrode/solution dont sa longueur est perpendiculaire à la ligne de courant de l'écoulement (Figure V.7). On a supposé que l'oxygène dissous diffuse à travers une couche poreuse (dans la direction y) constituée des cristaux de calcite.

En négligeant la diffusion dans la direction z , le problème mathématique est localement réduit à deux dimensions, et l'équation du transport de matière se réduit à une équation bidimensionnelle :

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} + V_x \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} + V_y \frac{\partial C_{O_2}}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial y^2} \right) \quad (\text{Equation V.12})$$

Les développements en série de la vitesse des composants V_x et V_y sont limités au premier terme seulement [18].

$$\begin{cases} V_x = \sqrt{V_r^2 + V_\theta^2} = \alpha(r, t) y = 0,800 \cdot r \cdot \Omega^{3/2} \cdot \nu^{-1/2} y \\ V_y = \beta(t) y^2 = -0,51023 \cdot \Omega^{3/2} \cdot \nu^{-1/2} y^2 \end{cases} \quad (\text{Equation V.13})$$

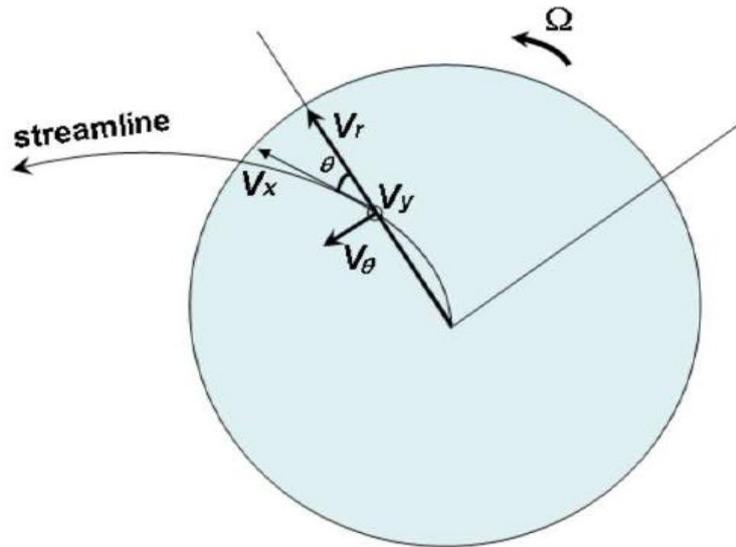


Figure V.7 : Modèle de la géométrie de l'interface électrode/solution. Diffusion convective 2D [16,17].

En introduisant les lois de germination-croissance nous pourrions modéliser l'évolution du système et reconstruire les courbes chronoampérométriques.

Beaunier *et al.*[3] ont supposé que la cristallisation est contrôlée par la diffusion, car le courant correspond au flux d'oxygène réduit sur l'aire libre de la cathode et n'est pas proportionnel à la vitesse de dépôt de $CaCO_3$ isolant.

➤ **Lois de nucléation [3]**

D'une façon générale la nucléation représente l'acte initial de la formation d'une phase nouvelle. Son étude s'impose ici puisque nous aurons à traiter de l'électrodéposition du carbonate de calcium sur un substrat métallique (acier). L'adaptation de la théorie de nucléation au cas de l'électrochimie s'effectue essentiellement en remplaçant le concept de sursaturation par celui de surtension. Dans la plupart des modèles développés jusqu'à présent, on considère que la nucléation s'effectue préférentiellement sur des sites actifs présents à la surface du substrat.

En supposant que l'on dispose d'un nombre fini N_0 de sites indépendants, équiprobables et distribués aléatoirement sur la surface, on définit de manière purement empirique une loi de nucléation de type loi de Poisson.

Le processus commence à $t = 0$ (application d'une surtension qui se traduit par un incrément de pH). On admet qu'à un instant donné la probabilité de nucléation ne dépend que du nombre des sites restés libres (processus Poissonien) :

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (\text{Equation V.14})$$

Où $N(t)$ exprime le nombre total des germes formés à l'instant t en fonction du nombre de sites N_0 (μm^{-2}), du substrat disponible pour la nucléation et A (min^{-1}) qui représente la vitesse de conversion d'un site en un germe.

Si A est très grand, la nucléation est dite instantanée où l'on admet que tous les sites sont convertis en germes dès les premiers instants de la réaction. L'équation se traduit à :

$$N(t) = N_0 \quad (\text{Equation V.15})$$

Si, au contraire, A est très petit, la nucléation est dite progressive dans le temps et l'expression est assimilée au premier terme de son développement limité :

$$N(t) = A \cdot N_0 \cdot t \quad (\text{Equation V.16})$$

Pour modéliser les courbes CA, nous considérons deux modèles de croissance : croissance bidimensionnelle et croissance tridimensionnelle.

Durant cette étude, nous avons supposé que le nombre total des germes formés N_0 est constant.

V.4.1. Loi de nucléation générale et croissance bidimensionnelle

Les germes de carbonate de calcium qui croissent sur un substrat sont assimilés à des germes cubiques (calcite). En première approximation, on a supposé que les germes sont d'épaisseur « h » négligeable (Figure V.8a), et ne croissent que latéralement à une vitesse k_L constante dans la direction parallèle à la surface d'électrode (figure V.8b). La surface d'un germe est :

$$s_{nucl}(t) = k_L \cdot t = d^2 \quad (\text{Equation V.17})$$

Où k_L est la vitesse de croissance latérale ($\mu\text{m}^2/\text{min}$), d (μm) est la longueur des cristaux de CaCO_3 .

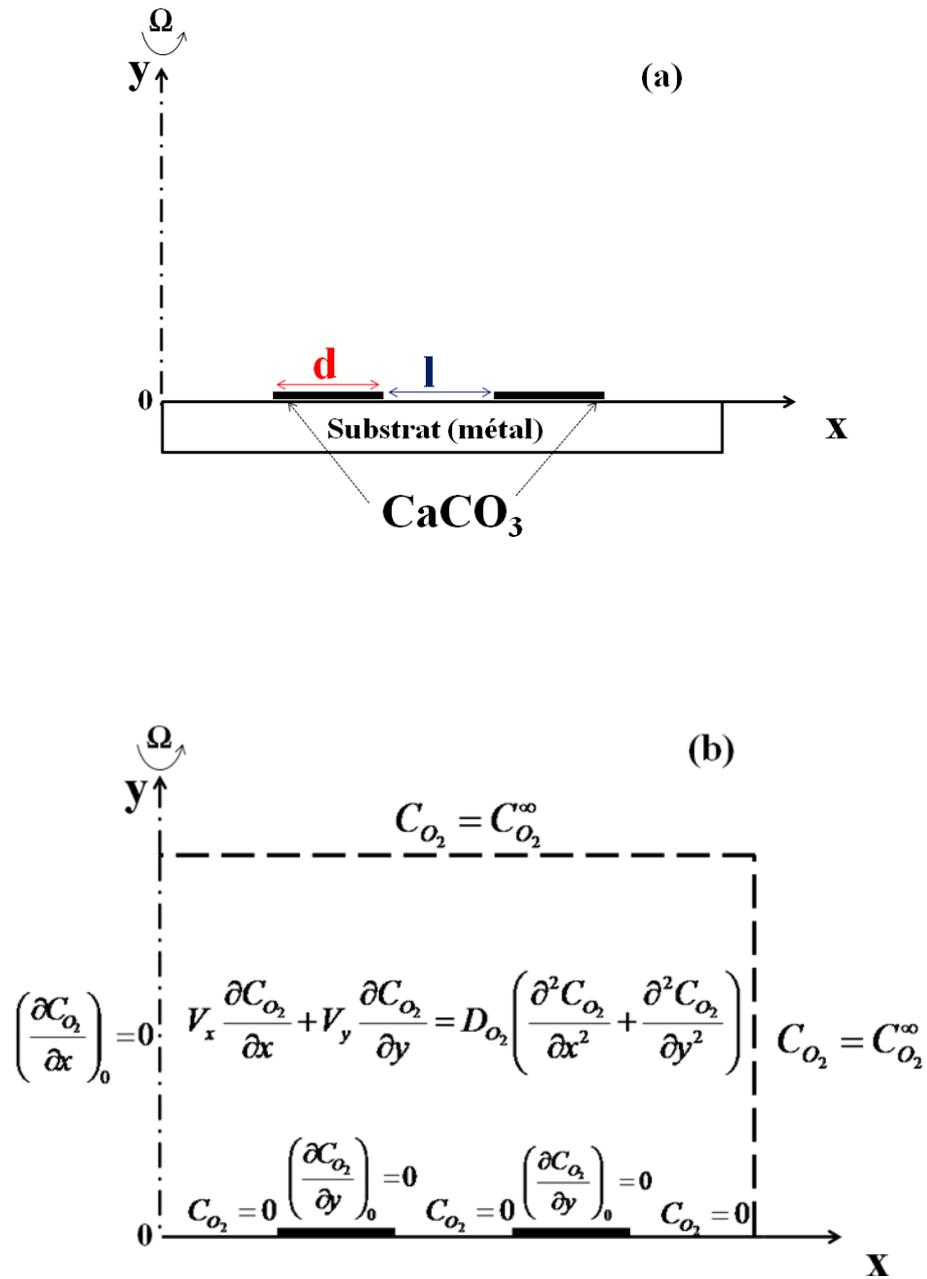


Figure V.8 : **a :** Schéma de la croissance bidimensionnelle des cristaux CaCO_3 , d et l sont la longueur et la distance entre les cristaux, respectivement. **b :** Conditions aux limites d'une EDT partiellement bloquée. Model 2-D avec une croissance latérale des cristaux CaCO_3 .

La croissance latérale des germes est bloquée lorsque ceux-ci entrent en contact. On définit la surface bloquée comme étant la surface qu'occuperaient les germes s'ils n'entraient pas en contact. Dans notre cas, le taux de recouvrement, θ , s'exprime par la relation suivante :

$$\theta(t) = s_{nucl}(t) \cdot N_0 \quad (\text{Equation V.18})$$

A partir des équations (Equations V.17 et V.18), la vitesse de croissance latérale des cristaux $CaCO_3$ est égale à :

$$k_L = \frac{\theta(t)}{N_0 \cdot t} \quad (\text{Equation V.19})$$

Pour modéliser la réponse CA du processus nucléation-croissance des cristaux de $CaCO_3$, nous avons besoin de connaître la variation de taux de recouvrement $\theta(t)$ en fonction du temps. $\theta(t)$ est calculé à partir des mesures d'impédances SIE au cours de la déposition de $CaCO_3$, ces résultats sont exposés au chapitre IV.

La variation de $\theta(t)$ en fonction du temps suit la loi empirique suivante :

$$\theta(t) = 1 - \exp[-10^{-4} \cdot (78,5 \cdot t + 4,3 \cdot t^2)] \quad (\text{Equation V.20})$$

Les courants sont normalisés par l'intensité I_0 obtenus à $t = 0$ min. I_0 représente le courant limite de diffusion, c'est-à-dire le courant de Levich pour la réduction de l'oxygène dissous sur une surface nue.

La Figure V.9 représente la variation du courant normalisé en fonction du temps dans le cas d'une croissance bidimensionnelle des cristaux de $CaCO_3$ en faisant varier le nombre des sites actifs N_0 présents à la surface de l'électrode. Les résultats mettent en évidence l'effet de la densité de sites sur l'intensité du courant de réduction de l'oxygène. Dans les premières minutes de l'expérience, le nombre de nucléa n'a aucun effet sur l'intensité du courant de réduction de l'oxygène. L'influence de la vitesse de croissance latérale des cristaux de $CaCO_3$ semble être prédominante au début du processus. La Figure V.9 montre qu'à des temps inférieurs à 40 minutes, la courbe simulée est similaire à la courbe expérimentale et le courant expérimental est en bon accord avec le courant simulé obtenue à $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$. A un taux de recouvrement constant, le courant de réduction de l'oxygène augmente avec l'augmentation du nombre de site N_0 . Cela s'explique par la diminution de la surface de chaque nucléa déposé sur l'électrode.

A des temps supérieurs à 40 minutes, les courbes CA simulées diffèrent de la courbe expérimentale, les valeurs du courant expérimental sont éloignées des valeurs simulées. Ceci met en évidence que nous sommes en présence d'une croissance tridimensionnelle, et que la vitesse de croissance verticale joue un rôle important dans le processus.

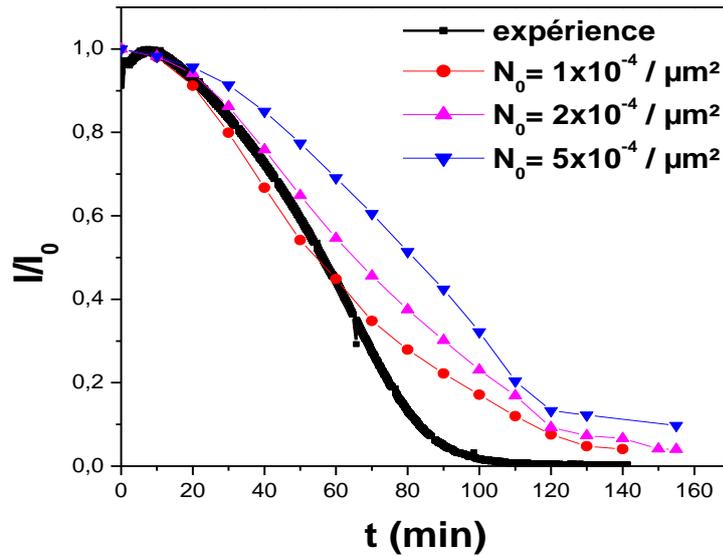


Figure V.9 : Effet de la variation du nombre des sites actifs N_0 sur les courbes chronoampérométrie, $\Omega = 500\text{tr/min}$, $I_0 = I_{\text{Levich}}$ a été utilisé pour la normalisation.

➤ **Critique du modèle de croissance bidimensionnelle**

De toute évidence, le tartre ne se dépose pas à épaisseur constante, mais son épaisseur est également une fonction du temps. Il faut donc considérer une croissance tridimensionnelle. Si on admet que la vitesse verticale est également constante, l'épaisseur du dépôt continuerait à croître, ce qui n'est pas le cas. Il faut donc considérer une vitesse verticale qui décroît dans le temps, par exemple sous l'effet de la diminution du courant de réduction d'oxygène dissous. A cet effet, nous considérerons une vitesse verticale proportionnelle à l'aire de la surface restant libre.

V.4.2. Loi de nucléation générale et croissance tridimensionnelle

Dans ce cas, à des temps supérieurs à 40 min, on a considéré une croissance verticale des cristaux dans le modèle 3-D, c'est à dire une croissance dans la direction verticale à partir de la surface de l'électrode (Figure V.10a). En première approximation, la vitesse de croissance verticale, k_V , a été supposée linéaire avec la vitesse de croissance latérale k_L . On a considéré que les germes de CaCO_3 ont la forme cubique (calcite) d'épaisseur, h , variable avec le temps (Figure V.10b). La réponse en courant sur l'électrode est influencée par la diffusion et la convection ainsi que par des facteurs géométriques, tels que la distance entre les cristaux (l) et l'épaisseur des cristaux (h) (Figure V.10a).

$$k_V = \alpha \cdot k_L \quad (\text{Equation V.21})$$

$$S_V = k_V \cdot t = h \cdot d \quad (\text{Equation V.22})$$

A partir des équations V.17, V.21 et V.22, α est donné par:

$$\alpha = \frac{h}{d} \quad (\text{Equation V.23})$$

Où α est une constante, S_V (μm^2) et h (μm) sont respectivement la surface verticale et l'épaisseur des cristaux de CaCO_3 .

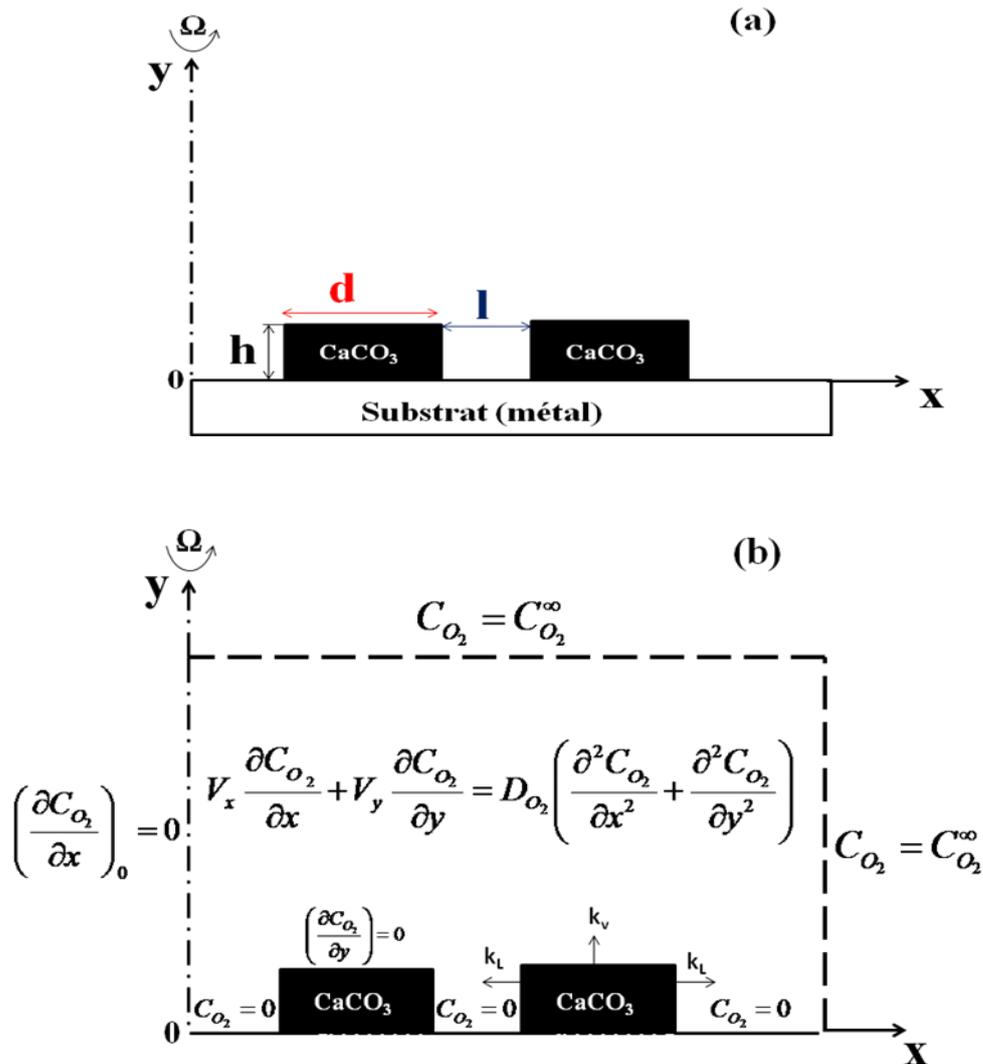


Figure V.10 : *a* : Schéma de la croissance tridimensionnelle des cristaux de CaCO_3 , d , h et l sont respectivement la longueur, la hauteur et la distance entre les cristaux. *b* : Conditions aux limites d'une EDT partiellement bloquée. Model 3-D avec une croissance verticale des cristaux de CaCO_3 .

L'analyse des courbes rapportées sur la Figure V.9 a permis d'opter pour une valeur de $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$. L'intensité du courant normalisé obtenue à différentes valeurs de k_v , calculé à partir des équations (V.19) et (V.21), est présentée sur la Figure V.11a. Les courbes simulées sont comparées à la même courbe expérimentale vue précédemment à la Figure V.9. Pour les valeurs α allant de 0 à 0,5, les courbes simulées ne coïncident pas avec la courbe expérimentale. Pour $\alpha = 0$, l'effet de la vitesse verticale sur l'entartrage est négligeable à des temps inférieurs à 40 minutes, par contre son effet est plus remarquable aux temps longs. Cependant, à des temps supérieurs à 100 minutes la vitesse verticale est égale à la moitié de la

vitesse latérale. Dans ce cas, l'équation V.21 n'est pas vérifiée. Par conséquent la vitesse verticale ne varie pas linéairement avec la vitesse latérale de croissance de $CaCO_3$.

Pour résoudre ce problème, les calculs ont été effectués point par point en tenant compte de la variation non linéaire de α au cours du temps. Nous avons calculé le courant de réduction d'oxygène toutes les 10 minutes, afin de pouvoir comparer les courants simulés à ceux trouvés par l'expérience.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.11b qui montre un bon accord entre les courants mesurés et modélisés.

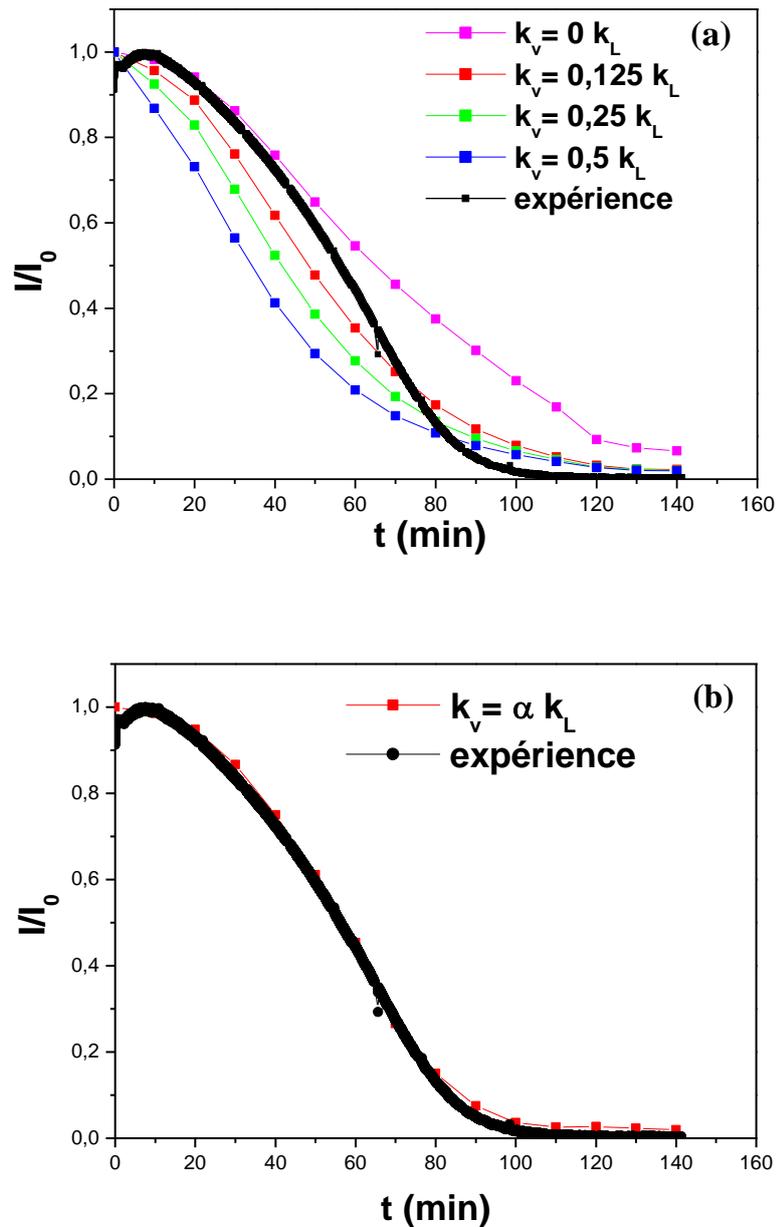


Figure V.11 : Effet de la variation de la vitesse verticale k_v sur les courbes CA, $\Omega = 500$ tr/min , $I_0 = I_{Levich}$ a été utilisé pour la normalisation. $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu m^{-2}$. **(a):** α est une constante, **(b):** α est une fonction non linéaire avec le temps.

La variation de $\ln \alpha$ en fonction du temps est présentée sur la figure V.12. Le rapport $\ln(k_v/k_L)$ suit par contre la loi linéaire suivante :

$$\ln \alpha = \ln \frac{k_v}{k_L} = -6,08 + 0,054 \cdot t \quad (\text{Equation V.24})$$

Les résultats obtenus montrent que le modèle 3-D est adéquat pour modéliser le processus de nucléation-croissance du carbonate de calcium sur une surface métallique.

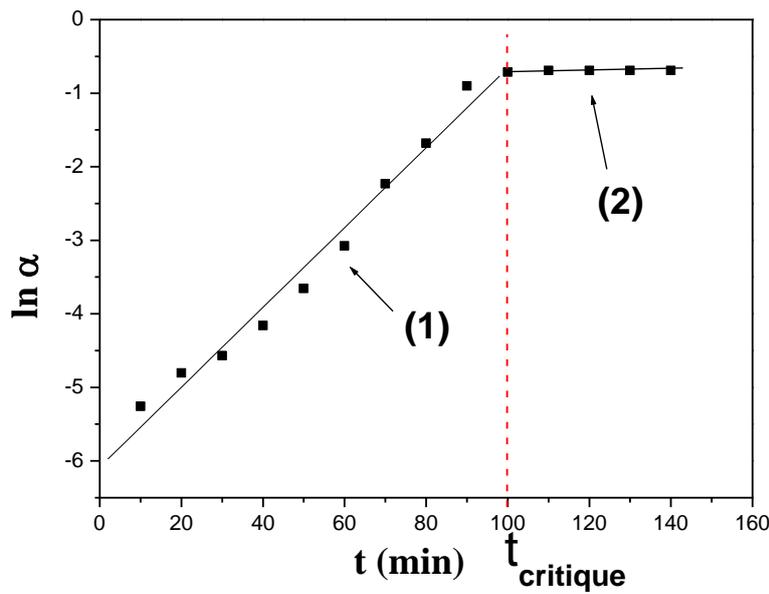


Figure V.12 : Variation de $\ln \alpha$ en fonction du temps. (1) : $\ln \alpha = -6,08 + 0,054 \cdot t$, (2) : $\ln \alpha = \ln(0,5) = -0,69$

Une augmentation progressive de $\ln \alpha$ est observée en fonction du temps jusqu'à une valeur limite de $-0,69$, suivie de l'apparition d'un palier pour des temps plus longs. Les mesures du courant stationnaire, $I(t)$, et du taux de recouvrement, $\theta(t)$, ont permis la détermination des vitesses de croissance latérale et verticale.

- Pour $t \leq t_{critique}$

$$k_L = \frac{\theta(t)}{2 \cdot 10^{-4} \cdot t} \quad (\text{Equation V.24})$$

$$k_V = \exp(-6,08 + 0,054 \cdot t) \cdot k_L \quad (\text{Equation V.25})$$

- Pour $t > t_{critique}$

$$k_L = \frac{1}{2 \cdot 10^{-4} \cdot t} \quad (\text{Equation V.26})$$

$$k_V = 0,5 \cdot k_L \quad (\text{Equation V.27})$$

En accord avec les résultats obtenus précédemment, la variation des paramètres géométriques h et d des cristaux de $CaCO_3$ en fonction du temps a été calculée respectivement à partir des équations V.17, V.18 et V.23. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.13.

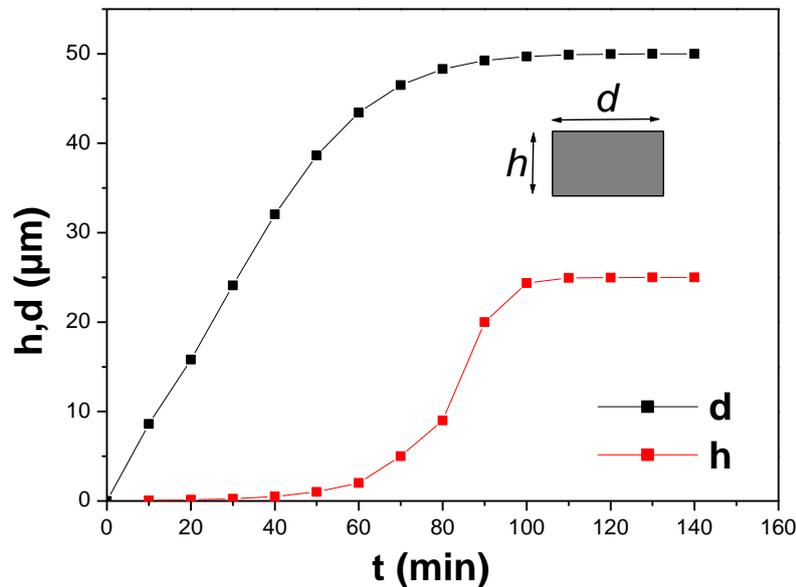


Figure V.13 : Variation des dimensions caractéristiques h et d des cristaux $CaCO_3$ en fonction du temps

La Figure V.13 montre effectivement que pour des temps inférieurs à 40 minutes la croissance des cristaux est uniquement latérale, tandis que d augmente rapidement avec le temps. Par contre la hauteur h est quasiment nulle ce qui confirme que la croissance verticale ne contribue pas au début du processus nucléation-croissance.

- Pour $40 < t < 100 \text{ min}$, d continue à augmenter pour atteindre une valeur maximale de $50 \text{ }\mu\text{m}$, et la hauteur h augmente avec le temps pour atteindre une valeur maximale de $25 \text{ }\mu\text{m}$. Dans ce domaine de temps, les croissances latérale et verticale des cristaux sont concomitantes. Cette dernière valeur est proche de l'épaisseur de la couche de diffusion δ_{O_2} ($28 \text{ }\mu\text{m}$), qui a été calculée avec l'équation V.10. Tout ceci confirme l'observation de [19] selon laquelle h ne doit pas dépasser l'épaisseur de la couche de diffusion ($h < \delta_{O_2}$).
- Pour $t > 100 \text{ min}$, les hauteurs d et h se stabilisent, et par conséquent, les vitesses latérale et verticale s'annulent.

Pour des valeurs de $h = 25\mu\text{m}$, de $d = 50\mu\text{m}$, et de $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$, le taux de recouvrement θ , calculé à partir des équations V.17 et V.18, est égal à 50%. Ce résultat n'est pas loin de 100%, car il faut rappeler que nous n'avons pas pris en considération le chevauchement des cristaux (Figure IV.10). Ces résultats montrent que nos hypothèses ont été bien vérifiées et la méthode que nous avons utilisée est valable pour étudier le processus de nucléation-croissance.

V.4.3. Effet de la vitesse d'agitation sur le processus nucléation-croissance

L'agitation, ou plus exactement les conditions hydrodynamiques au voisinage de la surface, est un facteur primordial qui peut avoir des conséquences sur la nature du dépôt, à savoir sa vitesse de formation et ses qualités d'adhérence. Pour vérifier la validité du modèle de croissance 3-D, nous avons refait les mêmes calculs que précédemment (§ V.4.2) et nous avons calculé le courant de réduction de l'oxygène à des vitesses d'agitation différentes pour un nombre de sites actifs $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$.

Les courbes simulées de la Figure V.14 montrent l'effet de la vitesse d'agitation sur le processus de nucléation-croissance. Ce jeu de courbe montre que dans le modèle 3-D plus la vitesse d'agitation est grande, plus la cinétique de déposition de CaCO_3 est accélérée jusqu'à une valeur limite Ω_{Lim} , où il semble que le dépôt de CaCO_3 est contrôlée par une cinétique mixte. Au delà de cette vitesse limite, la déposition de CaCO_3 est purement cinétique. La vitesse limite est proche de 500 tr/min. Ce comportement a été déjà rencontré expérimentalement dans le chapitre IV (§ IV.2). Sachant que l'électrodéposition est basée sur la réduction de l'oxygène et que cette réaction est contrôlée par la diffusion de O_2 , l'augmentation de la vitesse d'agitation provoque une augmentation du courant limite de diffusion. Cela s'explique aisément, puisqu'une certaine agitation est nécessaire pour qu'il y ait apport d'oxygène, donc formation d'ions hydroxydes et par conséquent de carbonate de calcium [20].

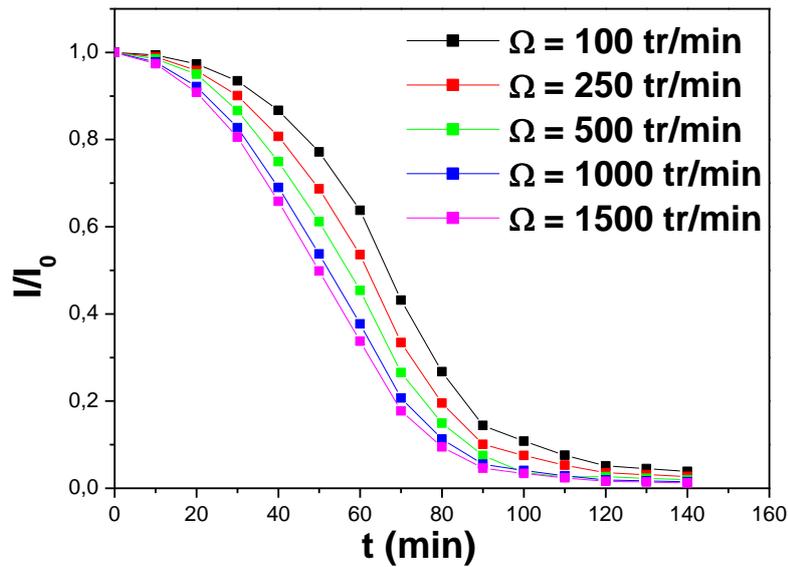


Figure V.14 : Effet de la vitesse d'agitation sur les courbes CA. Croissance tridimensionnelle des cristaux $CaCO_3$, $I_0 = I_{Levich}$ a été utilisé pour la normalisation, $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu m^{-2}$.

V.5. Modélisation du processus nucléation-croissance du carbonate de calcium en présence d'inhibiteur

Pour mieux comprendre le mode d'action de l'inhibiteur, il est également nécessaire de modéliser le processus de déposition de $CaCO_3$ en présence de l'inhibiteur. Nous avons choisi d'effectuer la modélisation pour une concentration d'inhibiteur égale à 76 ppm et une vitesse d'agitation 500 tr/min. Cette concentration non optimale a été choisie volontairement pour se placer dans une configuration de surface partiellement bloquée.

L'analyse des courbes CA (voir chapitre IV, Figure IV.13) montre qu'en présence de l'inhibiteur à la concentration de 76 ppm, le dépôt de $CaCO_3$ est partiellement inhibé. Au début, le courant circulant à travers l'électrode reste constant puis il diminue progressivement pour atteindre une valeur quasi-nulle correspondant au blocage de l'électrode vis-à-vis de la réduction de l'oxygène dissous. Ce comportement traduit un effet d'inhibition apporté par l'extrait végétal qui permet de retarder la germination de $CaCO_3$. L'effet inhibiteur de cette nouvelle formulation est mis en évidence comme le montre clairement les images MEB (annexe II, planche 2) où l'on constate qu'en présence de 76 ppm d'inhibiteur, la précipitation de $CaCO_3$ est retardée, aucun dépôt n'est observé au bout de 30 minutes d'immersion. Pour des temps plus longs, les cristaux finissent par devenir jointifs et l'électrode est complètement

recouverte d'un dépôt de $CaCO_3$. Les analyses DRX (chapitre IV, §IV.1.3.3) indiquent que les cristaux sont bien de la forme cristallographique calcite.

A partir de ces résultats, nous admettons que les germes de $CaCO_3$ se développant sur un substrat sont assimilés à des germes cubiques (calcite). Nous poursuivons ici la même logique de calcul que dans le cas d'une électrode partiellement bloquée en absence d'inhibiteur. Pour simplifier le problème de la diffusion convective 3-D, on considère la même géométrie de l'interface électrode/solution que le cas précédent (Figure V.7). On suppose que l'oxygène dissous diffuse à travers une couche poreuse (dans la direction y) constituée des cristaux de calcite. En négligeant la diffusion dans la direction z , le problème mathématique est localement réduit à deux dimensions, et l'équation du transport de matière se réduit à une l'équation bidimensionnelle suivante:

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} + V_x \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} + V_y \frac{\partial C_{O_2}}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial y^2} \right) \quad (\text{Equation V.12})$$

Les vitesses V_x et V_y sont données par l'équation V.13. On admet que la viscosité de la solution et le coefficient de diffusion de l'oxygène ne changent pas en présence d'inhibiteur. Comme dans le cas d'une électrode partiellement bloquée en absence d'inhibiteur, on suppose que l'on dispose d'un nombre de sites préférentiels N_0' . On admet que tous les sites N_0' sont convertis en germes après 30 minutes d'immersion (effet retardateur de l'inhibiteur). Pour modéliser le transfert de matière à l'interface solution/électrode, nous considérons deux modèles de croissance : croissance bidimensionnelle et croissance tridimensionnelle.

V.5.1. Adaptation de loi de nucléation générale et croissance bidimensionnelle en présence de l'inhibiteur

Les germes de carbonate de calcium qui apparaissent sur un substrat sont assimilés à des germes cubiques (calcite). En première approximation, on a supposé que les germes sont d'épaisseur, h' , négligeable et ne croissent que latéralement à une vitesse constante, k_L' , comme le montrent les figures V.15a et V.15b. La surface d'un germe est :

$$s_{nucl}'(t) = k_L' \cdot t = (d')^2 \quad (\text{Equation V.28})$$

Où, k_L' , est la vitesse de croissance latérale ($\mu m^2/min$), d' (μm) est la longueur des cristaux de $CaCO_3$ en présence de l'inhibiteur à la concentration 76 ppm.

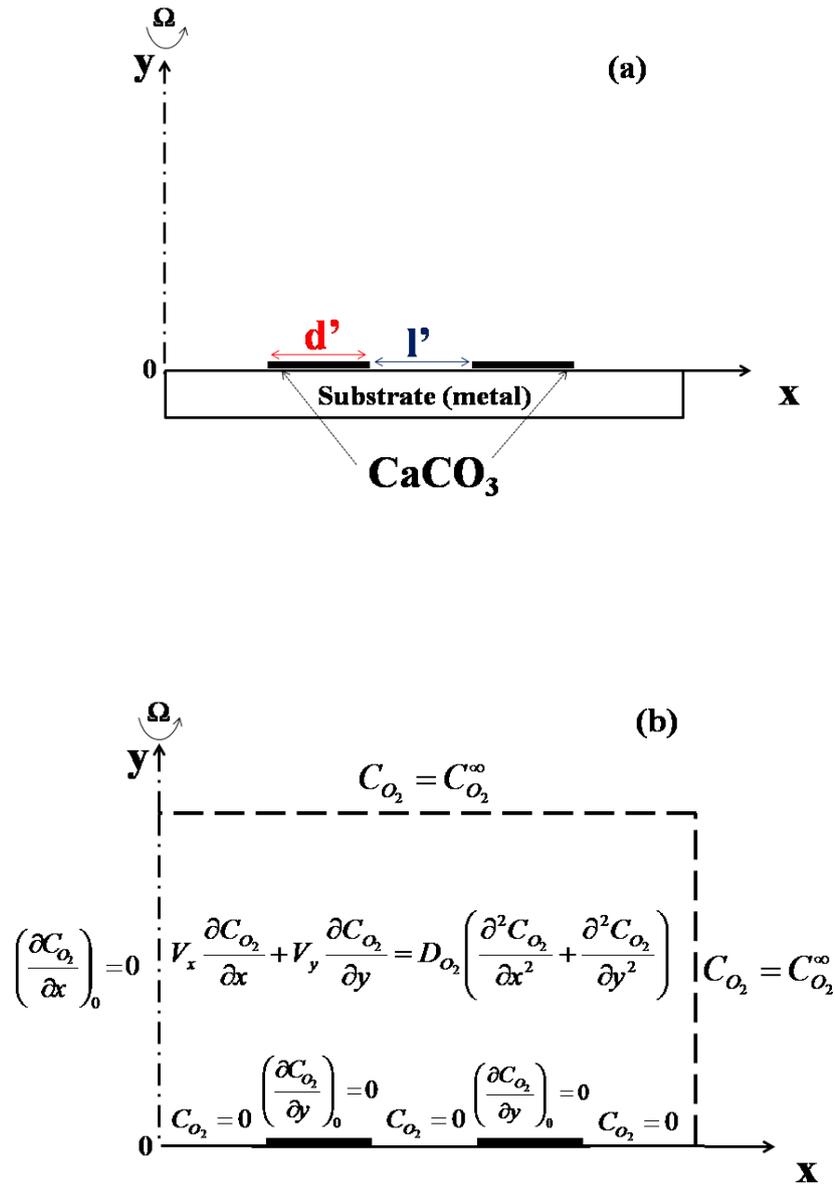


Figure V.15 : *a* : Schéma de la croissance bidimensionnelle des cristaux $CaCO_3$ en présence de l'inhibiteur à la concentration de 76 ppm. d' et l' sont respectivement la longueur et la distance entre les cristaux. *b* : Conditions aux limites d'une EDT partiellement bloquée en présence d'inhibiteur. Model 2-D avec une croissance latérale des cristaux $CaCO_3$.

La croissance latérale des germes est bloquée lorsque ceux-ci entrent en contact. On définit la surface bloquée de la même manière que le cas précédent (§V.4.1).

Dans ce cas, le taux de recouvrement, θ' , s'exprime par la relation suivante :

$$\theta'(t) = s_{nucl}'(t) \cdot N_0' \quad (\text{Equation V.29})$$

A partir des équations V.28 et V.29, la vitesse de croissance latérale des cristaux $CaCO_3$ est égale à :

$$k_L' = \frac{\theta'(t)}{N_0' \cdot t} \quad (\text{Equation V.30})$$

Comme on l'a vu précédemment, le calcul du taux de recouvrement $\theta'(t)$ est nécessaire pour modéliser la réponse CA du processus de nucléation-croissance de $CaCO_3$. $\theta'(t)$ est calculé à partir des mesures d'impédances SIE au cours de la déposition de $CaCO_3$ (Chapitre IV). Le recouvrement de la surface de l'électrode par le $CaCO_3$ au cours du temps et en présence de l'inhibiteur à la concentration de 76 ppm est représenté sur la Figure V.16.

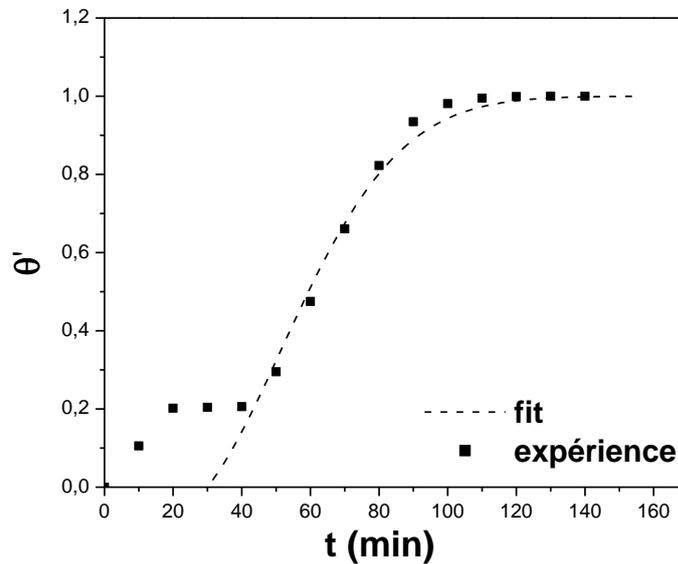


Figure V.16: Taux de recouvrement en fonction du temps de déposition de $CaCO_3$ en présence de l'inhibiteur à la concentration 76 ppm.

La variation de $\theta'(t)$ en fonction du temps suit la loi empirique suivante :

$$\theta'(t) = 1 - \exp[-10^{-4} \cdot (93 \cdot (t - 30) + 3,9 \cdot (t - 30)^2)] \quad (\text{Equation V.31})$$

Pour des temps inférieurs à 30 minutes, aucun dépôt de $CaCO_3$ n'a été observé (annexe II, planche 2) et par conséquent le recouvrement de la surface de l'électrode pourrait s'expliquer par l'adsorption de certaines espèces à l'interface traduisant ainsi le recouvrement de la surface de l'électrode par l'inhibiteur.

Les courants sont normalisés par l'intensité limite de diffusion I_0 obtenus à $t = 0$ min. I_0 représente toujours le courant de Levich, de l'oxygène dissous sur une surface nue.

La Figure V.16 représente la variation du courant normalisé en fonction du temps dans le cas d'une croissance bidimensionnelle des cristaux $CaCO_3$ en faisant varier le nombre des sites actifs N_0' présents à la surface du substrat. Les résultats mettent en évidence l'effet de la densité de sites sur l'intensité du courant de réduction de l'oxygène. Nous n'allons pas étudier les temps inférieurs à 30 minutes, car dans cet intervalle de temps aucun dépôt de $CaCO_3$ n'a été observé. Nous nous intéresserons donc qu'aux temps supérieurs à 30 minutes, c'est-à-dire au moment où le processus de la nucléation-croissance commence. L'influence de la vitesse de croissance latérale des cristaux de $CaCO_3$ semble être prédominante au début du processus. La Figure V.16 montre qu'à des temps inférieurs à 90 minutes, la courbe obtenue par le calcul est confrontée à l'expérience. A $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu m^{-2}$, les deux courbes expérimentale et théorique sont similaires. Pour un taux de recouvrement constant, le courant de réduction de l'oxygène augmente avec l'augmentation du nombre de site N_0 . Cela s'explique, comme précédemment (§V.4.1), par la diminution de la surface de chaque nucléa déposé sur l'électrode.

Nous pouvons établir le même raisonnement que précédemment. C'est-à-dire pour des temps supérieurs à 90 minutes, les courbes simulées s'éloignent de la courbe expérimentale. Ceci met en évidence que nous sommes en présence d'une croissance tridimensionnelle, et que la vitesse de croissance verticale joue un rôle important dans le processus. Là encore, il faut donc considérer une croissance tridimensionnelle.

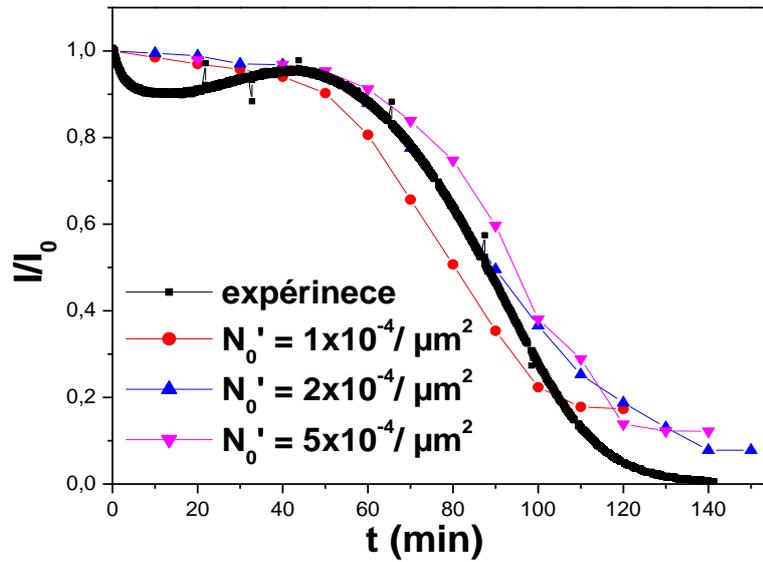


Figure V.17 : Effet de la variation du nombre des sites actifs N_0' sur les courbes CA en présence de l'inhibiteur à la concentration 76 ppm, $\Omega = 500\text{tr/min}$, $I_0 = I_{Levich}$ a été utilisé pour la normalisation.

V.5.2. Adaptation de loi de nucléation générale et croissance tridimensionnelle en présence de l'inhibiteur

Dans ce cas, à des temps supérieurs à 90 minutes, on a considéré une croissance verticale des cristaux dans le modèle 3-D (Figure V.18a). En première approximation, la vitesse de croissance verticale, k_V' , a été supposée linéaire avec la vitesse de croissance latérale k_L' . On a considéré que les germes de CaCO_3 ont la forme cubique (calcite) d'épaisseur, h' , variable avec le temps (Figure V.18b). Comme précédemment, la réponse de l'électrode est influencée par la diffusion et la convection ainsi que par des facteurs géométriques tels que le montre la figure V.18.

$$k_V' = \alpha' \cdot k_L' \quad (\text{Equation V.32})$$

$$S_V' = k_V' \cdot t = h' \cdot d' \quad (\text{Equation V.33})$$

A partir des équations V.28, V.32 et V.33, α' est donné par:

$$\alpha' = \frac{h'}{d'} \quad (\text{Equation V.34})$$

Où α' est une constante, S_V' (μm^2) et h' (μm) sont respectivement la surface verticale et l'épaisseur des cristaux de CaCO_3 , en présence de l'inhibiteur à la concentration 76 ppm.

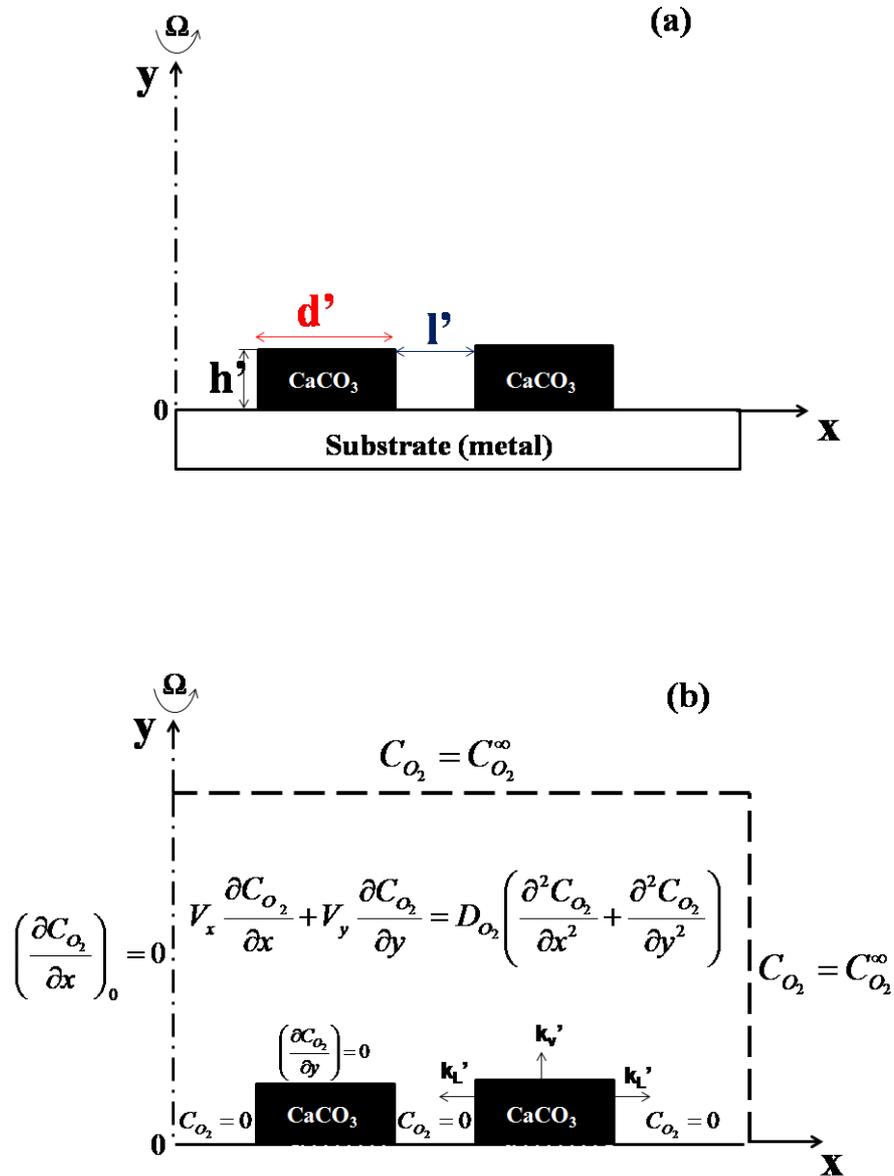


Figure V.18 : a : Schéma de la croissance tridimensionnelle des cristaux CaCO_3 en présence de l'inhibiteur à la concentration 76 ppm. d' , h' et l' sont respectivement la longueur, la hauteur et la distance entre les cristaux. **b :** Conditions aux limites d'une EDT partiellement bloquée. Modèle 3-D avec une croissance verticale des cristaux de CaCO_3 en présence d'inhibiteur.

Les résultats précédents (Figure V.17) ont permis de trouver pour une valeur de $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$. La Figure V.19a représente le courant normalisé obtenue à différentes valeurs de k_V' , calculées à partir des équations V.30 et V.32. Les courbes modélisées sont comparées à la même courbe expérimentale vue précédemment à la Figure V.17. Pour les valeurs α' comprises entre 0 et 0,5, les courbes simulées diffèrent de celle obtenue par l'expérience. Pour $\alpha = 0$ et pour des temps inférieurs à 90 minutes, la courbe simulée a un aspect très similaire à celle obtenue expérimentalement. Dans ce cas, l'effet de la vitesse verticale des cristaux de CaCO_3 est négligeable. Par contre, l'effet est plus remarquable aux temps longs. Cependant, à des temps supérieurs à 120 minutes la vitesse verticale est égale à la moitié de la vitesse latérale. Dans ce cas l'équation V.32 n'est pas vérifiée. Par conséquent, nous aboutissons à la même conclusion que dans le cas sans inhibiteur.

Pour résoudre ce problème, les calculs ont été également effectués point par point prenant en compte la variation de α' au cours du temps. Nous avons calculé le courant de réduction d'oxygène toutes 10 minutes, afin de pouvoir confronter les courants modélisés à ceux de l'expérience.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure V.19b. On retrouve une bonne correspondance entre les courbes simulée et expérimentale.

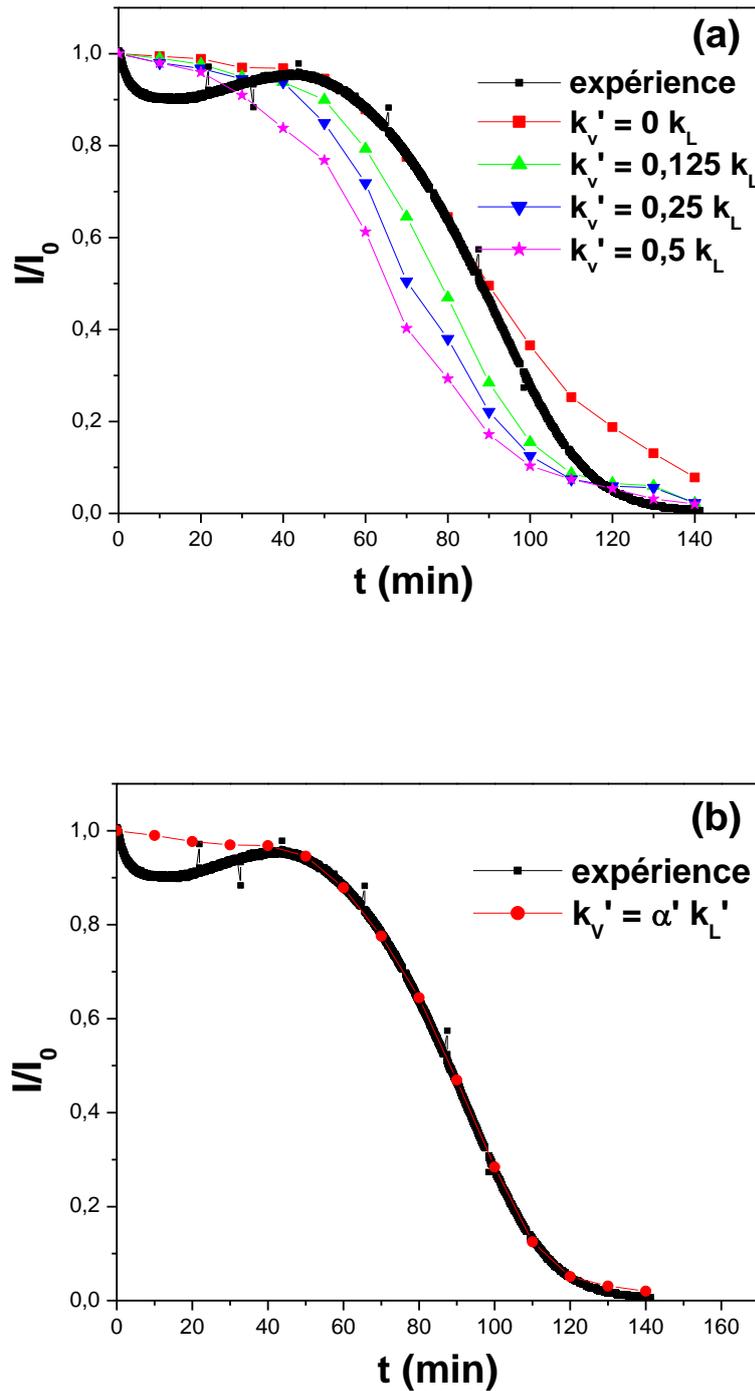


Figure V.19 : Effet de la variation de la vitesse verticale k_v' sur les courbes chronoampérométrie pour une concentration en inhibiteur de 76 ppm, $\Omega = 500\text{tr/min}$, $I_0 = I_{Levich}$ a été utilisé pour la normalisation. $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$. (a): α' est une constante, (b): α' est une fonction non linéaire avec le temps.

La variation de $\ln \alpha'$ en fonction du temps est présentée sur la Figure V.20. Le rapport $\ln(k_V'/k_L')$ suit la loi linéaire suivante :

$$\ln \alpha' = \ln \frac{k_V'}{k_L'} = -6,45 + 0,046 \cdot t \quad (\text{Equation V.35})$$

Le modèle développé semble très prometteur et permet de modéliser le processus nucléation-croissance de carbonate de calcium sur une surface métallique en présence de l'inhibiteur à la concentration 76 ppm.

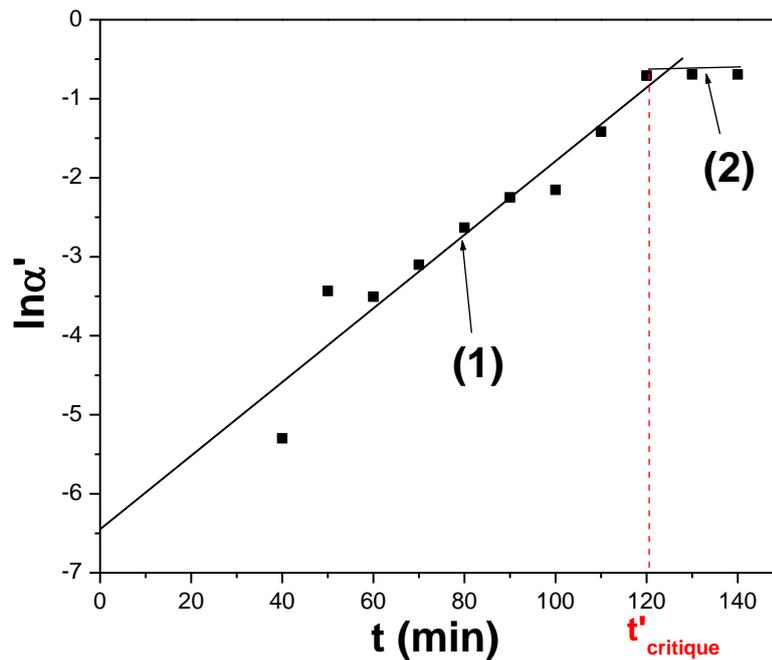


Figure V. 20 : Variation de $\ln \alpha'$ en fonction du temps pour une concentration en inhibiteur de 76 ppm. (1) : $\ln \alpha' = -6,45 + 0,046 \cdot t$ (2) : $\ln \alpha' = \ln(0,5) = -0,69$

Une variation linéaire de $\ln \alpha'$ est observée en fonction du temps jusqu'à une valeur limite de -0,69, suivie de l'apparition d'un palier pour des temps plus longs. Il est possible également de déterminer les vitesses de croissance latérale et verticale grâce aux mesures du courant stationnaire $I(t)$ et du taux de recouvrement $\theta'(t)$.

- Pour $t \leq t'_{critique}$

$$k_L' = \frac{\theta'(t)}{2 \cdot 10^{-4} \cdot t} \quad (\text{Equation V.36})$$

$$k_V' = \exp(-7.78 + 0,058 \cdot t) \cdot k_L' \quad (\text{Equation V.37})$$

- Pour $t > t'_{critique}$

$$k_L' = \frac{1}{2 \cdot 10^{-4} \cdot t} \quad (\text{Equation V.38})$$

$$k_V' = 0,5 \cdot k_L' \quad (\text{Equation V.39})$$

En accord avec les résultats obtenus précédemment, la variation des paramètres géométriques h' et d' des cristaux $CaCO_3$ en fonction du temps a été calculée à partir des équations V.28, V.29 et V.34, respectivement. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V.21.

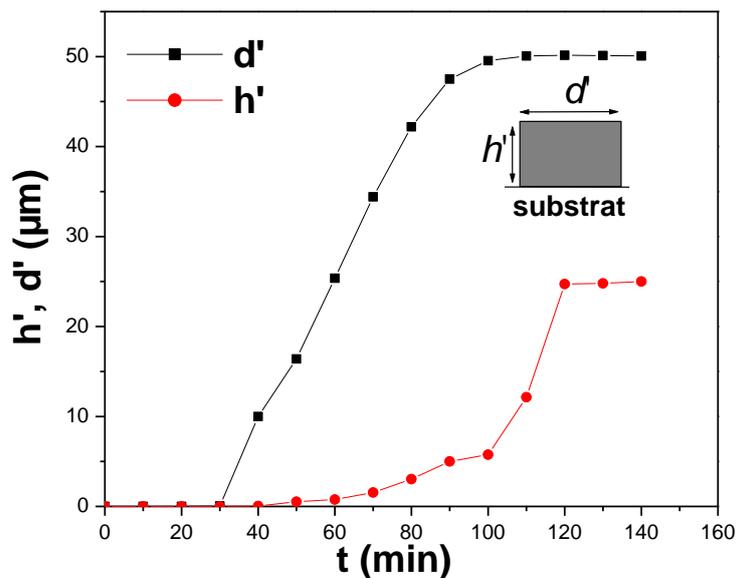


Figure V.21 : Variation des dimensions caractéristiques h' et d' des cristaux de $CaCO_3$ en fonction du temps pour une concentration en inhibiteur de 76 ppm.

La Figure V.21 montre effectivement que pour des temps inférieurs à 30 minutes d' et h' sont nulles, ce qui confirme qu'aucun dépôt de $CaCO_3$ n'a été observé. Ce comportement traduit un effet d'inhibition apporté par l'extrait végétal qui retarde la germination de $CaCO_3$. Pour des temps inférieurs à 40 minutes la croissance verticale des cristaux est nulle (h' est quasiment

nulle). Par contre, d' augmente rapidement avec le temps ce qui confirme que la croissance latérale est dominante au début du processus nucléation-croissance.

➤ Pour $40 < t < 120 \text{ min}$, d' continue à augmenter pour atteindre une valeur maximale de $50 \mu\text{m}$, et la hauteur h' augmente avec le temps pour atteindre une valeur maximale de $25 \mu\text{m}$. h' est proche de l'épaisseur de la couche de diffusion δ_{O_2} ($28 \mu\text{m}$), qui avait été aussi calculée avec l'équation V.10. Dans ce cas, la croissance des cristaux de CaCO_3 est tridimensionnelle (latérale et verticale).

➤ Pour $t > 120 \text{ min}$, les hauteurs d' et h' se stabilisent, et par conséquent, la croissance des cristaux de CaCO_3 est nulle.

Pour $h' = 25 \mu\text{m}$, $d' = 50 \mu\text{m}$ et $N_0' = 2 \times 10^{-4} / \mu\text{m}^2$, le taux de recouvrement θ' (calculé à partir des équations V.28 et V.29) égal à 50%, ce résultat n'est pas loin de 100%, car on n'a pas pris en considération le chevauchement des cristaux (Chapitre IV, Figure IV.14). Ces résultats montrent que nos hypothèses ont été bien vérifiées et que le modèle développé est valable pour étudier le processus de nucléation-croissance en présence d'inhibiteur.

La Figure V.22 représente deux courbes comparatives de la variation de $\ln \alpha$ et $\ln \alpha'$ en fonction du temps. En présence d'inhibiteur, une diminution de la pente et une augmentation du temps critique ont été observées. Ce changement correspond à l'effet retard de l'inhibiteur. L'effet retard de l'inhibiteur est nettement observé sur la Figure V.24. Les variations de d et d' en fonction du temps ont les mêmes allures, sauf que la variation de d' est observé qu'après 30 minutes. Pour $t = 100 \text{ min}$, d et d' se stabilisent, et par conséquent, la vitesse latérale s'annule. Par contre la hauteur h' se stabilisent après 120 minutes. Cela veut dire qu'en présence d'inhibiteur la vitesse verticale s'annule un peu plus tard. Ce comportement traduit un effet d'inhibition apporté par l'extrait PA1 qui permet de retarder la germination et la croissance de CaCO_3 .

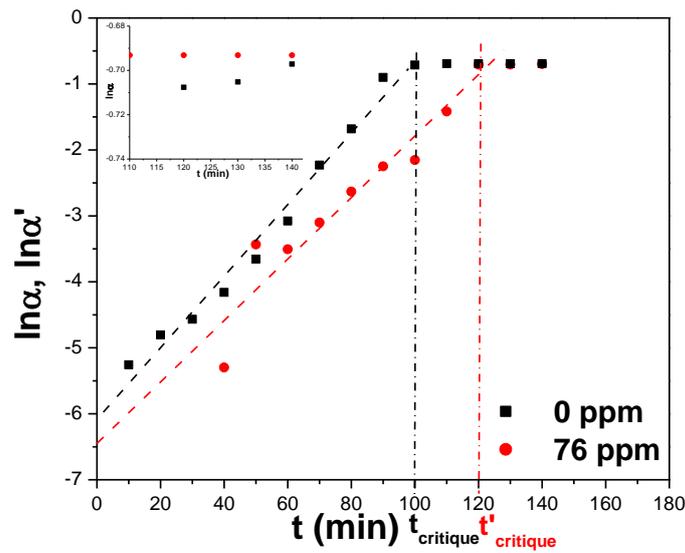


Figure V.22 : Courbes comparatives de la variation de $\ln \alpha$ et $\ln \alpha'$ en fonction du temps.

$$\ln \alpha = -6,08 + 0,054 \cdot t \quad ; \quad \ln \alpha' = -6,45 + 0,046 \cdot t$$

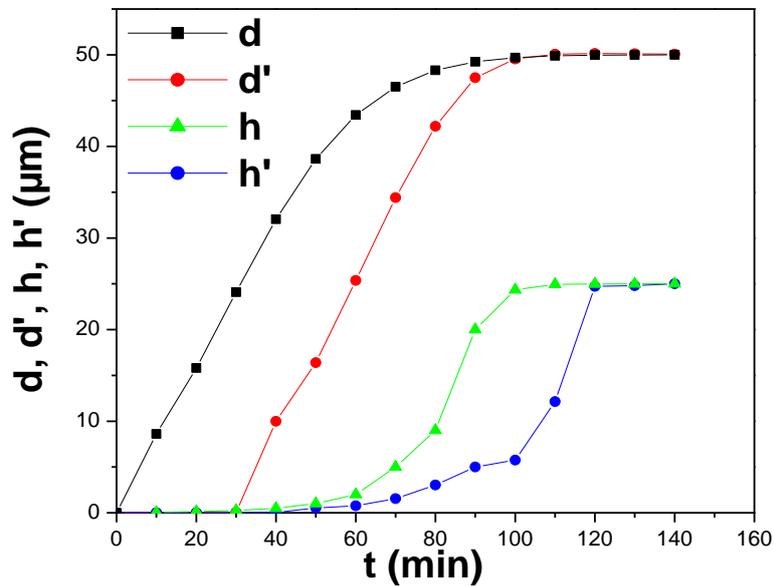


Figure V.23 : Courbes modélisées et comparatives de la variation des dimensions caractéristiques des cristaux de CaCO_3 en fonction du temps en présence et en absence d'extrait PAI.

V.5.3. Effet de la vitesse d'agitation sur le processus nucléation-croissance

L'agitation de la solution favorise le déroulement des réactions électrochimiques qui ont lieu à l'interface électrode/électrolyte, en particulier si elles sont entièrement contrôlées par le transport de matière. Pour vérifier la validité du modèle de croissance 3-D, nous avons refait les mêmes calculs que précédemment (§ V.4.2). Pour cela, nous avons calculé le courant de réduction de l'oxygène à des différentes vitesses d'agitation pour un nombre de site actif $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$.

Les courbes simulées de la Figure V.24 montrent l'effet de la vitesse d'agitation sur le processus de nucléation-croissance. Pour des vitesses d'agitation inférieures à Ω_{lim} , la déposition de CaCO_3 est contrôlée par une cinétique mixte. Au delà de Ω_{lim} , la précipitation de CaCO_3 , est limitée par la cinétique de la réaction elle même. La vitesse limite est également trouvée proche de 500 tr/min. Cette valeur est en accord avec celle trouvée expérimentalement dans le chapitre IV (§ IV.2).

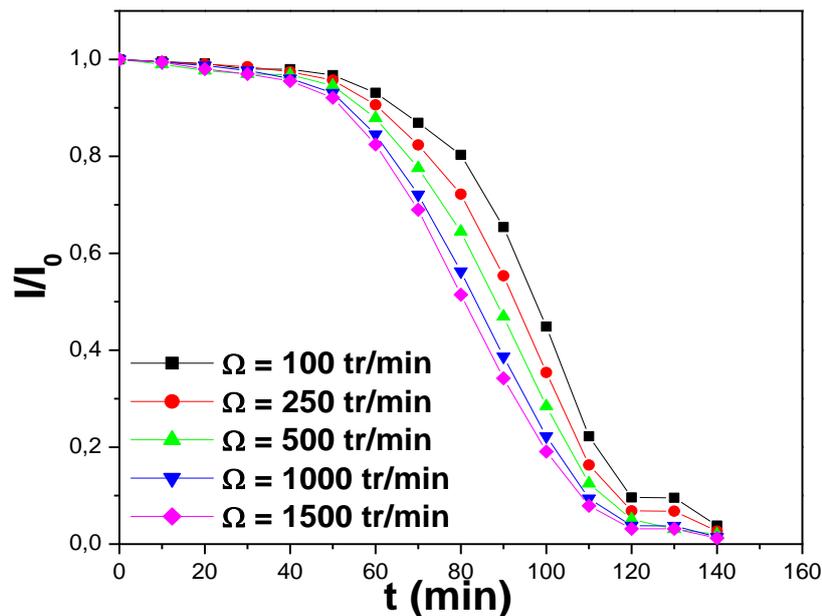


Figure V.24 : Effet de la vitesse d'agitation sur les courbes CA. Croissance 3-D des cristaux de CaCO_3 en présence d'extrait PA1. $I_0 = I_{\text{Levich}}$ a été utilisé pour la normalisation et $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$.

V.6. Conclusion

Dans ce chapitre, une procédure pour la modélisation du transport de matière vers l'électrode a été mise en œuvre. Cette étude a permis de montrer la possibilité d'utiliser un logiciel de calcul numérique (Comsol Multiphysique®) pour modéliser un système complexe tel que la germination/ croissance de cristaux sur une électrode qui est un processus électrochimique complexe. Nous avons montré que l'équation régissant la diffusion-convective dans les systèmes électrochimiques peut être résolu par la méthode des éléments finis. L'analyse des données des courbes CA a été utilisée pour étudier la cinétique de nucléation-croissance de $CaCO_3$ sur une électrode à disque tournant.

Nous avons modélisé le transport de matière au voisinage d'une EDT nue. Les résultats obtenus montrent qu'effectivement le transfert de l'oxygène à l'interface électrode/solution est régi par la diffusion linéaire, et que le critère de Levich est bien vérifié (la variation du courant de réduction de l'oxygène est linéaire avec la racine carrée de la vitesse d'agitation).

Nous avons modélisé le transport de matière au voisinage d'une EDT partiellement bloquée en présence et en absence d'inhibiteur en partant d'hypothèses que nous avons formulées sur le processus de nucléation-croissance de $CaCO_3$. Nous avons considéré deux modèles de croissance : une croissance bidimensionnelle et une croissance tridimensionnelle. Nous avons retrouvé théoriquement l'allure des courbes expérimentales.

Le modèle élaboré dans ce travail prédit avec une bonne précision les contributions relatives de la croissance 3-D dans le processus de nucléation-croissance des cristaux de $CaCO_3$ sur une EDT en présence et en absence d'inhibiteur. Nous avons constaté que l'effet de la croissance verticale des cristaux est négligeable au début du phénomène d'entartrage.

Références bibliographiques

- [1] H. Teghidet, M. C. Bernard, S. Borensztajn, L. Chaal, S. Joiret, B. Saidani, *Calcite epitaxy on Au and Ag (1 1 1)*, Journal of Crystal Growth 331 (2011) 72-77.
- [2] J. Rinat, E. Korin, L. Soifer, A. Bettelheim, *Electrocrystallization of calcium carbonate on carbon-based electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry 575 (2005) 195-202.
- [3] L. Beaunier, C. Gabrielli, G. Poindessous, G. Maurin, R. Rosset, *Investigation of electrochemical calcareous scaling Nuclei counting and morphology* Journal of Electroanalytical Chemistry 501 (2001) 41-53.

- [4] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot, A Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, *Characterization of the efficiency of antiscalant treatments of water –Part I: Chemical processes*, Journal of Applied Electrochemistry 26 (1996)1125-1132.
- [5] C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous, R. Rosset, *Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process*, Journal of Crystal Growth 200 (1999) 236-250.
- [6] O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, *Nucleation-growth processes of scale crystallization under electrochemical reaction investigated by in situ microscopy*, Electrochemistry Solid-State Letters 4 (10) (2001) C73-C76.
- [7] O. Devos, C. Gabrielli, M. Tlili and B. Tribollet, *Nucleation-growth process of scale electrodeposition: influence of the supersaturation*, Journal of Electrochemical Society 150 (2003) C494-C501.
- [8] Ph. Mandin, Th. Pauporté, Ph. Fanouillère, D. Lincot, *Modelling and numerical simulation of hydrodynamical processes in a confined rotating electrode configuration*, Journal of Electroanalytical Chemistry 565 (2004)159-173.
- [9] A. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York 2001.
- [10] W. Schmickler , E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*, 2nd Ed., Oxford University Press, New York 1996.
- [11] V. Karman, *Über Laminare und Turbulente Reibung*, Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik 1 (1921) 233-252.
- [12] W. G. Cochran, *The Flow due to a Rotating Disc*, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 30 (1934) 365-375.
- [13] V. G. Levich, *Physicochemical hydrodynamics*, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
- [14] C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin, B. Tribollet, *Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell*, Journal of Applied Electrochemistry 27 (1997) 482-492.
- [15] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2006.
- [16] A. Caprani. C. Deslouis, S. Robin and B. Tribollet, *Transient mass transfer at partially blocked electrodes: a way to characterize topography*, Journal of Electroanalytical Chemistry 238 (1987) 67-91.
- [17] Z. Belarbi, J.Gamby, L. Makhloufi, B. Tribollet, *Nucleation-growth process of calcium carbonate on rotating disk electrode in mineral potable water*, Electrochimica Acta 109 (2013) 623-629.

[18] C. Deslouis, B. Tribollet, *Non stationary mass transfer in the flow due to a disk rotating in an Ostwald Fluid. Application to the measurement of the molecular diffusion coefficient in a polymer solution*, Electrochimical Acta 23 (1978) 935-944.

[19] C. Gabrielli, M. Keddam, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset, M. Zidoune, *Estimation of the deposition rate of thermal calcareous scaling by the electrochemical impedance technique*, Journal of Electroanalytical Chemistry 412 (1996) 189-193.

[20] M. Zidoune, *Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, France 1996.

Conclusion générale

Conclusion Générale et Perspectives

L'entartrage est un phénomène assez long à se manifester dans les installations où circulent les eaux naturelles. Sa mise en œuvre pour des études en laboratoire fait appel à des techniques permettant d'apprécier le pouvoir entartrant d'une eau dans un délai aussi court que possible. Le grand intérêt pour ce sujet pluridisciplinaire s'explique par la complexité du système lui-même mais également par de nombreux paramètres qui l'influencent. Au delà de l'intérêt scientifique qu'il présente, l'entartrage a d'indéniables conséquences d'ordre pratique. Pour remédier à ce problème, plusieurs inhibiteurs ont été utilisés à savoir les inhibiteurs verts.

Les inhibiteurs verts, présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement. Dans le cadre de ce travail, l'idée originale que nous avons développée est la mise au point d'un nouvel inhibiteur d'entartrage à base d'un extrait végétal *Paronychia Argentea*.

La réalisation du travail expérimental a nécessité l'emploi de différentes techniques, telles que les méthodes électrochimiques stationnaires (voltammétrie linéaire et chronoampérométrie) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique, impédance électrohydrodynamique) pour suivre la cinétique de précipitation du carbonate de calcium et caractériser l'interface électrode /solution. Les dépôts formés ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire (EDS) pour identifier leurs morphologies et compositions. Un descriptif du principe de fonctionnement des différents appareils a été rappelé. Les structures des composés de la fraction active vis-à-vis de l'inhibition de l'entartrage sont en cours d'élucidation par l'utilisation de techniques de RMN 1-D et 2-D, Infrarouge et par spectrométrie de masse.

Nous avons pu évaluer l'effet de l'extrait aqueux de *Paronychia Argentea* (PA1) sur l'inhibition de l'entartrage. L'influence de la vitesse de rotation sur l'action de l'inhibiteur a aussi été analysée. Les résultats obtenus montrent que le dépôt de $CaCO_3$ est contrôlé par une cinétique mixte pour des vitesses de rotation inférieures à 500 tr/min. L'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode, jusqu'à une vitesse limite, se traduit par une meilleure protection de la surface de l'électrode. L'inhibiteur empêche complètement la déposition de $CaCO_3$ et cela quel que soit la vitesse d'agitation.

Des mesures du courant limite de réduction de l'oxygène dissous à différentes vitesses de rotation et en présence d'inhibiteur ont montré que l'extrait PA1 se comporte comme un film poreux dont l'épaisseur est fonction de $\Omega^{1/2}$. Le caractère de la couche poreuse a été mis en évidence par l'impédance électrohydrodynamique. L'extrait PA1 a un effet notable sur le blocage cinétique de la germination et de la croissance des cristaux de $CaCO_3$.

Afin de se rapprocher des conditions dans lesquelles l'inhibiteur peut être envisagé pour une utilisation sur site, l'influence de la température sur la formation et la tenue du film protecteur ont été testées dans l'intervalle de température allant de 20°C à 60 °C. Nous avons mis en évidence que 45 °C constituait une température critique d'utilisation de l'inhibiteur.

Du point de vue de la modélisation, nous avons montré que l'équation régissant la diffusion-convective dans les systèmes électrochimiques peut être résolue par la méthode des éléments finis. Nous avons utilisé les données des courbes CA pour étudier la cinétique de nucléation-croissance de $CaCO_3$ sur une électrode à disque tournant principalement pour le transport de matière au voisinage d'une EDT nue. Dans un premier temps, les résultats obtenus montrent qu'effectivement le transfert de l'oxygène à l'interface électrode/solution est régi par la diffusion linéaire, et que le critère de Levich est bien vérifié (la variation du courant de réduction de l'oxygène est linéaire avec la racine carrée de la vitesse d'agitation).

Dans un deuxième temps, nous avons modélisé le transport de matière au voisinage d'une EDT partiellement bloquée en présence et en absence d'inhibiteur en partant d'hypothèses que nous avons formulés sur le processus de nucléation-croissance de $CaCO_3$. Nous avons considéré deux modèles de croissance : une croissance bidimensionnelle et une croissance tridimensionnelle. Nous avons retrouvé théoriquement l'allure des courbes expérimentales.

Le modèle élaboré dans ce travail prédit dans une bonne précision les contributions relatives de la croissance 3-D dans le processus de nucléation-croissance des cristaux de $CaCO_3$ sur une EDT en présence et en absence d'inhibiteur. Nous avons constaté que l'effet de la croissance verticale des cristaux est négligeable au début du phénomène d'entartrage.

Perspectives

Les investigations menées ayant abouti à des résultats prometteurs et originaux comme en témoignent le dépôt d'un brevet [1] et deux articles [2,3], dans des revues à comité de lecture, la suite logique d'un point de vue technique serait de faire les tests d'inhibition sur une installation industrielle pilote. L'incorporation d'un dispositif de visualisation *in-situ* pour

obtenir des informations complémentaires sur l'évolution de la surface pendant les mesures peut également apporter des éléments intéressants pour une compréhension plus posée des phénomènes d'inhibition. L'apport des informations obtenues par la masse déposée sur une microbalance à quartz au cours du temps pourrait être également intéressant. En effet, ces nouvelles techniques associées à celles déjà utilisées dans ce travail seront en mesure de fournir à la fois des données locales précises ainsi que des données moyennes réparties sur l'ensemble de la surface considérée.

Références bibliographiques

[1] J. Gamby, Z. Belarbi, L. Chaal, F. Chaussec, L. Makhloufi, B. Saidani, B. Tribollet, B. Sotta, *Procédés de fabrication de produit antitartre*, WO2013132193A1, 2013.

[2] Z. Belarbi, J.Gamby, L. Makhloufi, B. Tribollet, *Nucleation-growth process of calcium carbonate on rotating disk electrode in mineral potable water*, *Electrochimica Acta* 109 (2013) 623-629.

[3] Zineb Belarbi, Jean Gamby, L. Makhloufi, B. Sotta, Bernard Tribollet, *Inhibition of calcium carbonate precipitation by Aqueous extract of Paronychia argentea*, *Journal of Crystal growth* 386 (2014) 208-214.

Annexes

Annexe I

Résolution des équations de diffusion-convection par Comsol

Multiphysique® 3.5

Formulation éléments finis :

La méthode des éléments finis est une méthode de calcul numérique adaptée à la résolution d'équations aux dérivées partielles (EDP), pour des problèmes stationnaires ou transitoires, linéaires ou non linéaires, et d'une à trois variables d'espaces indépendantes. L'espace de travail est découpé en sous domaines, les éléments finis, délimités par des nœuds sur lesquels est discrétisée l'inconnue.

Présentation du logiciel d'éléments finis Comsol Multiphysique® :

Le logiciel Comsol Multiphysique®, anciennement appelé FEMLab, est avant tout un outil de résolution d'équations aux dérivées partielles par éléments finis. Sa particularité est de disposer d'une base de données d'équations permettant de modéliser différents phénomènes physiques, comme l'électrostatique, l'écoulement de fluides ou encore la déformation des matériaux. Développé initialement comme une « toolbox » de Matlab, il dispose aujourd'hui de son propre environnement graphique permettant à la fois le dessin des géométries et l'affichage de résultats en post-traitement. Sa spécificité est également de permettre de coupler différentes EDP, de manière à décrire des phénomènes multiphysiques, particulièrement adapté au « micro-monde ».

Des fonctions avancées permettent d'entrer manuellement des EDP spécifiques. De plus, les données du logiciel sont accessibles depuis Matlab, ce qui permet la réalisation de « scripts ». Comsol Multiphysique® est utilisé sous des systèmes d'exploitation : Windows, Mac, Linux et Unix.

Annexe II

Caractérisation des dépôts de CaCO_3 par MEB : influence de la concentration d'inhibiteur sur la morphologie du dépôt.

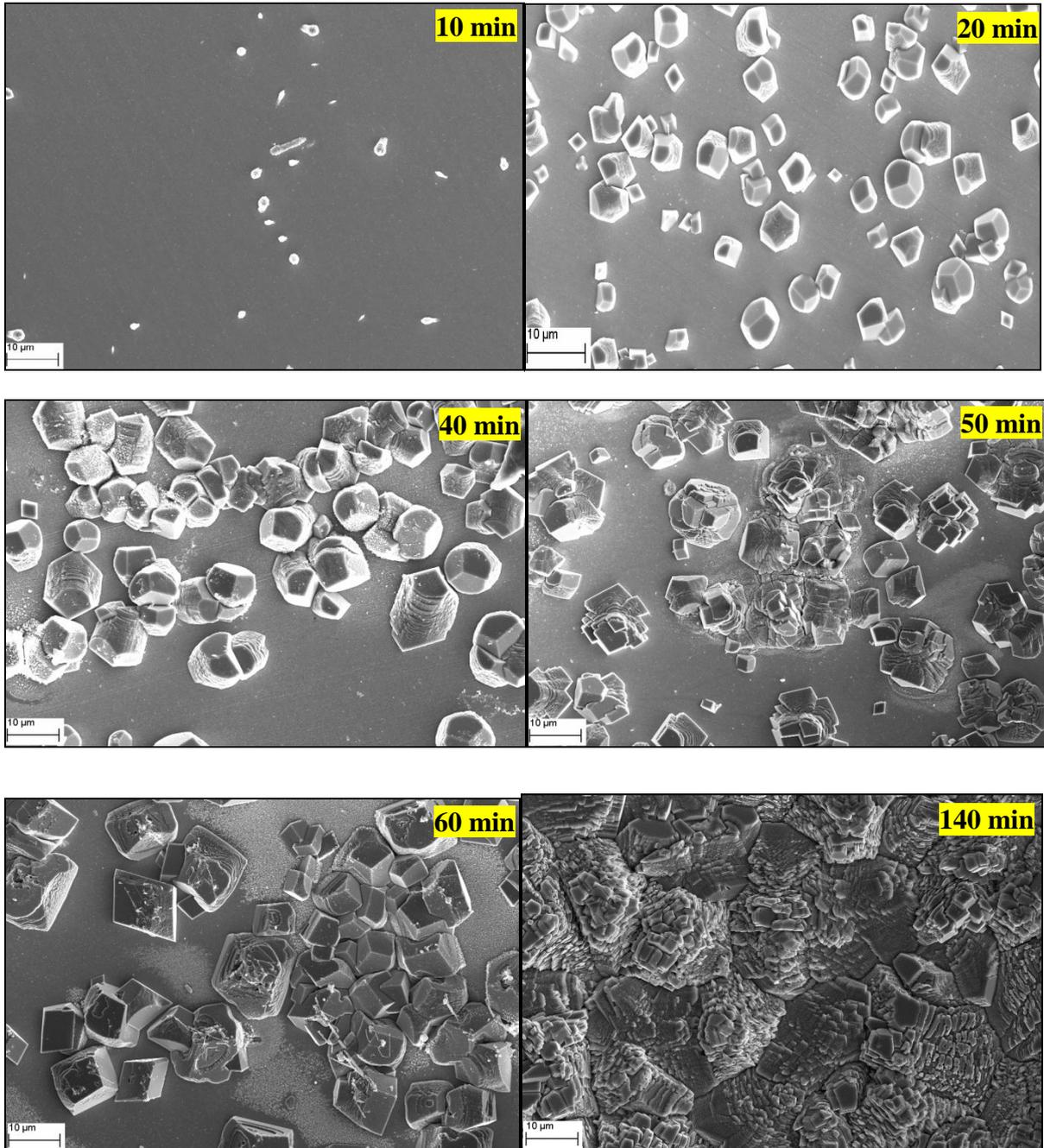


Planche 1 : Eau minérale à 28°F + 54 ppm d'inhibiteur, $E = -1\text{V/ECS}$, $\Omega = 500\text{tr/min}$.

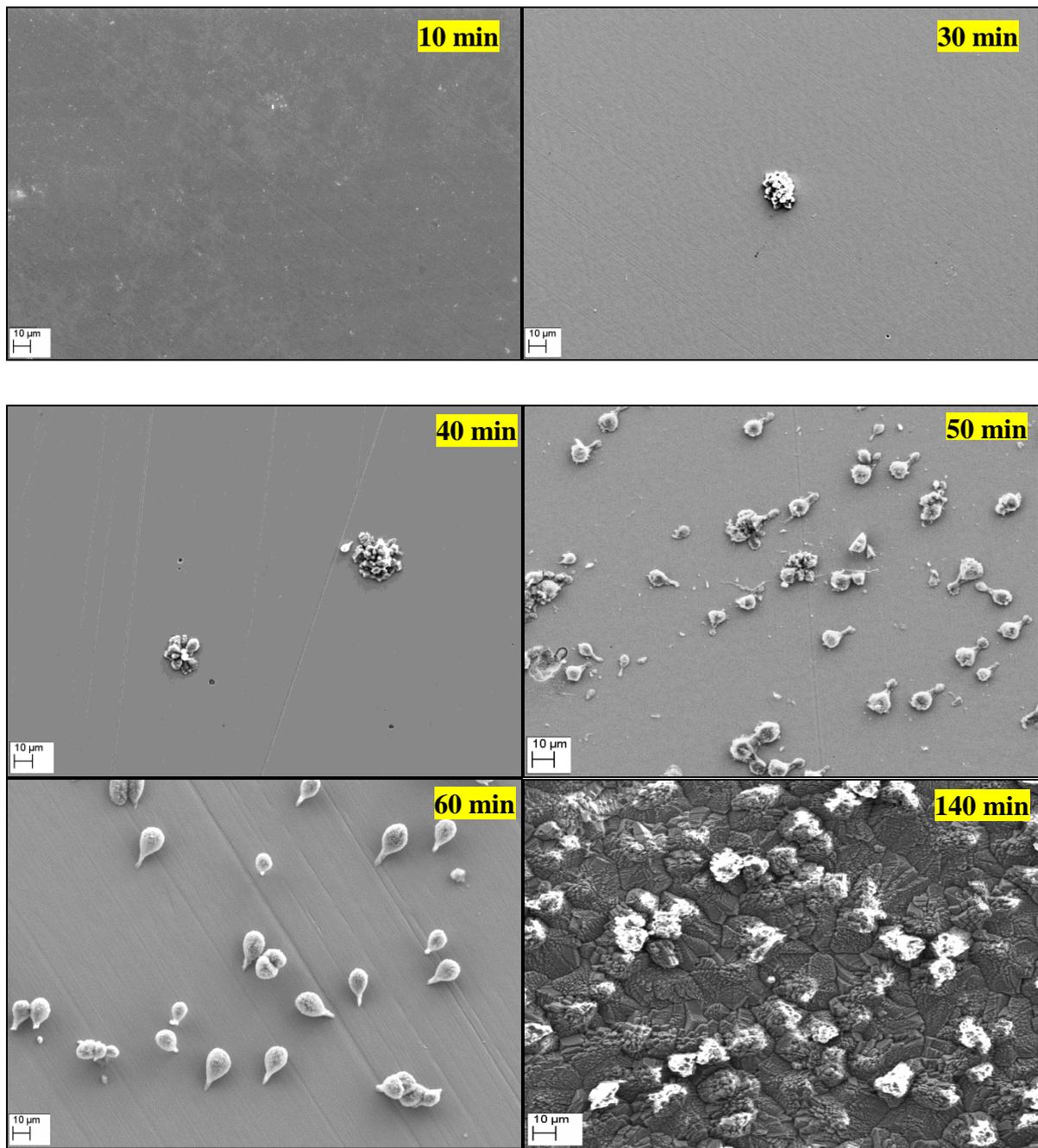


Planche 2 : Eau minérale à 28°F + 76 ppm d'inhibiteur, $E = -1V/ECS$, $\Omega = 500tr/min$.

Annexe III

Protocole de préparation de l'extrait PA1

III.1. Obtention du matériel biologique

On prélève la partie aérienne (sommités fleuries, les feuilles et les fleurs) de la plante *Paronychia Argentea* (PA). La récolte a été réalisée au mois d'Avril 2011 dans la forêt d'Ighil Ali à Bejaia- Algérie. La matière végétale est séchée à température ambiante à l'abri de la lumière du soleil afin d'éviter la photo-oxydation des substances, et dans un endroit bien aéré pour éviter les moisissures. Le broyage est réalisé à l'aide d'un moulin électrique, et la conservation a été faite dans des boîtes hermétiquement fermées.

III.2. Préparation de l'extrait aqueux brut par infusion

L'infusé à 20% est préparé, selon la norme pharmacopée c'est-à-dire 20 g de plante en poudre dans 100 mL d'eau bidistillée bouillante. Le contenu est mis dans un erlenmeyer de 250 mL. Celui-ci est refermé avec un verre de montre et laissé infuser 15 minutes. Le résidu est rincé à l'eau bouillante pour compléter ainsi le filtrat à 100 mL. Ce filtrat représente l'extrait aqueux brut.

III.3. Extraction solide-liquide (SPE)

Les extraits végétaux sont riches de nombreuses molécules appartenant à des familles très diverses. L'isolement d'un nombre restreint de molécules nécessite des étapes supplémentaires de fractionnement. La littérature propose de nombreuses méthodes d'extraction de plantes par SPE (*Solid Phase Extraction*). Cette technique permet d'améliorer et de simplifier les séparations de composés complexes.

➤ *Fractionnement sur colonne Sep-Pak C18*

La silice greffée C18 est utilisée pour récupérer les matrices polaires des extraits de plantes et d'éliminer les produits hydrophobes. Nous avons utilisé l'acide trifluoroacétique TFA (0.01%) pour éluier les produits hydrophiles. L'extrait aqueux brut de la plante PA est chargé dans la colonne Sep-Pak C18 pour un fractionnement. Le fractionnement se fait selon le gradient de polarité eau/méthanol. La fraction non retenue par la colonne C18 est conservée et notée Fraction F. Les tests chronoampérométriques confirment la présence de l'activité inhibitrice de $CaCO_3$ dans la fraction des composés hydrophiles notée fraction F.

➤ ***Fractionnement sur colonne Sep-Pak diol***

L'extraction est basée sur la distribution des composés entre la phase liquide (fraction *F*) et la phase solide (diol), l'éluant étant un mélange eau/ACN.

Comme pour la colonne C18, la fraction *F* est chargée dans la colonne diol, et la nouvelle fraction élué avec le mélange eau/ ACN (60%) est conservée et noté *PAI*. La fraction est évaporée à l'aide d'un rotavapor à la température 30°C. L'extrait sec de la matière végétal est repris dans l'eau.

Pour l'étude électrochimique, nous avons préparé une solution mère concentrée (108.10^3 ppm) dont nous avons prélevé des aliquotes (25, 35, 50 et 60 μ L) qui sont additionnées à l'eau minérale à 28 °F (50 mL). Nous avons prélevés les volumes nécessaires pour avoir les concentrations désirées (54, 76, 108 et 130 ppm). Les volumes d'inhibiteur que nous avons prélevés sont trop faibles pour que la dureté de la solution finale soit affectée. Pour chaque teneur, une étude électrochimique a été réalisée. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre IV. La fraction PA1, qui contient le(s) principe(s) actif(s) hydrophile(s), présente un effet inhibiteur à des teneurs d'ordre ppm (108 ppm).

Pour identifier le(s) principe(s) actif(s) de l'inhibiteur, nous avons effectuée une série de fractionnement sur colonne HPLC de la fraction PA1.

Pour des raisons de confidentialité, le protocole expérimental utilisé pour le fractionnement et l'identification des molécules actives ne sera pas présenté dans ce manuscrit.



Nucleation-growth process of calcium carbonate on rotating disk electrode in mineral potable water



Zineb Belarbi^{a,b,c}, Jean Gamby^{a,b,*}, Laid Makhloufi^c, Bernard Tribollet^{a,b}

^a CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, UPR 15, F-75252 Paris, France

^b UPMC, LISE UPR 15 CNRS, 4 Place Jussieu, case postale 133, F-75252 Paris, France

^c Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), Faculté de Technologie, Université A. MIRA, Béjaia 06000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 April 2013

Received in revised form 17 July 2013

Accepted 18 July 2013

Available online xxx

Keywords:

Chronoamperometry

Calcium carbonate

Modeling

Nucleation-growth process

Simulation

ABSTRACT

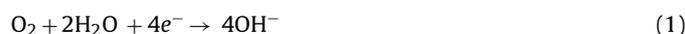
This paper presents numerical simulation for interpretation of chronoamperometric experimental curves of nucleation-growth process of calcium carbonate on rotating disk carbon steel electrode. The simulation based on finite element resolution was carried out to solve the convective-diffusion equation in order to calculate dioxygen gradient concentration at the electrode which allows the limiting current diffusion determination at various rotation speeds in the presence and absence of calcium carbonate. Methodology used in this paper opens a new way for chronoamperometric curve interpretation through analytical expression determination of lateral and vertical crystal growth rate on carbon steel, k_l and k_v , respectively

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

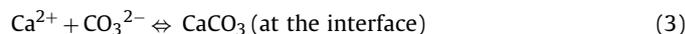
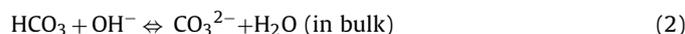
1. Introduction

Calcium carbonate deposition leads to the formation of compact layers which show by themselves efficient protection properties with respect to dioxygen diffusion. Its precipitation remains a problem for industrial and domestic installations [1]. Several investigations were performed in order to get a better understanding about the CaCO_3 crystallization process [2–4]. Gabrielli et al. [5,6] have proposed a theoretical approach to interpret the measurement obtained at the first step of precipitation. It was demonstrated that whether the mass measurement was proportional to t^2 , the nucleation was instantaneous whereas a t^3 proportionality corresponded to a progressive nucleation. Devos et al. [7,8] have developed an original set-up for following calcite deposition by coupling electrogravimetry and optical measurements in an impinging jet cell. In this way, three kinds of information were accessible simultaneously: the mass of CaCO_3 on the surface, the faradic current of dioxygen reduction, and the direct observation of the growth process under an optical microscope. It was clearly established that the growth rate of the vaterite was faster than the one measured for the calcite on the same electrode surface.

In order to quantify the scaling's power of water; electrochemical technique such as chronoamperometry (CA) was used for monitoring kinetic rate of CaCO_3 precipitation on materials [9–11]. In brief, a metallic electrode was polarized at cathodic potential (-1 V vs SCE) to promote the O_2 reduction according to Eq. (1)



The formation of hydroxide ions at the electrode, from O_2 reduction as displayed in Eq. (1), increases the local pH [5] and makes easier the calcium carbonate precipitation into a solid crystalline phase according to the following chemicals reactions



The data analysis of the chronoamperometric curve is commonly used for investigating nucleation and growth kinetics of CaCO_3 on metallic electrodes [12,13]. Until now, CA was used to classical determination of scaling time of calcite precipitation that is easy to use as a test. Indeed, the CA has permitted obtention of only partial information on the screening effect of the insulating scale deposit on the electrode surface and in particular, it has not allowed differentiation between 2-D and 3-D blocking. To a better data exploitation and understanding of nucleation-growth process, it appeared interesting to investigate experimentally and theoretically kinetics and mass transfer phenomena at mineral potable water solution/carbon steel interface.

* Corresponding author at: CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, UPR 15, F-75252 Paris, France. Tel.: +33 1 44 27 36 40; fax: +33 1 44 27 40 74.

E-mail address: jean.gamby@upmc.fr (J. Gamby).

¹ ISE member.

Table 1
Chemical composition and characteristics of the mineral water used in this study.

Species	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	SO ₄ ²⁻	pH
mgL ⁻¹	112	430	28	6.6	1.8	8	<1	0.6	61	7.3

2. Experimental

2.1. Electrochemical measurements

Experiments were performed in mineral potable water containing the main species displayed in Table 1. The electrochemical measurement was conducted in a three electrode cell configuration. The working electrode was a carbon steel disk mounted on rotating disk electrode. Its surface was prepared by mechanical polishing with silicon carbide paper (grade 4000), rinsed thoroughly with bidistilled water before introduction in the cell. The area in contact with the mineral potable water was equal to 0.196 cm². A platinum grid was used as a counter electrode. The potential was measured versus a saturated calomel electrode (SCE). Electrochemical experiments were driven under potentiostatic conditions using Biologic[®] interface. For all studies, the temperature of the cell was set at 20 °C. The current/potential curves (*I/E* curves) were plotted at a scan rate of 1 mV s⁻¹ by a forward scan from an anodic potential (-0.39 V vs SCE) to a cathodic potential (-1.9 V vs SCE) at various rotation speeds (100–1000 rpm). In order to generate the CaCO₃ deposition, cathodic potential was applied at -1 V vs SCE for a period of 140 min at 500 rpm. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed in situ as calcareous deposits were forming on electrodes polarized at -1 V vs SCE with a rotation speed of 500 rpm. The impedances were measured in a relatively high frequency (HF) domain in order to reduce the EIS measurement time (25 kHz–0.1 Hz)

2.2. Characterizations

Ex situ characterization of the deposit obtained after 140 min of deposition was performed by SEM and X-ray diffraction (XRD). SEM pictures were obtained on a FEG-SEM Zeiss Ultra55 microscope operated at 10 kV. The crystal structures of the calcareous deposits were investigated by X-ray diffraction (XRD) on a Diffractometer Panalytical with Prefix configuration using the Cu-K_α radiation (1.54 Å). XRD analysis was carried out at room temperature (20 °C).

2.3. Numerical simulation

The mass transfer equations are solved using COMSOL Multiphysics 3.5, a commercial Finite Element Method (FEM) based software package. The computations were performed on a Windows7 – 64 bits with Pentium (R) Dual-Core CPU 2.30 GHz with 4 GB memory.

3. Results and discussion

3.1. Formation of calcareous deposits on steel

The voltammetry curves displayed in Fig. 1 were obtained just after immersion at various rotation speeds (100–1000 rpm) at fixed scan rate of 1 mV s⁻¹ and for a potential window from -0.4 to -1.9 V vs SCE in mineral potable water. The modulus of the cathodic current increases for each curve until reaching a plateau. This latter corresponds to the current limit of dioxygen reduction (see Eq. (1)). Then, it follows a quick increase for more negative potential corresponding to water reduction into dihydrogen. In Fig. 2, the limiting current corresponding to the reduction plateau could be plotted

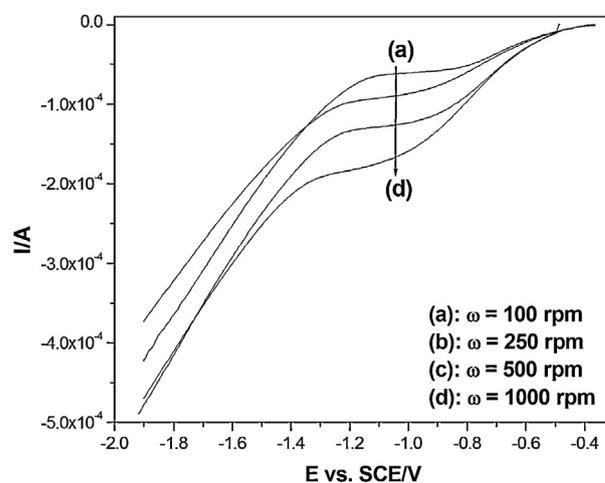


Fig. 1. Current–potential curves for dioxygen reduction in mineral water on steel electrode. Scan rate: 1 mV s⁻¹.

against the square root of the rotation speed as in the Levich's model [14].

The observation of the electrode surface after the CA experiment by applying -1 V vs SCE at 500 rpm during 140 min of electrodeposition highlighted cubic-shaped crystals which has been obtained by SEM (Fig. 3a) and corresponds to calcite form [10,15]. It has been verified by XRD analysis performed on the deposits. The recorded spectrum displayed in Fig. 3b confirmed that the CaCO₃ sample constituted mainly by the calcite form.

3.2. CA modeling of nucleation-growth process of calcium carbonate

In the present work, the rotating disk electrode (RDE) was used to obtain controlled conditions of convective diffusion of O₂ reduction at the bare electrode surface and then at the calcite/electrode interface. The model assumptions were: (i) the steady-state conditions; (ii) no convection effects caused by the walls of the cell where the experiment is carried out, nor effects resulting from the finite dimensions of the electrode, i.e. no edge effects [16]; (iii) the migration has not been taken into account according to the presence of the supporting electrolyte. The mass transport problem related to reaction (1) is described by convective–diffusion Eq. (4)

$$D \cdot \nabla^2 C - V \cdot \nabla C = 0 \quad (4)$$

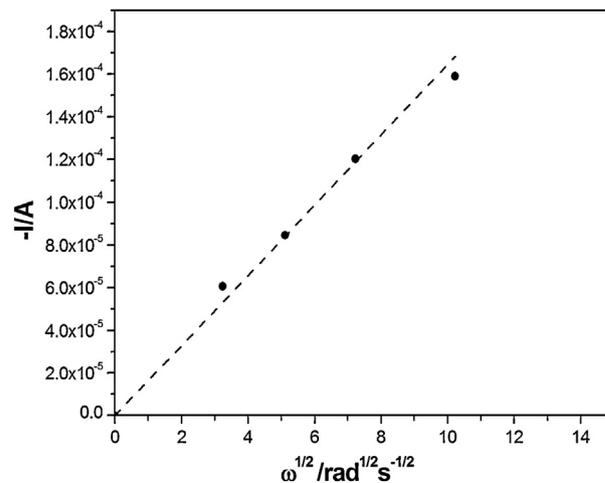


Fig. 2. Limiting current of oxygen reduction as function of $\omega^{1/2}$ for a carbon steel electrode in mineral water.

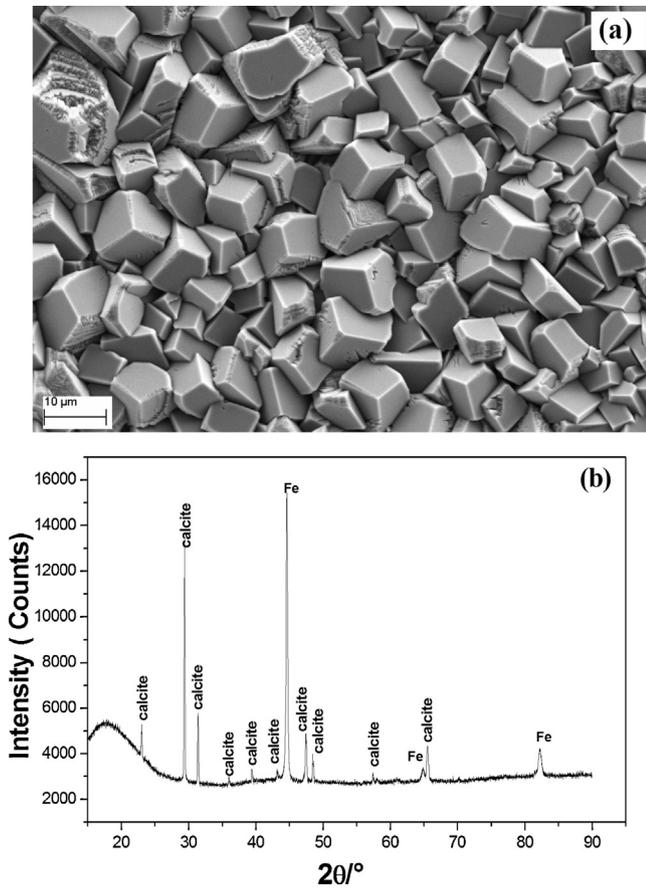


Fig. 3. (a) SEM micrographs of CaCO_3 formed in the mineral water after 140 min of immersion. $\omega = 500$ rpm, $E = -1$ V/SCE. (b) X-ray diffraction pattern of the crystals CaCO_3 .

The fluid dynamics problem of a RDE for a constant rotation speed and for a fluid with constant physical properties was solved by Von Karman [17] and Cochran [18] and used by Barcia et al. for anodic dissolution of metals under mass transport control [19]. Levich applied these equations to solve the convective–diffusion equations in the case of the rotating disk electrode [14]. The equations of the fluid velocity components near to the rotating disk can be expressed as follow

$$V_y = -0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}y^2 \quad (5)$$

$$V_r = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}ry \quad (6)$$

where V_y (cm s^{-1}) and V_r (cm s^{-1}) are axial velocity component and radial velocity component, respectively, ω is the rotation speed in rad s^{-1} , ν is the kinematic viscosity of the electrolyte ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), y and r are axial distance from disk (cm) and radial coordinate (cm), respectively.

The current reflects the change in the concentration gradient at the vicinity of the electrode surface. It can be easily computed by the classical integral equation:

$$I_L = \int nFD \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_0 dS \quad (7)$$

where C is the concentration of electroactive species, n is the number of electrons involved in the electronic transfer reaction, F is Faraday's constant, S is the electrode surface area, D is the diffusion coefficient of electroactive species in the electrolyte.

The numerical values of the all parameters mentioned above for numerical resolution are listed in Table 2 for dioxygen.

Table 2
Physical parameters used for numerical simulations for dioxygen [20].

Physical parameters	Values
$C_{\text{O}_2}^\infty$	$2.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
D_{O_2}	$2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
F	$96,485 \text{ C mol}^{-1}$
ν	$0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
n	4

Numerical resolution of the mass-transfer equations described below was performed by using finite elements. The domain area was divided into subdomains which were delimited by nodes where the unknown (C) were discretized. The domain has been meshed using Lagrange triangular quadratic elements. Triangular elements were selected to allow local mesh refinement. It is well adapted to the problem of concentration profiles for convergence and ensured that the solution is accurate and independent of the fineness of the mesh. The distance of the simulation area, y_∞ , was taken as 10-fold higher than the diffusion layer thickness, δ_{O_2} , of the RDE in order to avoid meshing effects.

3.2.1. Dioxygen reduction on a bare electrode surface

To simplify the resolution from a 3-D to a 2-D, an axial symmetry was found to decrease computation time as described through the domain area description given in Fig. 4.

The concentration profile in the diffusion layer is governed by the one dimensional steady equation of convective diffusion

$$D_{\text{O}_2} \frac{\partial^2 C_{\text{O}_2}}{\partial y^2} - V_y \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial y} = 0 \quad (8)$$

The boundary conditions for the case of the bare electrode are

$$C_{\text{O}_2}(y \rightarrow \infty) = C_{\text{O}_2}^\infty \text{ (bulk solution)} \quad (9)$$

$$C_{\text{O}_2}(y = 0) = 0 \text{ (limiting current)} \quad (10)$$

The convective–diffusion Eq. (8) was solved in order to calculate the concentration gradient and then Eq. (7) was used to calculate the limiting current diffusion at various rotation speeds. Fig. 5 compared the results of the numerical simulation, Levich curve and experimental points for the reduction current on the diffusion plateau at -1 V/SCE. It shows a good agreement between the obtained results from numerical simulation at various rotation speeds with the expected theoretical limiting current. Indeed, the theoretical limiting current was described by the well-known Levich equation

$$I_L = 4FD_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2}^\infty \frac{S}{\delta_{\text{O}_2}} \quad (11)$$

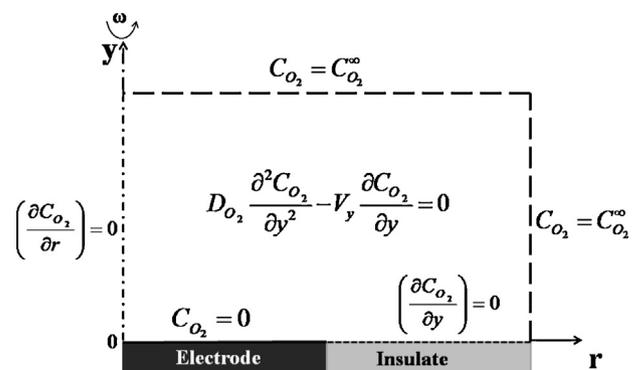


Fig. 4. FEM boundary conditions at rotating disk electrode.

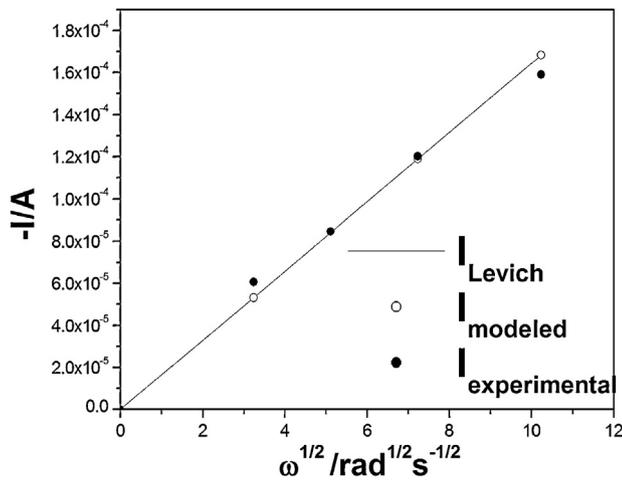


Fig. 5. Limiting current as function of $\omega^{1/2}$ for a carbon steel electrode in mineral water, $E = -1\text{ V}$ vs SCE. The straight line corresponds to Levich equation. $i_{\text{Levich}} = 0.62 \cdot n \cdot F \cdot D_{\text{O}_2}^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot C_{\text{O}_2}^\infty \cdot S$.

$$\delta_{\text{O}_2} = 1.61 D_{\text{O}_2}^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (12)$$

where δ_{O_2} is estimated at $28\ \mu\text{m}$ for a rotation speed equals to 500 rpm.

The results displayed in Fig. 5 confirm that the dioxygen reduction at the interface electrode-solution is governed by linear diffusion verifying the Levich conditions.

3.2.2. Dioxygen reduction on a blocked surface

The dissolved dioxygen reduction was supposed to diffuse through the heterogeneous porous layer (in the y -direction) constituted by calcite blocks on carbon steel. In agreement with previous models derived for calcium carbonate electrocrystallization [4], it was assumed that the unit area of the substrate had a finite and constant number of nucleation active sites, N_0 (μm^{-2}), and that all sites were assumed to be converted into nuclei.

By considering, the hypothesis that the growth of the nucleus, S_{nucl} , was considered as linear with time, the nucleus surface could be supposed to obey to the following equation

$$S_{\text{nucl}}(t) = k_L \cdot t = d^2 \quad (13)$$

where k_L ($\mu\text{m}^2 \text{min}^{-1}$) and d (μm) were defined as the lateral growth rate and CaCO_3 crystal length, respectively.

The covered surface by the scale deposit without effect of overlapping could be expressed as

$$\theta(t) = S_{\text{nucl}}(t) \cdot N_0 \quad (14)$$

From Eqs. (13) and (14), the lateral growth rate is equal to

$$k_L = \frac{\theta(t)}{N_0 \cdot t} \quad (15)$$

The only measurement of the stationary current does not allow the surface coverage determination. For modeling the nucleation-growth process of calcium carbonate, the surface coverage $\theta(t)$ must be accurately known. According previous work in our laboratory [10], the blocked area ratio of the electrode can be determined from the EIS measurement through calculation of the double layer capacitance C_d values. To this goal, EIS spectra in the high frequency domain at various times during the experiment were carried out from a bare electrode until a completely blocked surface (see Appendix A). Indeed, the variation of C_d value measured by EIS versus time was directly correlated to the active surface and C_d constitutes a characteristic parameter for the surface coverage. As

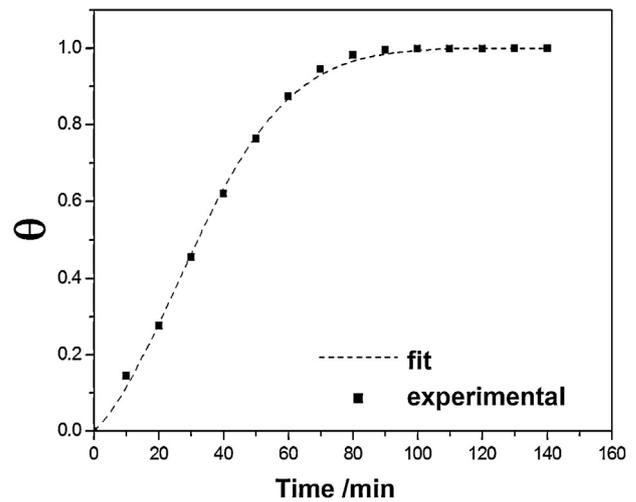


Fig. 6. The covered surface by the CaCO_3 deposit vs time obtained through double layer capacitance calculation by EIS measurement.

a consequence, C_{d_0} is the capacitance value at $t=0$ for a bare electrode and $(1 - C_d/C_{d_0})$ ratio represents the fraction of the covered electrode area (θ) calculated using in situ EIS measurements. This procedure was checked successfully in previous works [10,21]. In the present paper, the obtained data are presented in Fig. 6 and show the fractional area covered by CaCO_3 deposition which was increasing with time and follows the empirical law in Eq. (16) according to Eq. (15) where the lateral growth is not linear with time θ

$$\theta(t) = 1 - \exp(-10^{-4} \cdot (78.5 \cdot t + 4.3 \cdot t^2)) \quad (16)$$

The geometry of the active site was assuming rectangular with its length, perpendicular to the streamline of the flow (see Fig. 7), and by disregarding the diffusion in the z -direction, the problem was reduced in two dimensions (x and y). As a consequence, the complete mass balance equation was simplified as

$$V_x \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial x} + V_y \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial y} = D_{\text{O}_2} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{O}_2}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{\text{O}_2}}{\partial y^2} \right) \quad (17)$$

The series expansions of velocity components V_x , and V_y were limited to the first term as described previously in reference [23].

$$\begin{cases} V_x = \sqrt{V_r^2 + V_\theta^2} = 0.80 \cdot r \omega^{3/2} \nu^{-1/2} y \\ V_y = -0.51 \cdot \omega^{3/2} \nu^{-1/2} y^2 \end{cases} \quad (18)$$

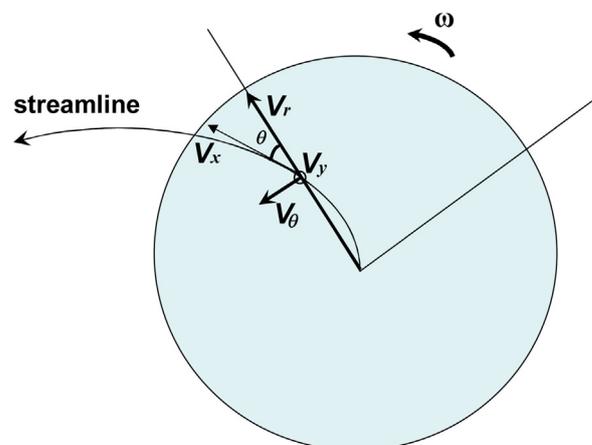


Fig. 7. Geometry of the problem used for the numerical integration adapted from Ref. [22].

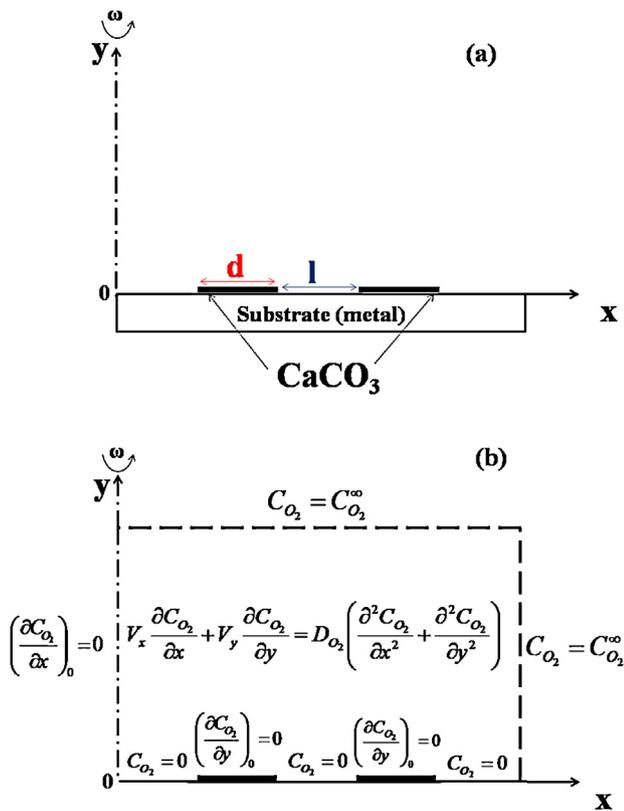


Fig. 8. (a) Scheme of the considered 2D crystal growth of CaCO_3 on a substrate, d , CaCO_3 crystal length, l , distance between CaCO_3 crystals. (b) FEM boundary conditions at rotating disk electrode. 2-D model with lateral growth of CaCO_3 .

For modeling CA curves during CaCO_3 deposition scaling, a 2-D and 3-D growth models were considered. It is assumed that the lateral growth of the crystal is on the surface of the substrate itself and the crystal blocked totally the corresponding surface. This assumption is different to the one of Gabrielli et al. [24] who considers that the face of the calcite crystal can do a small angle with the substrate. Due to the fact that a residual small current exists even at the long immersion time under consideration, a free active surface must exist and no overlapping is considered in this work. Firstly, lateral growth was considered in the 2-D model, i.e. growth in the parallel direction from the electrode surface (Fig. 8a). In this model it was assumed that thickness of crystal on the electrode was neglected (Fig. 8b). The current intensity was normalized with I_0 , the maximum current intensity obtained for each curve. It is also the Levich current measured on a bare electrode. This latter operation makes easier comparison between different experiments. The modeled curves obtained at a fixed rotation speed (500 rpm) were plotted with time for various values of site density N_0 , and were superimposed on the experimental curve as displayed in Fig. 9. The results highlight the effect of site density on the O_2 reduction current intensity. In the first minutes of the experiment, the count of the nuclei indicated no effect on the current intensity. The influence of lateral growth rate of CaCO_3 crystals seems to be predominant at the scaling start. The value of $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$ was found in a good agreement with the experimental curve for time shorter than 40 min as observed in Fig. 9. At a constant surface coverage, the surface of each nuclei decreases with the number of nuclei N_0 and as a consequence the current, which is mass transport limited, increases.

Secondly, for time longer than 40 min, vertical growth was considered in the 3-D model, i.e. growth in the vertical direction from the electrode surface (Fig. 10a). As indicate in Fig. 10b, in a first

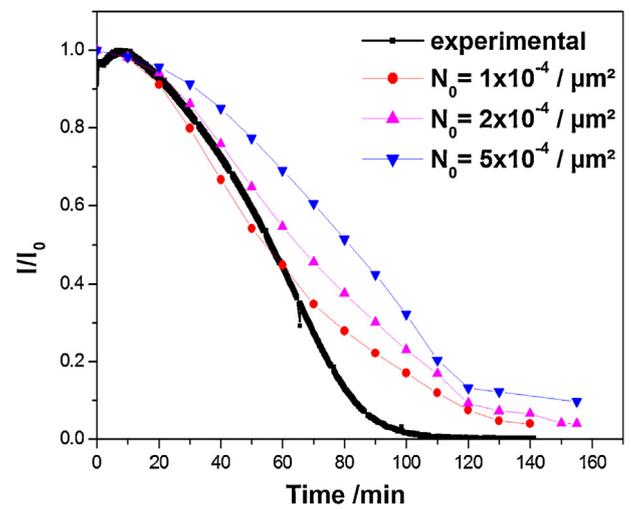


Fig. 9. Current time-transients plotted with respect to time for various values of the site density N_0 , $\omega = 500$ rpm. $I_0 = I_{\text{Levich}}$ has been used for normalization.

approximation, the vertical growth rate, k_V , was assumed to be linearly dependent with the lateral growth rate, k_L , and by assuming that cube-like centers were formed (calcite).

$$k_V = \alpha \cdot k_L \quad (19)$$

$$S_V = k_V \cdot t = h \cdot d \quad (20)$$

From Eqs. (13), (19) and (20), α is equal to

$$\alpha = \frac{h}{d} \quad (21)$$

where α is a constant, S_V (μm^2) and h (μm) were the vertical nucleus surface and CaCO_3 thickness, respectively. From

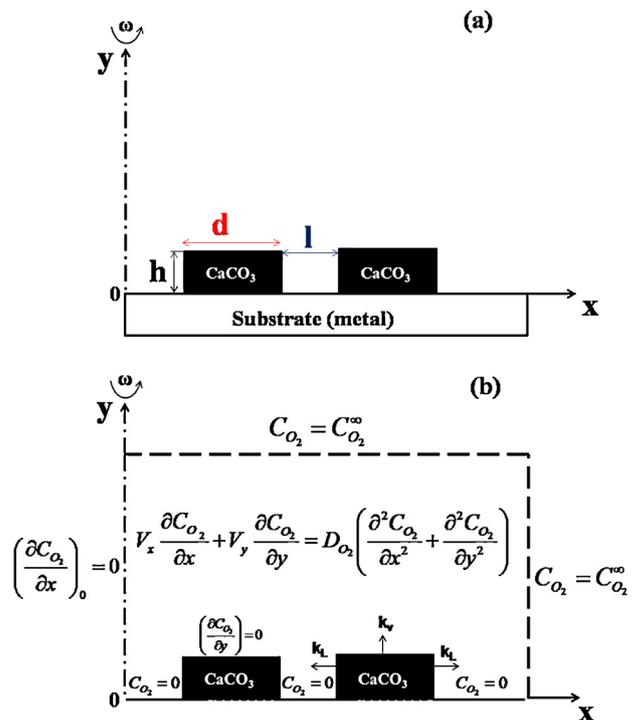


Fig. 10. (a) Scheme of the considered 3-D crystal growth of CaCO_3 on a substrate, d , CaCO_3 crystal length, l , distance between CaCO_3 crystals and h , CaCO_3 thickness. (b) FEM boundary conditions at rotating disk electrode. 3-D model with vertical growth of CaCO_3 .

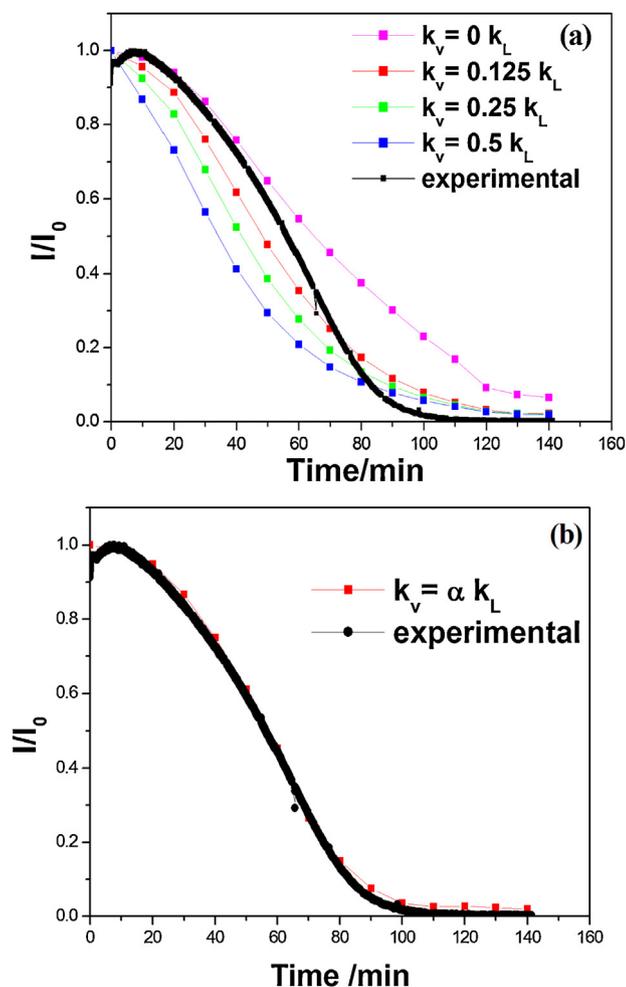


Fig. 11. Current time-transients plotted with time for various values of k_V , $\omega = 500$ rpm. $I_0 = I_{Levich}$ has been used for normalization.

experimental observations it was noticed that h is inferior to δ_{O_2} , the diffusion layer thickness of oxygen.

The previous N_0 found value of $2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^{-2}$ was taken as the optimum value of the site density and was inputted in the current intensity calculation with k_V values for CaCO_3 growth.

The normalized current obtained at various values of k_V , calculated from Eqs. (15) and (19), were displayed in Fig. 11a and superimposed with the same experimental curve as seen previously in Fig. 9. As mentioned above, it was observed that the influence of vertical rate growth of the crystals is more important for time larger than 40 min because the obtained curves split by far than those obtained in Fig. 9. For α values between 0 and 0.5 no correspondence were found with the experimental curve. This indicates that the linearity approximation used in Eq. (19) was not valid. To solve this problem, calculations were performed point by point taken into account that α varied with time. The procedure was consisted to determine the ratio k_V/k_L at each time on the experimental curve of Fig. 9. As seen in Fig. 11a at time shorter than 40 min the ratio k_V/k_L is close to zero confirming no influence of k_V on the growth rate. However, at time longer than 100 min the ratio k_V/k_L is close to 0.5 indicating that k_V could reach by half of the k_L value. To verify α dependence with time, the current intensities were calculated in order to fit the experimental curve all the 10 min from start ($t=0$) to end ($t=140$) min. Data obtained are presented in Fig. 11b and show a good agreement between the experimental curve and the

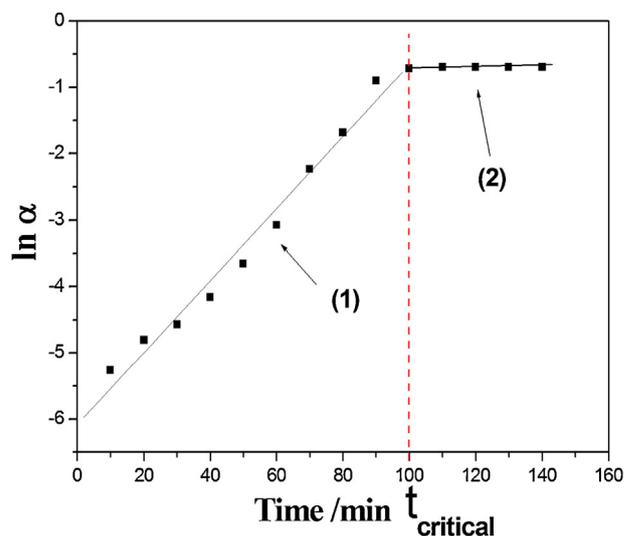


Fig. 12. Calculated values of α with time. (1) $\ln \alpha = -6.08 + 0.054 \cdot t$, (2) $\ln \alpha = \ln(0.5) = -0.69$.

fitted curve. In Fig. 12 the observed dependence of α was plotted with time and highlights the relationship between k_V/k_L . The evolution of k_V/k_L ratio with time varies according to following relation

$$\ln \alpha = \ln \frac{k_V}{k_L} = -6.08 + 0.054 \cdot t \quad (22)$$

This result shows that 3-D model is adequate for the modeling CaCO_3 nucleation-growth process at electrode material. The parameter α was increased with the time up to a value of 0.5. For higher values of time, a plateau was observed. The measurements of the stationary current $I(t)$ and of the surface coverage $\theta(t)$ allowed lateral and vertical growth rate determination.

- For $t \leq t_{\text{critical}}$

$$k_L = \frac{\theta(t)}{2 \times 10^{-4} \cdot t} \quad (23)$$

$$k_V = \exp(-6.08 + 0.054 \cdot t) \cdot k_L \quad (24)$$

- For $t > t_{\text{critical}}$

$$k_L = \frac{1}{2 \times 10^{-4} \cdot t} \quad (25)$$

$$k_V = 0.5 \cdot k_L \quad (26)$$

In agreement with observations and results described above, the variations of d and h dimensions of CaCO_3 crystal with time have been calculated using Eqs. (13), (14) and (23), respectively. Fig. 13 shows that CaCO_3 crystals mainly grow laterally for time lower than 40 min. That is observed through the linear variation of d whereas h is close to zero. Indeed, the vertical growth has no influence on the beginning of the nucleation-growth process. For time comprises between 40 and 100 min, d increases again until reaching a plateau value of $50 \mu\text{m}$. At the same time, h increases until a maximum value of $25 \mu\text{m}$. This latter value is close to δ_{O_2} ($28 \mu\text{m}$), which had been estimated with Eq. (12), and reinforces the assumption that h can not exceed the diffusion layer width ($h < \delta_{O_2}$). For time higher than 100 min, d and h are remain stables, that is again in agreement with the fact that the vertical and lateral growths tend toward zero. These obtained plateau values for $h = 25 \mu\text{m}$, $d = 50 \mu\text{m}$ and for the

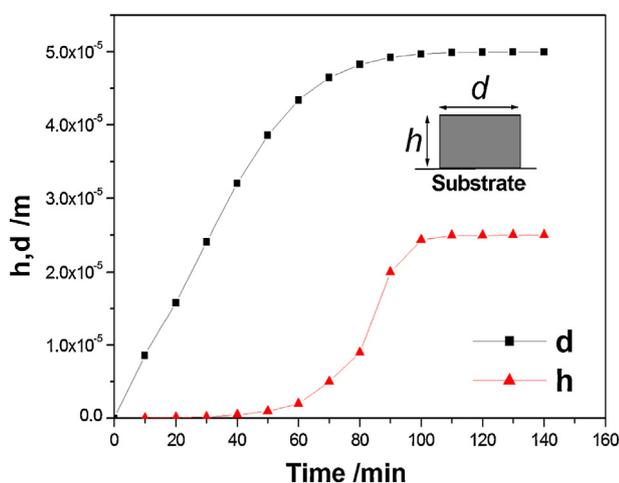


Fig. 13. Calculated values of h and d with time.

site density number $N_0 = 2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$ allow to derive the corresponding θ value, which is found to be equal to 50 percent of the electrode surface using Eqs. (13) and (14). A half-surface coverage could be explained by the overlapping of crystals on electrode surface as observed in Fig. 3 which has no taking into consideration in the model. However, these results confirm that the model works well and it is valid for investigation of nucleation-growth process.

4. Conclusions

In this paper, it was shown that the equation governing convective diffusion in complex electrochemical systems can be solved by finite element method. The data analysis of the chronoamperometric curves were used for investigating nucleation and growth kinetics of CaCO_3 on electrode. CA has permitted obtention of information on the screening effect of the insulating scale deposit on electrode surface and in particular, it has allowed discrimination between 2-D and 3-D blocking by modeling the mass transfer phenomena at mineral water solution/carbon steel interface. The model elaborated in this work predicts within a good accuracy the relative contributions of 3-D growth to the nucleation-growth process of calcium carbonate at disk electrode. It was found that the effect of vertical growth of the crystals is negligible at the beginning of the scaling phenomenon.

Acknowledgments

We thank Stephan Borensztajn and Françoise Pillier at “Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques – Université Pierre & Marie Curie, UPMC Paris 6” for technical assistance on SEM micrographs acquisition, Cyril Bazin for X-Ray diffraction experiment. This research was supported by the French research organism “Institut de Recherche pour le développement” (IRD).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.148>.

References

- [1] H. Roques, *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux.*, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, 1990.
- [2] H. Teghidet, M.C. Bernard, S. Borensztajn, L. Chaal, S. Joiret, B. Saidani, Calcite epitaxy on Au and Ag (1 1 1), *Journal of Crystal Growth* 331 (2011) 72.
- [3] J. Rinat, E. Korin, L. Soifer, A. Bettelheim, Electrocrystallization of calcium carbonate on carbon-based electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 575 (2005) 195.
- [4] L. Beaunier, C. Gabrielli, G. Poindessous, G. Maurin, R. Rosset, Investigation of electrochemical calcareous scaling nuclei counting and morphology, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 501 (2001) 41.
- [5] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, Characterization of the efficiency of antiscaling treatments of water – Part I: chemical processes, *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 1125.
- [6] C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous, R. Rosset, Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process, *Journal of Crystal Growth* 200 (1999) 236.
- [7] O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, Nucleation-growth processes of scale crystallization under electrochemical reaction investigated by in situ microscopy, *Electrochemical and Solid-State Letters* 4 (10) (2001) C73–C76.
- [8] O. Devos, C. Gabrielli, M. Tlili, B. Tribollet, Nucleation-growth process of scale electrodeposition: influence of the supersaturation, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) C494–C501.
- [9] F. Hui, J. Lédion, Evaluation methods for the scaling power of water, *European Journal of Water Quality* 33 (Fasc. 1) (2002).
- [10] O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, Simultaneous, EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1413.
- [11] H.S. Ras, S. Ghizellaoui, Determination of anti-scale effect of hard water by test of electrodeposition, *Procedia Engineering* 33 (2012) 357.
- [12] C. Gabrielli, G. Maurin, H. Perrot, G. Poindessous, R. Rosset, Investigation of electrochemical calcareous scaling potentiostatic current- and mass-time transients, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 538–539 (2002) 133.
- [13] O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, Nucleation-growth process of scale electrodeposition – influence of the mass transport, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 285.
- [14] V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
- [15] Y. BenAmor, L. Bousselmi, M.C. Bernard, B. Tribollet, Nucleation-growth process of calcium carbonate electrodeposition in artificial water – influence of the sulfate ions, *Journal of Crystal Growth* 320 (2011) 69.
- [16] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [17] V. Karman, *Über Laminare und Turbulente Reibung*, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 1 (1921) 232.
- [18] W.G. Cochran, The flow due to a rotating disc, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 30 (1934) 365.
- [19] E. Barcia, O.R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, Anodic dissolution of metals under mass transport control, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1385.
- [20] C. Deslouis, I. Frateur, G. Maurin, B. Tribollet, Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 482.
- [21] Ch. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, Ph. Refait, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques 3 – deposit of CaCO_3 in the presence of Mg(II) , *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1645.
- [22] A. Caprani, C. Deslouis, S. Robin, B. Tribollet, Transient mass transfer at partially blocked electrodes: a way to characterize topography, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 238 (1987) 67.
- [23] C. Deslouis, B. Tribollet, Non stationary mass transfer in the flow due to a disk rotating in an Ostwald fluid. Application to the measurement of the molecular diffusion coefficient in a polymer solution, *Electrochimica Acta* 23 (1978) 935.
- [24] C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1207.

Résumé

L'objectif de cette thèse a été d'évaluer l'efficacité d'un nouvel inhibiteur vert sur l'entartrage en remplacement des inhibiteurs chimiques classiques, à base de phosphonates néfastes pour l'environnement. Pour ce faire, nous avons suivi par chronoampérométrie, l'évolution du recouvrement par $CaCO_3$ d'une électrode en acier, en absence et en présence d'inhibiteur vert. L'effet de la température et de la vitesse d'agitation a été testé sur cet inhibiteur. Les impédances électrochimiques (SIE) ont été utilisées pour étudier la cinétique de formation de $CaCO_3$. Les dépôts obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffractométrie de rayons X (DRX). L'inhibition totale de l'entartrage est obtenue en présence de 108 ppm d'inhibiteur en solution à 20°C, Par contre, il perd son efficacité à 50°C. Des analyses complémentaires en spectroscopie d'impédance électrohydrodynamique ont été effectuées sur une électrode en acier pour mettre en évidence le caractère de couche poreuse à l'interface métal/inhibiteur/solution. Par ailleurs, l'effet de l'inhibiteur sur le courant limite de diffusion de l'oxygène a été étudié par voltammétrie linéaire. Pour mieux comprendre le phénomène de germination/ croissance du $CaCO_3$, nous avons étudié la cinétique et le transfert de matière à l'interface solution/métal en présence et en absence d'inhibiteur. Le modèle élaboré dans ce travail prédit dans une bonne précision les contributions relatives de la croissance 3-D dans le processus de nucléation-croissance des cristaux de $CaCO_3$.

Mots clés : Carbonate de calcium, Extrait végétal, Inhibiteur vert, Modélisation, Processus nucléation-croissance.

Title: Identification and characterization of the inhibitory form of a plant extract for blocking of the germination-growth reaction of calcium carbonate. Modeling of deposits formed.

Abstract

This Work focuses on the development of a new green inhibitor "*Paronychia Argentea extract* " for reducing calcium carbonate scale formation on metallic surfaces. The effects of temperature on the efficiency of the inhibitor were investigated. Its antiscaling properties have been evaluated by chronoamperometry method and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The calcareous layers were characterized by scanning electron microscopy observations and X- ray diffraction rays. A complete scaling inhibition was obtained with a concentration of 108 ppm of green inhibitor for mineral water at 20°C. However, its efficiency decreases at 50°C. Electrohydrodynamic impedance spectroscopy was performed to elucidate the layer nature at the interface metal/ inhibitor/ solution. Furthermore, the effect of the inhibitor on oxygen limiting current was studied by linear voltammetry. For a better data processing and understanding the nucleation-growth process, it appeared interesting to investigate experimentally and theoretically the kinetics and the mass transfer phenomena at mineral potable water solution/ carbon steel interface. The model developed in this work predicts within a good accuracy the relative contributions of 3-D growth to the nucleation-growth process of calcium carbonate at disk electrode.

Keywords: Calcium carbonate, Plant extract, Green inhibitor, Modeling, nucleation-growth process.