



N° :102/2012

## THESE DE DOCTORAT

Présentée par

**ABDALLAH HADFI**

En vue de l'obtention du titre de

**Docteur en chimie**

**Spécialité : Physico-Chimie des Matériaux à Caractères Appliqués**

---

# **ÉVALUATION DU POUVOIR ENTARTRANT DES EAUX DU SECTEUR AGRICOLE DU GRAND AGADIR ET MISE EN ÉVIDENCE DE L'EFFET INHIBITEUR DE QUELQUES ENGRAIS PHOSPHATÉS**

---

Soutenu le 11 février 2012 devant le jury composé de :

<b>Mr. A. LAKNIFLI</b>	Professeur à la Faculté des Sciences, Agadir	<b>Président</b>
<b>Mr. B. EL HADADI</b>	Doyen de la Faculté Polydisciplinaire, Béni-Mellal	<b>Rapporteur</b>
<b>Mr. A. OULMEKKI</b>	Professeur à la Faculté des Sciences Techniques, Fès	<b>Rapporteur</b>
<b>Mr. M. HAMDANI</b>	Professeur à la Faculté des Sciences, Agadir	<b>Rapporteur</b>
<b>Mr. S. MANÇOUR-BILLAH</b>	Professeur à la Faculté des Sciences, Agadir	<b>Examinateur</b>
<b>Mr. M. EL HADEK</b>	Professeur à la Faculté des Sciences, Agadir	<b>Co-encadrant</b>
<b>Mr. A.DRIOUICHE</b>	Professeur à la Faculté des Sciences, Agadir	<b>Directeur de thèse</b>

*À mes adorables parents*

*Pour votre amour...*

*Pour tous vos sacrifices...*

*Pour tout l'enseignement que vous m'avez transmis...*

*En témoignage de mon éternelle reconnaissance.*

*À Rachida et Khadija mes soeurs et Mohammed mon frère*

*En témoignage de mon amour et de ma profonde admiration.*

*À ma femme Mina*

*Et à tous mes amis*

*Merci pour votre soutien.*

## *Avant propos*

Les travaux de recherche décrits dans la présente thèse ont été réalisés sous la direction de Monsieur le Professeur A. DRIOUICHE et Monsieur le Professeur M. EL HADEK.

Ces travaux de recherche ont été soutenus par deux projets d'Appuis à la Recherche Scientifique financés par l'université Ibn Zohr.

### **Publications :**

- 1°) **A. Hadfi**, H. Eddaoudi, M. El Hadek, A. Ghorbel, A. Driouiche "Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux d'irrigation de la région agricole du grand Agadir", Phys. Chem. News 57 (January 2011) 44-50
- 2°) **A. Hadfi**, M. Elhadek, A. Driouiche. "The evaluation of the scaling power: The method of controlled degassing". Phys. Chem. News 49 (2009) 88-92.
- 3°) **A. Hadfi**, A. Leknifli, M. Elhadek, A. Driouiche. "Etude comparative des pouvoirs inhibiteurs de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et d'"AGUA C10" par la méthode de dégazage contrôlé". COVAPHOS II Volume 4 (2006) ISBN: 9954-8734-1-4 Dépôt légal 2008/0308
- 4°) **A. Hadfi**, H. Eddaoudi, A. Driouiche "Effect of phosphates fertilizers on scaling by the agricultural water of the Great Agadir"; Agricultural Water Management; acceptée.

### **Poster dans un congrès ou dans un colloque.**

- 1°) **A. Hadfi**, M. Elhadek et A. Driouiche. "Etude comparative de trois engrains de synthèse à base de phosphate sur la germination de carbonate de calcium." The 2nd International conference "Integrated water Resources Management and Challenges of the Sustainable Development (GIRE3D' 2010)", Agadir ; Maroc, Mars 2010.
- 2°) **A. Hadfi**, M. Elhadek et A. Driouiche. "Effet d'un engrain phosphaté sur le pouvoir entartrant des eaux agricoles." Deuxième édition du congrès international « Eaux, Déchets et Environnement – Union des Pays de la Méditerranée », El Jadida ; Maroc, Novembre 2009.
- 3°) **A. Hadfi**, A. Leknifli, L. El Maimouni, M. Elhadek et A. Driouiche. "Etude du colmatage chimique des distributeurs d'eau d'irrigation dans la région de Souss Massa", Journées d'Etude des Equilibres entre Phases (JEEP) Marrakech; Maroc Mars 2008.
- 4°) **A. Hadfi**, A. Leknifli, L. El Maimouni, M. Elhadek, A. Ghorbal et A. Driouiche. "Effet inhibiteur d'entartrage de l'engrais "Lower 7" sur les eaux agricoles" the third Meeting

on the Molecular Chemistry and Development (RICMD3) Marrakech; Maroc Novembre 2007.

- 5°) **A. Hadfi**, A. Lakenfli, L. El Maimouni, M. Elhadek, A. Ghorbal et A. Driouiche. “Evaluation de la pollution des eaux de la région agricole d’Agadir par les nitrates” Eau et Déchets ; Oujda, Maroc Novembre 2007.
- 6°) **A. Hadfi**, A. Lakenfli, M. Elhadek et A. Driouiche “Etude du colmatage chimique des distributeurs d’eaux d’irrigation localisée dans la région agricole d’Agadir” Journées d’Etude des Equilibres entre Phases (JEEP) Lyon; France mars 2007
- 7°) **A. Hadfi**, A. Driouiche, M. Elhadek, A. Lakenfli “Evaluation du pouvoir entartrant: Méthode de Dégazage Contrôlé”; Journées d’Etude des Equilibres entre Phases (JEEP) Reoun; France mars 2006
- 8°) **A. Hadfi**, A. Driouiche, M. Elhadek, A. Lakenfli “Effet du tartrifuge Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> sur l’allure des courbes de la méthode de dégazage contrôlée (MDC)”. (Photocat2006) Agadir, mars 2006.
- 9°) **A. Hadfi**, A. Driouiche, M. Elhadek, A. Lakenfli “Etude comparative des pouvoirs inhibiteurs de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et d’"AGUA C10" par la méthode de dégazage contrôle”. The Second International Conference on the Valorization of Phosphates and Phosphorous Compounds (Covaphos II); Marrakech, 2006.
- 10°) **A. Hadfi**, A. Driouiche, M. Elhadek, A. Lakenfli “Contribution à l’étude du phénomène d’entartrage dans le secteur industriel du Grand Agadir ”. Journées d’Etude des Equilibres entre Phases (JEEP) Barcelone; avril 2005
- 11°) **A. Hadfi**, A. Driouiche, M. Elhadek, A. Lakenfli “Etude du phénomène d’entartrage dans le secteur industriel du Grand Agadir”. Deuxième Rencontre Nationale sur la Chimie Moléculaire et Développement : Réactivité et Application (RNCMD2) Beni Mellal; mai 2005.

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	5
----------------------------	---

### Partie A : Etude bibliographique

#### Chapitre I : Le phénomène d'entartrage et les équilibres de carbonate de calcium

I.1 Le phénomène d'entartrage .....	9
II.1.1 Introduction .....	9
II.1.2 Conséquences de l'entartrage .....	9
I.2. Le tartre et le carbonate de calcium .....	9
I.2.1. Les variétés cristallographiques du carbonate de calcium .....	10
I.2.2. Le Carbonate de calcium amorphe.....	11
I.3. Description du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ .....	11
I.3.1. Equilibres carboniques .....	12
I.3.2. Equilibres calco-carboniques .....	14
I.4. Phases de la précipitation de carbonate de calcium .....	16
I.4.1. Interface gaz-liquide.....	17
I.4.2. Interface solide-liquide.....	17
I.4.2.1. La germination .....	18
I.4.2.2. La croissance cristalline .....	21
I.5. Influence de la force ionique sur la solubilité du carbonate de calcium .....	21
I.6. Influence de la température sur la solubilité du carbonate de calcium .....	22
I.7. Paramètres analytiques de l'eau.....	22

#### Chapitre II : Procédés de lutte contre l'entartrage

II.1. Introduction .....	24
II.2. Traitements physiques.....	24
II.3. Traitements chimiques .....	25
II.3.1. Vaccination acide .....	25
II.3.2. Décarbonatation à la chaux .....	25
II.3.3. Séquestration .....	25
II.3.4. Adoucissement .....	26
II.4. Les inhibiteurs d'entartrage.....	26
II.4.1. Modes d'action .....	26
II.4.2. Différentes familles d'inhibiteurs.....	27
II.4.2.1. Les phosphates inorganiques.....	27
II.4.2.2. Phosphates organiques ou phosphonates.....	28
II.4.2.3. Les polycarboxylates.....	28
II.5. Influence des sels étrangers et des espèces ioniques sur le pouvoir entartrant .....	29

#### Chapitre III : Techniques expérimentales d'évaluation du pouvoir entartrant

III.1. Introduction .....	31
III.2. Traçage des diagrammes LEGRAND-POIRIER-LEROY .....	31
III.2.1. Définitions .....	31
III.2.2. Principe de la représentation graphique. ....	32
III.3. Méthode LCGE .....	36
III.3.1. Principe.....	36

III.3.2. Montage expérimental.....	36
III.3.3. Déroulement d'un essai .....	38
III.3.4. Courbes types de réponses du dispositif .....	40
III.3.5. Choix des conditions de travail .....	43
III.3.6. Méthodologie d'exploitation des résultats .....	44
III.4. Méthode de dégazage contrôlé.....	46
III.4.1. Principe.....	46
III.4.2. Montage expérimental.....	46
III.4.3. Courbes types de réponses du dispositif .....	47
III.5. Autres méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant.....	48
III.6. Conclusion.....	49

## **Partie B: Résultats et discussions**

### **Chapitre I : Généralités et caractérisation des eaux exploitées dans la région agricole de Chtouka**

I.1. Généralités.....	52
I.1.1. Périmètre irrigué de Chtouka .....	54
I.1.2 Les ressources hydriques de Chtouka et problématiques.....	56
I.2. Caractérisation des eaux agricole de Chtouka.....	57
I.2.1. Caractérisation physico-chimique des eaux d'irrigation .....	57
I.2.2. Caractérisation géochimique des eaux d'irrigation : Représentation graphique de Piper .....	59
I.2.2.1. Diagramme de Piper des eaux d'irrigation de la région de Chtouka .....	61
I.2.2.2. Lithologie de l'aquifère de Chtouka.....	62
I.2.3. Identification du dépôt .....	64
I.2.3.1. Analyse chimique du dépôt .....	64
I.2.3.2. Caractérisation du dépôt par diffraction des rayons X .....	64
I.2.3.3 Evolution thermique du dépôt .....	66
I.2.3.4. caractérisation du dépôt par microscopie électronique à balayage .....	67

### **Chapitre II: Evaluation des pouvoirs entartrant des eaux d'irrigation de la région de Chtouka**

II.1. Classement des eaux d'irrigation de Chtouka .....	70
II.2. Méthode de LEGRAND-POIRIER-LEROY .....	71
II.3. Méthode de dégazage contrôlé .....	80
II.3.1. L'optimisation des conditions opératoires.....	80
II.3.1.1. Influence de la vitesse d'agitation .....	81
II.3.1.2. Influence de la quantité d'eau .....	82
II.3.1.3. Influence de la température .....	83
II.4. Méthode LCGE.....	84
II.4.1. Présentation des résultats d'un essai expérimental .....	84
II.4.2. Essai de reproductibilité .....	91
II.4.3. Etude comparative des eaux sélectionnées.....	94
II.5 Conclusion.....	98

### **Chapitre III : Inhibition chimique de l'entartrage des eaux d'irrigation de la région de Chtouka**

III.1 Introduction .....	100
--------------------------	-----

III.2 Inhibition de l'entartrage par trois engrais à base de phosphate .....	100
III.2.1. L'engrais de nom commercial MAP .....	100
III.2.2. L'engrais de nom commercial DAP .....	104
III.2.3. L'engrais de nom commercial SSP .....	107
III.2.4. Comparaison de l'efficacité des engrais phosphatés.....	110
III.3. Application aux eaux naturelles .....	112
III.4 Conclusion.....	116
 CONCLUSION GENERALE .....	119
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	122
 ANNEXE .....	128

## **REMERCIEMENTS**

Monsieur le Professeur A. Driouiche et Monsieur le Professeur M. EL HADEK ont été à l'origine de ce travail. Ils m'ont confié l'étude du phénomène d'entartrage dans le cadre de mon DESA puis de ma thèse. Je tiens à leurs exprimer ma profonde et sincère gratitude pour m'avoir fait profiter de leurs grandes expériences dans la recherche. L'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, diversement manifesté par leur disponibilité. Leurs conseils et suggestions, ont permis l'aboutissement de ce travail. Je désire leurs témoigner toute ma reconnaissance pour la confiance qu'ils m'ont ainsi accordée et je souhaite que ce travail soit à la hauteur de leurs espérances.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur A. LAKNIFLI, professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir qui me fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je lui exprime mes plus vifs remerciements.

Mes plus sincères remerciements vont à Messieurs B. EL HADADI, Doyen de la faculté polydisciplinaire de Béni-Mellal, à A. OULMEKKI, Professeur à la faculté des Sciences et Techniques de Fès et M. HAMDANI, Professeur à la faculté des Sciences d'Agadir qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse.

J'exprime ma reconnaissance à Mr. S. MANÇOUR-BILLAGH, Professeur à la faculté des Sciences d'Agadir qui m'a fait l'honneur d'être l'examinateur de cette thèse

Je veux aussi remercier Monsieur A. Driouiche pour sa disponibilité et ses conseils qui m'ont été extrêmement précieux tout au long de ce travail. Nos discussions m'ont énormément appris et stimulée. Je lui suis infiniment reconnaissant pour tout cela.

Je tiens à remercier les membres du laboratoire de l'Agence des Bassins hydraulique qui m'ont autorisé l'accès au matériel dont ils ont la charge.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur le Professeur H. EL OUALIDI qui a passé de nombreuses heures sur les différentes versions de ce manuscrit.

Un tout grand merci à mes proches et en particulier à mes parents qui m'ont toujours soutenu et qui m'ont permis de faire ce bout de chemin dans les meilleures conditions. Sans oublier mes amis, ceux de loin comme ceux de tout près, occuperont toujours une place privilégiée.

## INTRODUCTION GENERALE :

La région d'Agadir est caractérisée par un climat sec, variant de l'aride atténué par les influences océanique à l'hyper aride. Les eaux mobilisées dans le secteur agricole du grand Agadir sont à 95 % d'origine souterraine et proviennent de la nappe phréatique de Chtouka. Le reste représente les eaux superficielles du barrage Youssef Ben Tachfine. Ces eaux sont destinées à l'irrigation de 26880 hectares d'agriculture moderne. Plus de 120 forages et puits sont actuellement exploités. Leur profondeur varie entre 10 m et 200 m et les débits unitaires des forages sont de 5 à 50 l/s. Une descente du niveau de la nappe d'environ de 1,5 m/an, en moyenne, est observée pendant les cinq dernières années. Les agriculteurs sont ainsi appelés à améliorer les méthodes d'irrigation. Ainsi, l'irrigation localisée ou goutte-à-goutte est adoptée pour permettre une utilisation rationnelle de l'eau. L'importance de ce système d'irrigation est due au fait que l'eau est appliquée directement à la zone racinaire et à sa compatibilité avec la fertilisation. Cependant ce système d'irrigation fait face à un épineux problème qui est le colmatage des tuyaux et des goutteurs. Ce qui conduit à un manque d'uniformité de l'irrigation avec le temps. Ce phénomène dit d'entartrage dont les conséquences sont néfastes (nettoyage ou remplacement des tuyaux) entraîne des dépenses improductives considérables.

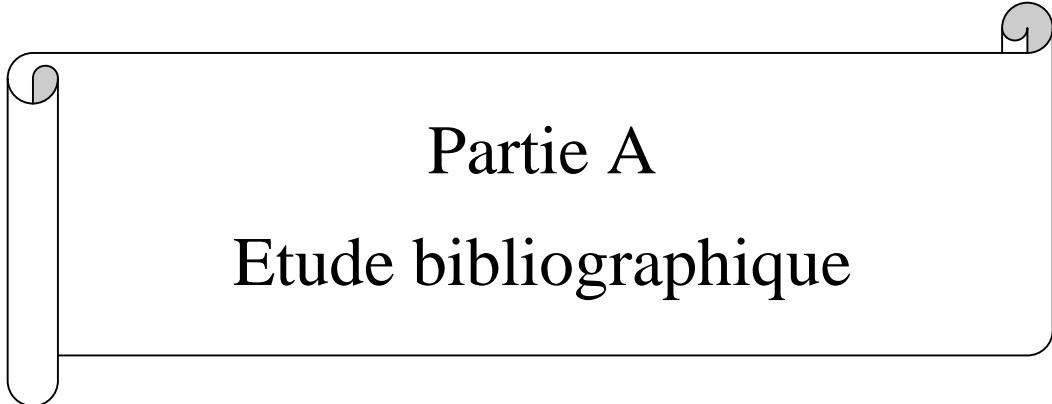
L'objectif fixé par ce travail est l'étude analytique et cinétique du phénomène d'entartrage des eaux de la région agricole du Souss et la recherche d'inhibitions chimiques susceptibles de le prévenir. Cette étude passe par une meilleure connaissance de ces eaux, de leurs caractéristiques physico-chimiques et leur pouvoir entartrant. Pour accéder à ce denier on utilise plusieurs méthodes:

- La méthode LEGRAD-POIRIER-LEROY qui utilise une théorie relative à l'équilibre calco-carbonique et renseigne sur la qualité d'une eau à déposer du carbonate de calcium.
- La méthode de dégazage contrôlé (MDC) qui consiste à provoquer la précipitation du carbonate de calcium par un dégazage (déplacement de l'équilibre calco-carbonique dans le sens de formation du carbonate de calcium) de la solution à étudier sous l'action de l'agitation.
- La méthode "LCGE" qui est basée sur la formation accélérée d'un dépôt de carbonate de calcium sous l'effet d'un dégazage de l'eau étudiée par un gaz de travail, le plus souvent de l'air atmosphérique.

Notre manuscrit comporte deux parties. La première partie se rapporte à une synthèse bibliographique. Nous avons, tout d'abord, rapporté des généralités sur le phénomène

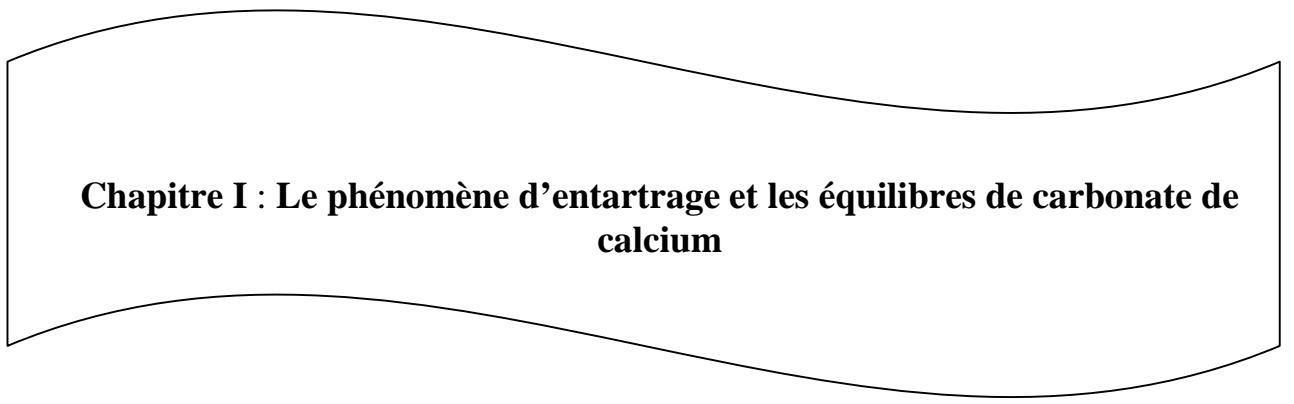
d'entartrage et la précipitation de carbonate de calcium. Nous avons donné quelques rappels et définitions des équilibres carboniques et calco-carboniques. Nous avons également présenté les paramètres analytiques de l'eau et les moyens de lutte contre le phénomène d'entartrage. La description des techniques expérimentales d'évaluation du pouvoir entartant est ensuite donnée.

Dans la deuxième partie, nous avons rapporté les résultats obtenus. Nous avons, dans un premier moment, présenté les caractéristiques du système aquifère de la région agricole d'Agadir, objet de l'étude, en insistant sur l'emplacement des forages et des puits exploités dans cette dernière. Les caractéristiques physico-chimiques et géochimiques des eaux extraites de chaque forage ou puit sont données. Nous avons également présenté les caractéristiques du tartre rencontré dans les goûteurs et les tuyaux d'irrigation localisée. Nous avons, dans un second moment, exposé les résultats de la caractérisation thermodynamique et cinétique du phénomène de colmatage observé. Après avoir sélectionné quelques échantillons représentatifs des eaux de la région de Chtouka, nous avons présenté les résultats des prévisions thermodynamiques à l'aide de la méthode de LEGRAND-POIRIER-LEROY. La méthode "LCGE" nous a permis ensuite d'effectuer une étude comparative des pouvoirs entartrant des eaux sélectionnées. Elle nous a permis également d'évaluer le pouvoir inhibiteur d'entartrage de quelques engrains à base de phosphates, disponibles dans le marché local, et utilisés actuellement comme des fertilisants. Nous avons, dans un dernier moment, effectué une étude comparative de l'efficacité de ces tartrifuges. Les résultats de l'action de l'inhibiteur le plus efficace sur les eaux réelles ont été ensuite exposés.



## Partie A

### Etude bibliographique



**Chapitre I : Le phénomène d'entartrage et les équilibres de carbonate de calcium**

## I.1 Le phénomène d'entartrage

### II.1.1 Introduction

L'entartrage est la formation de dépôts sur les parois internes des conduites et ouvrages qui véhiculent les eaux. Ce dépôt est, en général constitué de carbonate de calcium, de sulfate de calcium ou de silice. Il peut aussi contenir d'autres carbonates mixtes de calcium et de magnésium, des oxydes et hydroxydes tel que l'hydroxyde ferrique ou des argiles selon l'origine de l'eau.

### II.1.2 Conséquences de l'entartrage

Le phénomène d'entartrage se produit dans les circuits de distribution urbaine des eaux froides et d'une manière plus accentuée dans les circuits de transport de calories des installations industrielles (chauffage, réfrigération). Ce phénomène est également observé dans les conduites de distribution des eaux d'irrigation (tuyauteries, filtres, goutteurs...). Les conséquences technologiques et économiques de l'entartrage sont variées :

- Une diminution progressive des sections de tuyauterie avec une augmentation des pertes de charge, voir leur obstruction,
- Le colmatage des filtres.
- Le manque d'uniformité d'irrigation et de fertigation.
- Le raccourcissement de la durée de vie des équipements à la parcelle déjà coûteux.
- Le mauvais fonctionnement des organes d'équilibrage hydrauliques,
- Des pertes de rendement dues au pouvoir isolant du tartre, ce qui augmente les consommations d'énergie,
- Une élévation de température de service des appareils avec le risque de destruction par surchauffe,
- En outre, le tartre en grande quantité est un agent favorisant le développement de certaines bactéries comme les légionnelles.

## I.2. Le tartre et le carbonate de calcium

Le constituant majeur du tartre est le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) mais il peut être accompagné de divers sels peu solubles selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subit, la température de travail et la nature des supports avec leur état de corrosion.

### I.2.1. Les variétés cristallographiques du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium existe sous trois formes cristallographiques [1]:

#### La calcite :

C'est la variété thermodynamiquement stable à la température ambiante et la plus fréquemment observée dans la nature. Sa maille élémentaire est rhomboédrique à faces centrées [2], c'est la forme cristallographique la moins soluble (figure I.1).

#### L'aragonite :

Elle cristallise dans le système orthorhombique et se présente en général sous forme d'aiguilles (figure I.2). Elle est métastable à la température ordinaire et se transforme en calcite (figures I.3).

#### La vaterite :

Elle cristallise dans le système hexagonal. Du fait de sa grande instabilité au contact avec l'eau à température ambiante, ses caractéristiques sont mal connues. Le faciès le plus couramment observé est dit en lentilles (figure I.4); mais on rencontre aussi des faciès en forme de "fleur" (figure I.5) ou en forme "de roses des sables" (figure I.6).

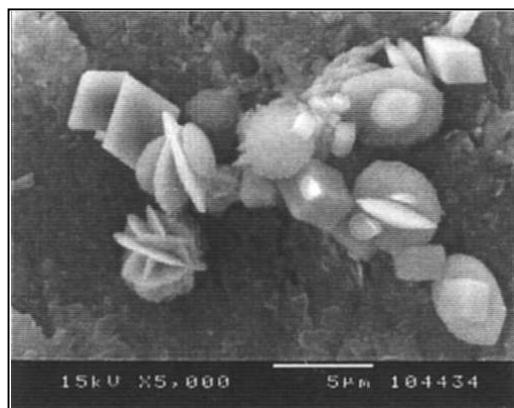


Figure I.1 : Photographie de la calcite [3]



Figure I.2 : Photographie de l'aragonite [3]

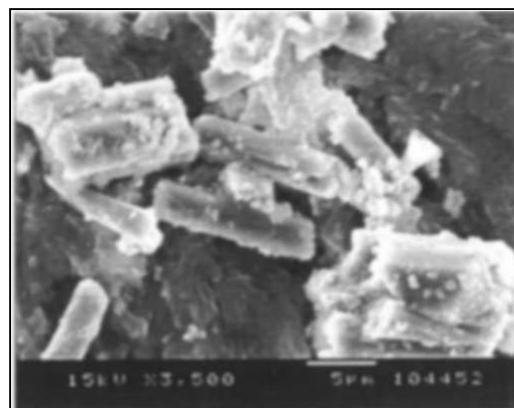


Figure I.3 : Transformation de l'aragonite métastable à la température ordinaire en calcite [3]

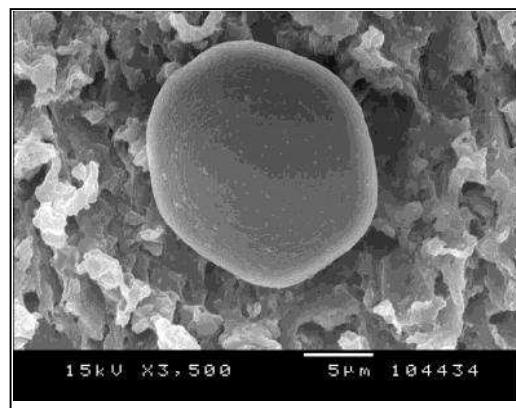


Figure I.4 ; Photographie de vaterite en lentille [4]

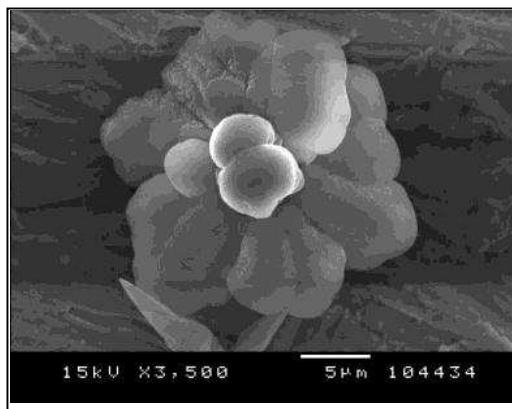


Figure I.5 : Photographie de vaterite en forme de fleure [5]

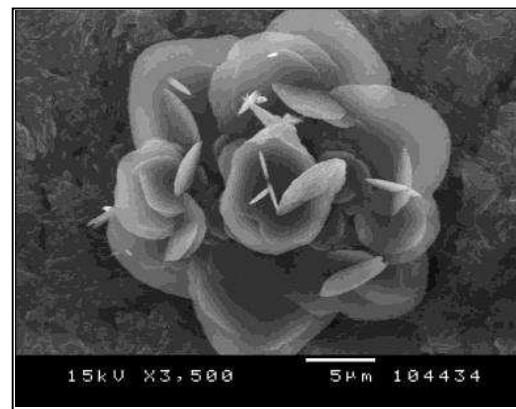


Figure I.6 Photographie de vaterite en forme en rose de sable [5]

### I.2.2. Le Carbonate de calcium amorphe

Il est obtenu facilement par précipitation très rapide du carbonate de calcium. Par exemple, par évaporation rapide à basse température de solution de carbonate de calcium, on obtient un précipité blanc gélatineux, très hydraté et instable, qui évolue rapidement vers la calcite.

### I.3. Description du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$

Les eaux naturelles contiennent des ions en solution provenant de la solubilisation partielle des roches rencontrées au cours du ruissellement ou de la percolation des eaux de la pluie sur et dans les sols [4]. La précipitation du carbonate de calcium au sein d'une eau naturelle est liée à son système calco-carbonique, c'est-à-dire aux ions calcium et aux espèces carboniques présentes. Ces espèces proviennent des carbonates naturels dissous mais aussi du dioxyde de carbone atmosphérique ou rhizosphérique. On doit donc considérer simultanément trois phases, gazeuse, liquide et solide. On est en présence d'un système comprenant un équilibre entre phase gazeuse et phase liquide, des équilibres en solution aqueuse et un équilibre entre phase liquide et une phase solide mises en contact. Le schéma représenté sur la figure I.7 résume les interactions entre les trois phases.

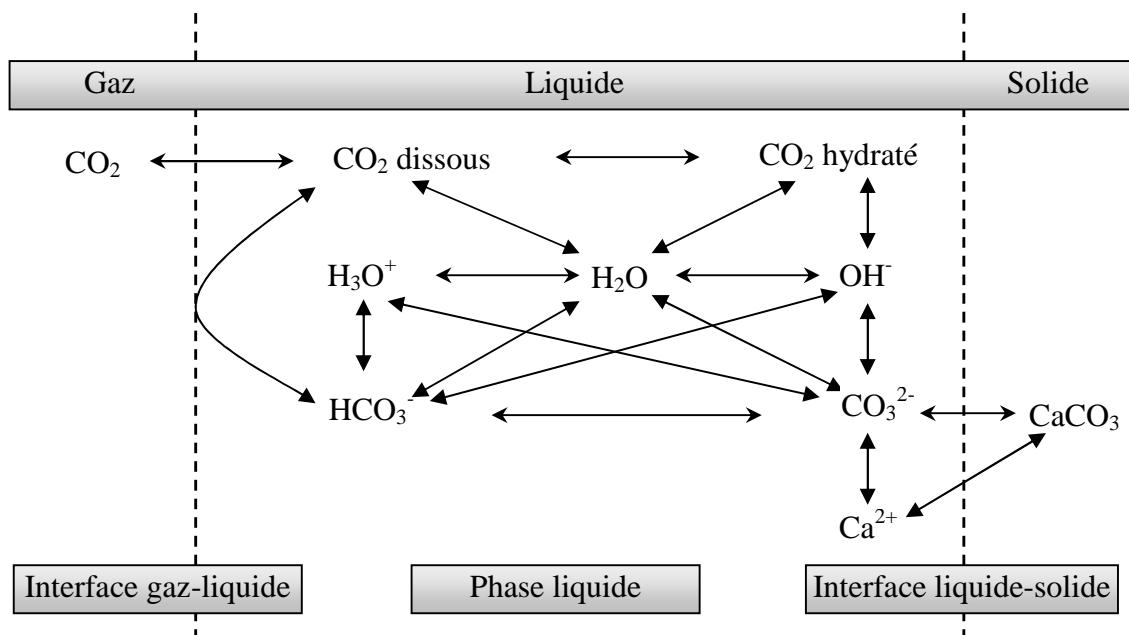


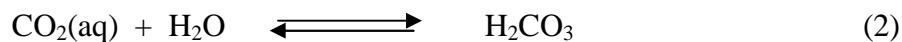
Figure I.7 : Interactions entre les trois phases du système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}\text{-CaCO}_3$  [6]

### I.3.1. Equilibres carboniques

L'équilibre de dissolution ou d'évasion du dioxyde de carbone s'établit entre la phase gazeuse et liquide selon (1) :



$\text{CO}_2(\text{aq})$  peut s'hydrater pour donner l'acide carbonique selon (2) :

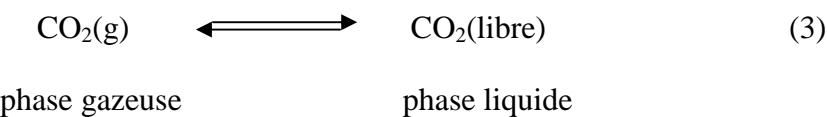


Cet équilibre est caractérisé par la constante :

$$K_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2\text{aq}]} = 10^{-1,5}$$

Cette valeur indique qu'à la température ordinaire ( $25^\circ\text{C}$ ), il n'existe que 3% de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  sous la forme  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Ces deux espèces chimiques sont habituellement regroupées sous l'expression  $\text{CO}_2(\text{libre})$  qui désigne l'ensemble de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  et de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

On remplace alors l'équilibre (a) par (3).



Cet équilibre est régi par la loi de HENRY, c'est à dire qu'il existe à température donnée, un rapport constant entre la pression partielle du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2(\text{g})$  présent dans l'atmosphère et la concentration du dioxyde de carbone libre  $\text{CO}_2(\text{libre})$  présent en solution aqueuse soit:

$$\text{PCO}_2 = \text{H}_{\text{CO}_2} \cdot [\text{CO}_2 \text{ libre}]$$

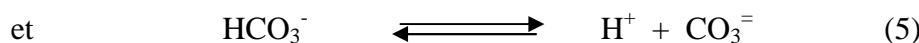
La constante de HENRY  $\text{H}_{\text{CO}_2}$ , varie avec la température mais dépend peu de la force ionique de la solution.

$$\text{H}_{\text{CO}_2} = 6,835 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.mg}^{-1} \cdot \text{l} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}.$$

Au sein de l'eau,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  a un comportement d'un diacide faible. Il se dissocie selon les équilibres suivants :



de constante  $K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$



de constante  $K_2 = \frac{[\text{CO}_3^=] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$

Les valeurs des constantes des équilibres carboniques sont données, à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ ), par CHARLOT [7] :

$$\text{pK}_1 = 6,35 \quad \text{et} \quad \text{pK}_2 = 10,30$$

On a, en outre, l'ionisation de l'eau :



de constante  $\text{Ke} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  Ke : produit ionique de l'eau.

et la relation traduisant l'électroneutralité :

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

Les constantes précédentes dépendent, non seulement de la température, mais aussi de la force ionique de la solution, c'est à dire de la concentration et de la charge de tous les ions présents.

Il est possible de calculer les proportions relatives des trois formes contenant du carbone :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  en fonction du pH. La figure I.8 donne pour différentes températures les variations relatives des activités de ces trois formes carbonées en fonction du pH [6 ,8]

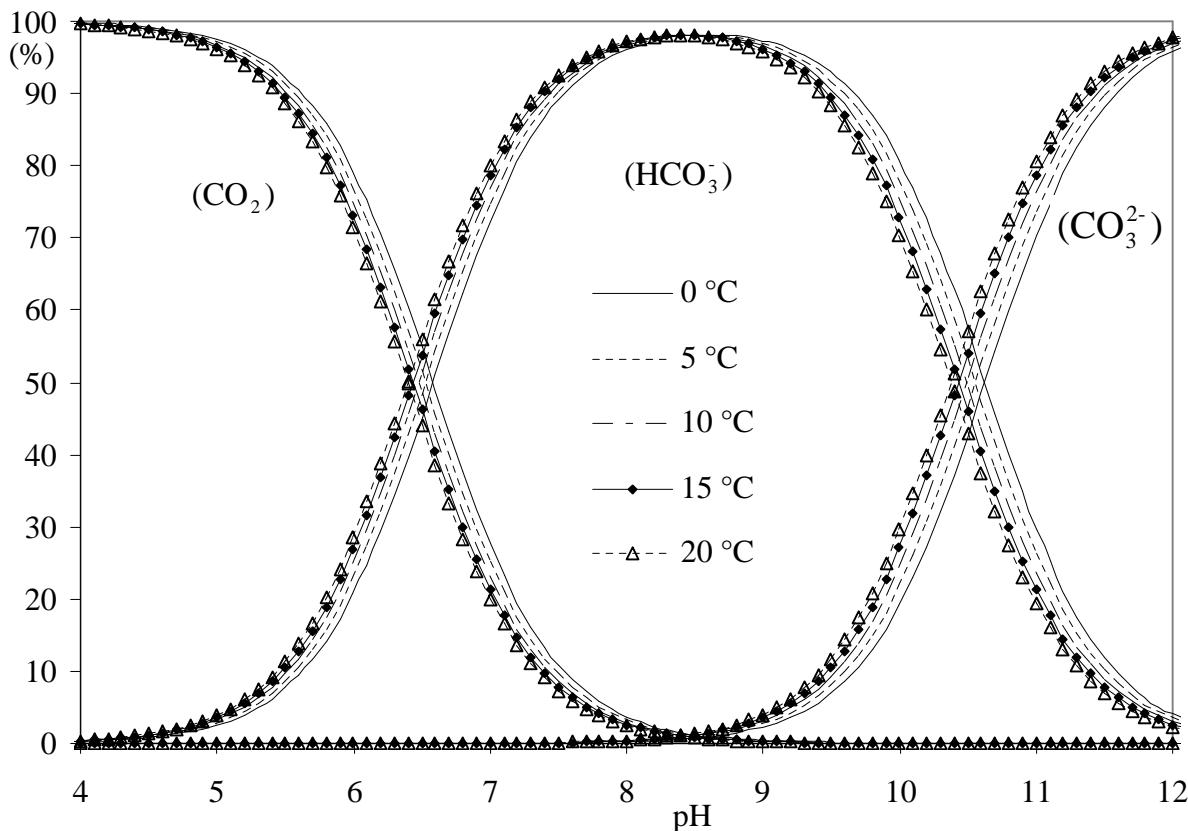
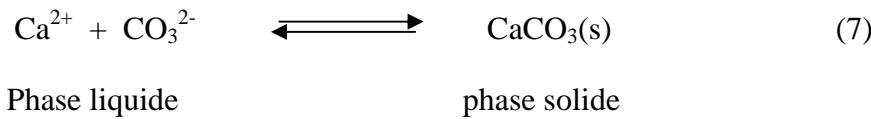


Figure I.8. Variation des pourcentages en activités des trois formes carbonées en fonction du pH pour différentes températures [6,8].

### I.3.2. Equilibres calco-carboniques

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



Cet équilibre, dit calco-carbonique, est limité par la constante du produit de solubilité  $K_s$  du carbonate de calcium donnée par la loi d'action de masses :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$K_s$  dépend de la température et de la force ionique de la solution. Elle dépend aussi de la variété cristallographique du carbonate de calcium.

Dans les conditions "usuelles" et à température ordinaire on adopte souvent la valeur  $K_s = 10^{-8,3}$  [7].

Par opposition aux eaux en équilibre, on distingue les eaux hors équilibre pour lesquelles on définit un coefficient  $\beta$  de sursaturation par :

$$\beta \cdot K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

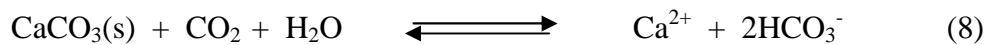
Lorsque :

\*  $\beta < 1$  l'eau est dite "agressive", elle peut dissoudre du carbonate de calcium.

\*  $\beta > 1$  l'eau est sursaturée en carbonate de calcium. On dit qu'elle est "calcifiante".

Lorsque le dépôt de  $\text{CaCO}_3$  adhère fortement aux parois, l'eau est dite incrustante.

La solubilité du carbonate de calcium dépend du pH (Figure I.9). Elle est faible dans l'eau exempte de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ . Elle augmente notablement en présence de  $\text{CO}_2$  selon l'équilibre fondamental :



Ainsi la diminution de la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère quand la température s'élève s'explique par l'évasion du  $\text{CO}_2$  dont la solubilité diminue avec la température.

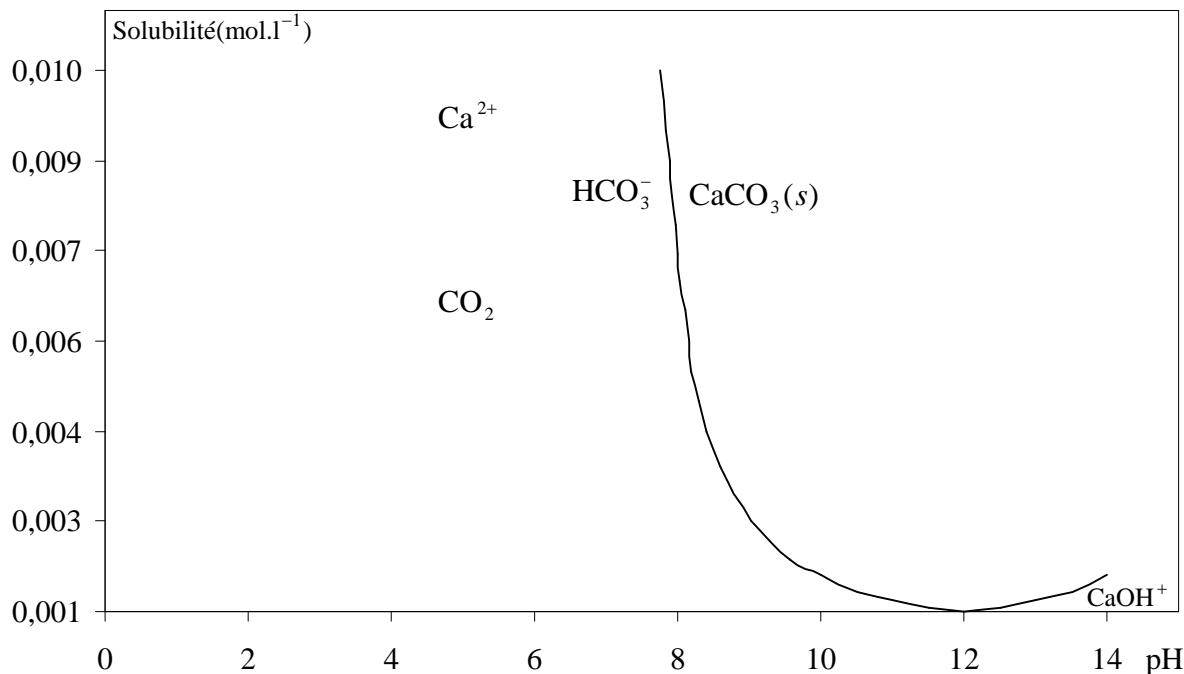


Figure I.9. Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH [9].

Le tableau ci-dessous rassemble les équations et les inconnus qui décrivent les équilibres du système étudié. Sachant que le système calco-carbonique est un système bivariant (6 équations et 7 inconnus), il suffit pour comprendre l'évolution de ce système de choisir un couple de variables parmi sept énoncés et d'exprimer l'une en fonction de l'autre.

Tableau I.1 : Liste des équations et des inconnus intervenant dans l'étude des équilibres du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> [10] .

<b>Equilibre considéré</b>	<b>Équations</b>	<b>Inconnus</b>
Interface gaz/liquide	PCO <sub>2</sub> = H[CO <sub>2</sub> ]	PCO <sub>2</sub>
Phase liquide	K <sub>1</sub> = [H <sup>+</sup> ].[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]/[CO <sub>2</sub> ] K <sub>2</sub> = [H <sup>+</sup> ].[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]/[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] K <sub>e</sub> = [H <sup>+</sup> ].[OH <sup>-</sup> ] 2[Ca <sup>2+</sup> ] + [H <sup>+</sup> ] = 2 [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] + [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] + [OH <sup>-</sup> ]	[CO <sub>2</sub> ] [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] et [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] [H <sup>+</sup> ] et [OH <sup>-</sup> ] [Ca <sup>2+</sup> ]
Interface liquide/solide	[Ca <sup>2+</sup> ].[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] = K <sub>s</sub>	
	<b>Six équations</b>	<b>Sept inconnus</b>

#### I.4. phases de la précipitation de carbonate de calcium

Les modifications extérieures de certains paramètres apportées à un système physico-chimique en équilibre, tels que l'échange de CO<sub>2</sub> entre l'eau et la phase gazeuse, le changement de température qui modifie la valeur numérique des constantes d'équilibre, l'évaporation partielle (ou totale) de la phase liquide, ou dans certains cas, le mélange de deux caractéristiques différentes, peuvent provoquer une perturbation qui conduit à la rupture de l'équilibre calco-carbonique et entraîner le phénomène d'entartrage.

Pour bien comprendre les mécanismes qui gouvernent l'entartrage, il convient de comprendre l'environnement qui rend favorable un tel phénomène et il ne faut pas considérer le seul aspect thermodynamique du système. Une eau sursaturée par CaCO<sub>3</sub>, est déséquilibrée du point de vue thermodynamique, peut ne pas entartrer le circuit qui la contient. Le facteur déterminant semble être la cinétique d'évaluation du système triphasique. Ce phénomène peut être modélisé comme un processus multi-étapes, représenté en figure I.9 [11].

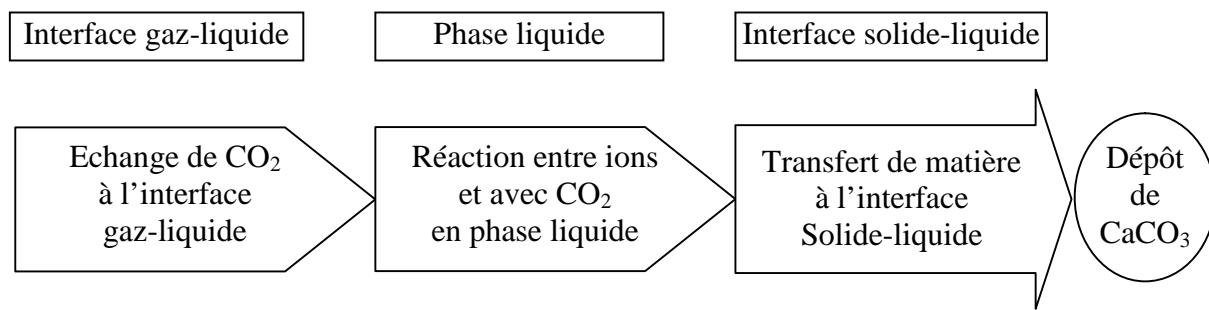


Figure I.9 : Evolution du système calco-carbonique.

#### I.4.1. Interface gaz-liquide

La première étape qui correspond à la cinétique d'échange de CO<sub>2</sub> à l'interface gaz-liquide obéit à des lois bien connues. Ainsi l'expression de la vitesse de transfert de CO<sub>2</sub> a la forme générale des équations de vitesse d'un phénomène contrôlé par un processus diffusionnel, ce qui s'écrit [11] :

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = K_T \frac{S}{V} ([CO_2] - [CO_2]^*)$$

S : aire de l'interface.

V : volume de la phase liquide.

K<sub>T</sub> : coefficient de transfert global.

[CO<sub>2</sub>] : concentration en CO<sub>2</sub> dans le liquide qui serait en équilibre avec le CO<sub>2</sub> gazeux.

[CO<sub>2</sub>]<sup>\*</sup> : concentration réelle au temps t du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide.

Le phénomène est donc conditionné en bonne partie par la valeur du rapport S/V. la vitesse d'échange sera d'autant plus importante que ce rapport sera plus grand donc que le système sera très dispersé (film, gouttes,...). Le coefficient de transfert K<sub>T</sub> dépend du régime d'écoulement du fluide, de la température ainsi que la géométrie de l'installation.

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

#### I.4.2. Interface solide-liquide

A l'issue de la deuxième étape, les concentrations ioniques en solution et en particulier le produit ionique [Ca<sup>2+</sup>][CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] ont subi une évolution. Si le produit de stabilité du carbonate, ou au moins celui de l'une des ses trois variétés allotropiques, la calcite, l'aragonite ou bien la vatérite, se trouve dépassé par ce produit ionique, un processus de cristallisation peut

s'amorcer. Il est parfois très lent et cette troisième étape, dont le temps de réponse peut aller de la seconde au mois ou peut être plus, est généralement l'étape cinétiquement limitante [11]. Une étude plus fine permet de distinguer, comme dans tous les processus de cristallogénèse, une étape de germination ou nucléation et une étape de croissance cristalline, placées en cascade comme le montre la figure I.10.

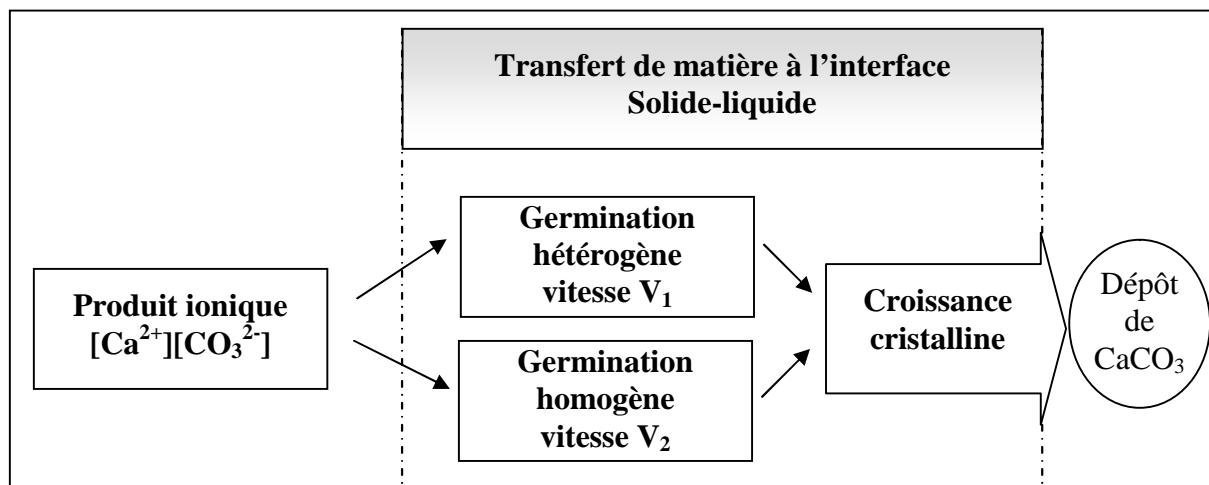


Figure I.10 : Transfert de matière à l'interface Solide-liquide

#### I.4.2.1. La germination

L'étape de germination correspond à la formation d'une phase condensée au sein d'une eau initialement exempte de phase solide de carbonate de calcium. C'est donc la première étape de la précipitation du carbonate de calcium au sein même de la phase mère. La relation thermodynamique d'équilibre calco-carbonique caractérisée par la constante  $K_s$  ne peut donc s'appliquer à cette phase unique. Le retour à l'équilibre nécessite par conséquent l'apparition d'une phase solide de  $CaCO_3$  précipitée lors de la germination dans certaines conditions thermodynamiques et cinétiques.

Cette précipitation peut se produire spontanément au sein d'une phase liquide sans intervention de corps étrangers (germination homogène) ou sur des composés solides présents dans l'eau ou à l'interface séparant l'eau et l'atmosphère (germination hétérogène).

##### I.4.2.1.1. La germination homogène.

D'une manière générale, la germination homogène est la formation d'une phase condensée au sein même de la phase mère sans intervention de corps étrangers. Les premiers modèles de nucléation homogène ont été développés pour interpréter la formation de gouttelettes liquides dans une vapeur sursaturée [12-14]. Kahlweit [15] a étudié de façon

générale les conditions thermodynamiques de la formation de nuclei au sein d'un système binaire de deux composés partiellement miscibles. Il définit un nucleus comme une particule de petite taille de la nouvelle phase (solide ou liquide) qui est en équilibre thermodynamique métastable avec la phase liquide génératrice environnante. Ce modèle de Kahlweit a été appliqué par Taritz [16] au cas d'une solution sursaturée de carbonate de calcium à laquelle les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont ajoutés. Selon ce modèle, l'augmentation de la sursaturation de l'eau conduit à la formation d'un nombre croissant de micelles de plus en plus complexes, particules instables d'associations des molécules telles que  $(\text{CaCO}_3)$ ,  $(\text{CaCO}_3)_2$ ,  $(\text{CaCO}_3)_3$ , ...,  $(\text{CaCO}_3)_n$ . Le nombre de nucléi formés par unité de volume et par unité de temps ou "taux de nucleation", noté  $J$ , est fonction du taux de sursaturation  $\beta$  de la solution, de l'énergie interfaciale entre les nucléus (énergie de Gibbs), elle-même liée au gain d'énergie dû à l'association de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{CO}_3^{2-}$  et au travail nécessaire à la formation d'une nouvelle surface. La loi de distribution de Boltzmann permet de déterminer la proportion statistique de chaque classe de micelles et de conclure que plus leur complexité augmente, plus la présence en solution de ce type de micelles est rare. Or plus la taille des particules de carbonate de calcium augmente, plus leur solubilité diminue. Les micelles de taille n infinie, dont l'apparition en solution est statistiquement peu probable, sont les composés les moins solubles, c'est à dire de constante d'équilibre calco-carbonique  $K_s$  faible.

Taritz [16] a également établi les courbes du taux de nucléation de germes de carbonate de calcium supposés sphériques en fonction de la sursaturation de l'eau initiale pour une température de 27 °C dans des solutions plus au moins diluées en tenant compte de la variété allotropique des cristaux formés. Il résulte de ces calculs que, pour une eau naturelle de force ionique moyenne, la précipitation spontanée d'un germe de carbonate de calcium se produit à raison de 1 germe. $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  sous forme d'aragonite quand la sursaturation est de 37, de vatérite pour 50 et de calcite pour 52. Pour cette limite de sursaturation, la taille de nucléi formé calculée pour des particules sphériques est comprise en moyenne entre 28 et 30 monomères. A l'équilibre,  $\beta$  étant de 1, la probabilité de former de telles particules est si faible que la germination spontanée est très improbable. Des résultats du même ordre ont été obtenus par d'autres auteurs [17], le nombre de particules de carbonate de calcium devenant très important pour une sursaturation d'environ 100.

Leroy [18] a montré que les eaux calcifiantes exemptes de germes de carbonate de calcium peuvent être classées en deux catégories. Les eaux de sursaturation comprise entre 1 et 40, sont des eaux métastables, pour lesquelles la précipitation de carbonate de calcium peut

éventuellement être provoquée par des facteurs extérieurs. Les eaux de sursaturation supérieure à 40 sont des eaux instables pour lesquelles la germination spontanée se produit inévitablement. Ceci a cependant été contesté par Roques [8] qui considère que même pour des valeurs de  $\beta$  de 500, le carbonate de calcium peut ne pas précipiter spontanément.

#### I.4.2.1.2. La germination hétérogène.

Les modèles théoriques de germination hétérogène dérivent tous de nombreux travaux consacrés à la germination en phase homogène. En effet, la germination hétérogène des premiers germes de carbonate de calcium, à l'interface liquide/solide ou liquide/gaz, se produit en général bien avant que la germination homogène ne devienne probable au sein de l'eau. La présence d'une deuxième phase en contact de l'eau provoque des perturbations électriques locales qui peuvent conduire localement aux conditions de germination homogène de carbonate de calcium [18].

Le comportement de suspensions aqueuses de particules telles que des argiles, de l'hydroxyde ferrique et plus particulièrement du carbonate de calcium a été étudié [19]. La stabilité de ces particules en suspension est due à la présence de charges électriques liées à l'adsorption d'ions à leurs surfaces. Un modèle physique explicitant la charge électrique d'une particule placée en solution a été proposé [20,21]. Une double couche d'ions entoure la particule : la première couche rigide dite "couche de Stern" est constituée des ions de charge opposée à la particule et la deuxième couche diffuse dite "couche de Gouy" est constituée d'ions moins retenus de charge opposée à celle des ions de la première couche. Les ions de cette deuxième couche migrent facilement vers les ions de la solution et vice-versa. La présence de charge de signe opposé au voisinage immédiat d'un colloïde en solution rend impossible la mesure de sa charge réelle. Cependant, le potentiel électrique de la couche diffuse résultant des migrations d'ions autour de la particule, appelé potentiel zéta, varie comme sa charge électrique et dépend de la force ionique du milieu. Ce potentiel zéta peut être déterminé à partir de la mesure de la vitesse électrophorétique à l'aide d'un zétamètre [22].

Cette propriété est utilisée lors du traitement de l'eau pour déstabiliser des suspensions aqueuses de particules solides (argiles, bactéries,...) pendant la phase de clarification. Au pH des eaux naturelles, ces particules se trouvent en général sous leur forme dissociée chargée négativement. L'ajout d'un réactif se dissociant partiellement en espèces chargées positivement tel que le chlorure ferrique ou l'hydroxyde d'aluminium, permet la neutralisation

électrique des particules solides. L'annulation du potentiel zêta de ces particules permet leur coagulation et leur décantation ultérieure.

D'autres auteurs insistent sur l'importance de la nature et de l'état de dispersion des matières en suspension sur les modifications des cinétiques de précipitation observées en laboratoire qui vont orienter la précipitation soit à la surface de ces particules soit à la surface des parois du contenant [13,23]. Au voisinage d'une surface positive telle que l'hydroxyde ferrique ou l'hydroxyde d'aluminium dans les eaux naturelles, la sursaturation vis à vis de l'équilibre calco-carbonique peut augmenter localement jusqu'à devenir supérieure à 40 et provoquer la germination du carbonate de calcium. En revanche au voisinage de particules d'argile ou de silice, chargées négativement dans les eaux naturelles, le gradient de concentration en espèces calco-carboniques provoque une diminution locale du taux de saturation et la précipitation devient moins probable.

#### I.4.2.2. La croissance cristalline

L'augmentation du taux de nucléation, dans la solution saturée, conduit à la croissance des germes qui deviennent des cristaux de tailles détectables.

Pour tenter d'expliquer les mécanismes qui régissent la croissance cristalline, plusieurs théories ont été élaborées [6]:

- La théorie de l'énergie de surface de Gibbs qui postule que la forme prise par un cristal est celle pour laquelle l'énergie de surface sera minimale.
- La théorie de diffusion suppose que le soluté se dépose continuellement sur la surface de cristal en croissance à une vitesse proportionnelle à la différence de concentration existant entre le point de dépôt et le sein de la solution.
- La théorie d'adsorption par couche, due à Volmer, postule que la croissance est un processus discontinu qui se déroule par adsorption de soluté jusqu'au recouvrement complet de la surface par une couche avant que ne s'amorce une couche suivante [13].

### I.5. Influence de la force ionique sur la solubilité du carbonate de calcium

La modification de la force ionique n'a pas d'influence sur le bilan ionique et donc sur l'équilibre calco-carbonique. Ce paramètre ne joue que sur la valeur des constantes d'équilibre [24]. Quand la force ionique augmente, l'activité des ions diminue.

### I.6. Influence de la température sur la solubilité du carbonate de calcium

La température a une influence importante sur la solubilité du carbonate de calcium. Cette dernière augmente en présence de dioxyde de carbone. En effet l'augmentation de la température diminue la quantité de dioxyde de carbone dissout et provoque la précipitation du carbonate de calcium. Le tableau I.2 rassemble les solubilités du carbonate de calcium dans l'eau pure à deux températures [13].

Tableau I.2 : Solubilité dans l'eau pure des différentes formes de  $\text{CaCO}_3$

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

### I.7. Paramètres analytiques de l'eau.

Outre les paramètres physiques tels que la température, le pH et la conductivité, l'eau est caractérisée par sa dureté, dite titre hydrotimétrique (TH), qui mesure la teneur en  $\text{Ca}^{2+}$  (en fait  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  si l'eau contient également du magnésium). Elle s'exprime en degré français ( $^{\circ}\text{F}$ ). Un degré français correspond à 10 mg de  $\text{CaCO}_3$  potentiellement dissous (ou à 4 mg de  $\text{Ca}^{2+}$ ) par litre.

Si  $\text{TH} < 15 \text{ }^{\circ}\text{F}$ , l'eau est dite "douce" ou de faible dureté.

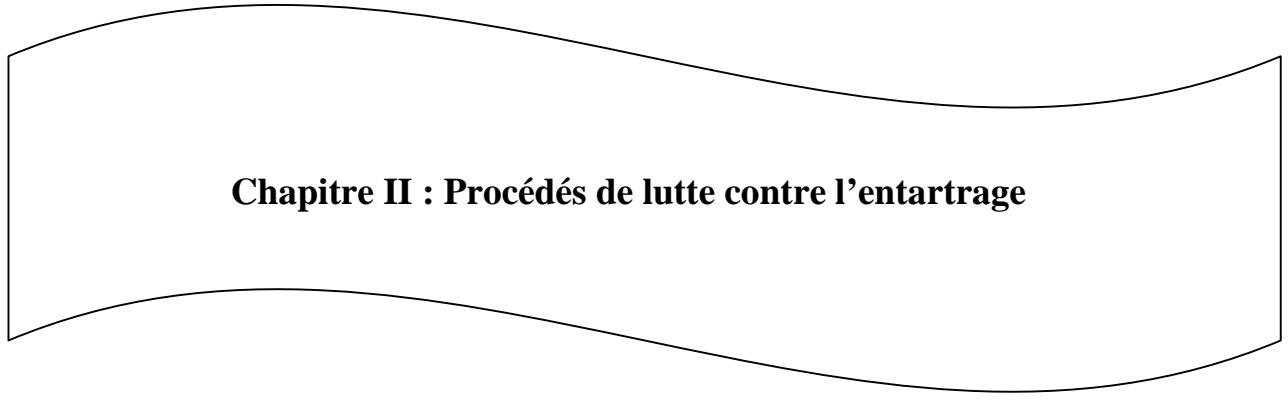
Si  $15 < \text{TH} < 25 \text{ }^{\circ}\text{F}$ , l'eau est de dureté moyenne.

Si  $\text{TH} > 25 \text{ }^{\circ}\text{F}$ , l'eau est dite dure.

L'eau est également caractérisée par les paramètres suivants :

- titre alcalimétrique complet :  $\text{TAC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{=}] + [\text{OH}^-]$ ,
- titre alcalimétrique :  $\text{TA} = 0.5.[\text{CO}_3^{=}] + [\text{OH}^-]$ ,
- titre acidimétrique simple =  $[\text{H}^+]$ ,
- titre acidimétrique complet =  $[\text{H}^+] + [\text{CO}_2\text{libre}]$ .

Le mode opératoire de la détermination du TH par titrage complexométrique et du TAC par titrage volumétrique est décrit en annexes.



## **Chapitre II : Procédés de lutte contre l'entartrage**

## II.1. Introduction

L'entartrage est le recouvrement d'une surface, d'un dépôt incrustant d'origine minérale. Il s'agit d'un phénomène gênant et inévitable pour les circuits d'eau domestique, industrielle ou d'irrigation. Le carbonate de calcium est l'élément perturbateur principal dans les conduites d'eau. Les procédés de prévention de la formation du tartre peuvent être classés en deux catégories :

- Les procédés physiques.
- Les procédés chimiques.

Le choix du type de traitement doit être adapté à la composition de l'eau et aussi à l'usage auquel elle est destinée.

## II.2. Traitements physiques

Les procédés physiques ont l'avantage de ne pas modifier ni la composition chimique de l'eau, ni ses propriétés physico-chimiques (pH, résistivité, dureté...), ni ses critères de potabilité et n'ont aucune influence sur l'environnement. Ils sont peu consommateurs d'énergie, demandent peu d'entretien et sont généralement peu onéreux en fonctionnement. Cependant leur principe d'action est encore insuffisamment connu et cela limite leur développement. Ils sont de plusieurs types [25]. On peut citer:

- Les procédés électromagnétiques : la génération d'ondes électromagnétiques de moyenne fréquence (qq kHz) envoyées dans des antennes de bobines autour des canalisations,
- Les procédés magnétiques : l'eau à traiter passe avec un mouvement hélicoïdale à travers une série d'aimants permanents disposés d'une manière adéquate.
- Les procédés qui agissent par microélectrolyse de l'eau : l'eau à traiter passe à travers une cuve en acier inoxydable fonctionnant en cathode et traversée par une anode en titane. On applique aux bornes de cette cellule d'électrolyse une tension électrique.
- Les procédés ultrasoniques : L'étude fondamentale de tous ces procédés a suscité depuis 1940 des périodes successives d'engouement et de désaffection. Les bases scientifiques de leurs principes de fonctionnement ne sont pas totalement éclaircies et aucune théorie satisfaisante les concernant n'est disponible. L'inconsistance des notices commerciales concernant ce type de matériels leurs confère une réputation ambiguë.

### II.3. Traitements chimiques

Les procédés chimiques sont très couramment employés. La précipitation de carbonate de calcium peut être empêché de quatre manières: vaccination acide, décarbonatation à la chaux, séquestration et adoucissement [26].

#### II.3.1. Vaccination acide

Elle consiste simplement à transformer l'anion hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone. On ajoute à l'eau que l'on veut traiter un acide fort (le plus souvent l'acide sulfurique). L'ajout de l'acide permet de déplacer l'équilibre  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$  vers la formation du dioxyde de carbone selon :



Le dioxyde de carbone produit s'échappe spontanément dans l'atmosphère, ce qui a pour conséquence de limiter la formation du carbonate de calcium.

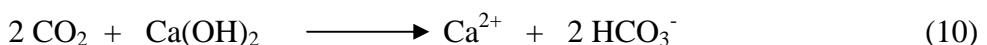
Le sulfate de calcium a une solubilité plus élevée que le carbonate de calcium ( $2\text{g.L}^{-1}$ ) à la température ordinaire et il y a peu de risque de précipiter ce sel au cours du traitement. Ce traitement prévient la formation du dépôt de carbonate de calcium mais augmente la salinité.

En micro-irrigation, cette méthode consiste à injecter des solutions acides (acide nitrique) du commerce à une concentration de 0.2 à 0.5% en volume [27]. Ce traitement est efficace dans le cas du colmatage partiel. En cas d'obstruction totale, le traitement nécessite l'utilisation des solutions plus concentrées ou encore le changement complet des tuyaux ce qui impose l'arrêt de l'opération d'irrigation.

#### II.3.2. Décarbonatation à la chaux

Pour des raisons économiques et de commodité la chaux est le réactif alcalin le plus utilisé pour introduire des ions  $\text{OH}^-$ . Son addition provoque les réactions suivantes :

- Neutralisation de  $\text{CO}_2$  agressif (vis avis du calcaire) selon la réaction :



- Précipitation du carbonate de calcium selon:



#### II.3.3. Séquestration

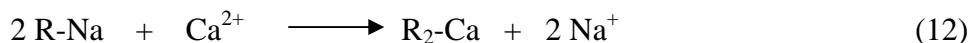
Certaines molécules (ions) ayant des propriétés complexantes (séquestrantes) jouent un rôle dans la prévention de l'entartrage. Elles conduisent en présence du calcium à des

complexes très stables du fait de l'effet chélate, empêchant ainsi la précipitation du carbonate de calcium.

La famille des acides polyaminocarboxyliques fournit actuellement la quasi-totalité des complexants utilisés industriellement. Parmi eux, les plus connus sont : l'acide éthylénediaminetétracétique (EDTA) et l'acide nitrilotriacétique (NTA). Cependant, ce type de traitement ne peut être mis en œuvre que rarement pour des raisons économiques du fait des quantités importantes nécessaires à la complexation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et des problèmes liés à la toxicité de ces complexants pour l'environnement.

#### **II.3.4. Adoucissement**

C'est un procédé de traitement destiné à éliminer la dureté de l'eau par échange d'ions. L'eau dure passe sur un lit de résine cationique, préalablement chargée d'ions sodium ( $\text{Na}^+$ ), qui échange les ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), responsables de la dureté de l'eau, contre des ions sodium ( $\text{Na}^+$ ) :



Lorsque la résine est saturée d'ions calcium et magnésium (substitués aux ions sodium) la régénération de celle-ci se déclenche et se déroule automatiquement selon un processus d'échange ionique à rebours:



La régénération de la résine saturée s'effectue avec du chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) équivalent au sel de table mais présenté sous forme de pastilles.

Les ions sodium se fixent à nouveau sur la résine tandis que les ions calcium et magnésium sont évacués à l'égout sous forme de chlorure de calcium et de magnésium.

Le cycle se reproduit périodiquement en fonction d'intervalles de durées pré-établies ou du volume d'eau que l'adoucisseur peut traiter.

Si l'on admet l'apparition des cristaux de carbonate de calcium comme fatal, les conséquences peuvent être minimisées par l'utilisation des inhibiteurs d'entartrage.

#### **II.4. Les inhibiteurs d'entartrage**

##### **II.4.1. Modes d'action**

Cette méthode consiste à injecter des substances chimiques appelées tartrifuges ou inhibiteurs d'entartrage dans l'eau à traiter avec une concentration efficace, au moyen d'une pompe doseuse. En effet, ces substances agissent à des teneurs très faibles (qqs ppm), ont des

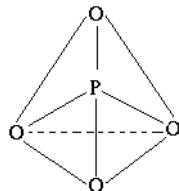
propriétés de s'adsorber et modifier la morphologie des germes de carbonate de calcium, ce qui conduit à la diminution de la vitesse de croissance et à des cristaux non adhérents [28], on obtient alors des boues qui sont purgées en contenu par l'écoulement du liquide [29]. Il s'agit donc d'une action très différente de la complexation qui nécessite une quantité du complexant en proportion stoechiométrique avec les ions calcium [25, 30-33]. Ces tartrifuges s'adsorbent de façon sélective sur les sites de croissance des cristaux. Cette adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés. Ces deux altérations entraînent un retard à la croissance du cristal ce qui diminue la quantité de solide déposée sur les surfaces à protéger de l'entartrage. La déformation de la structure du cristal entraîne une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé. Ces produits peuvent être regroupés en famille.

#### **II.4.2. Différentes familles d'inhibiteurs**

Le nombre de tartrifuge sur le marché est sans cesse de croissance. On peut les regrouper en familles possédant un groupement ou une structure moléculaire commun qui est à la base des propriétés tartrifuges [10]. Les plus utilisés sont les phosphates inorganiques, les phosphates organiques (phosphanates) et les polycarboxylates [8].

##### **II.4.2.1. Les phosphates inorganiques**

Dans ce type de composés, le phosphore a une structure en association avec quatre atomes d'oxygène occupant les quatre sommets du tétraèdre. Le schéma suivant le représente dans l'espace :



Par mise en commun d'un ou plusieurs atomes d'oxygènes, les tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  peuvent s'associer pour donner toute une gamme de produit parmi lesquels les plus intéressants par leur pouvoir tartrifuge sont :

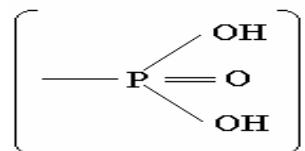
- Les monophosphates ou orthophosphates tels que  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,
- Les polyphosphates, formés de groupements linéaires de tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  tels que  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,
- Les cyclophosphates ou métaphosphates, formés de motifs cycliques de tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  tels que  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  ou  $(\text{NaPO}_3)_n$ ,

- Ultraphosphates : formés de groupements ramifiés de tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$ .

La température limite de l'utilisation de ces composés est de 70°C à cause de leur instabilité et leur hydrolyse rapide.

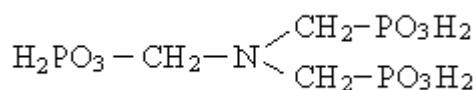
#### **II.4.2.2. Phosphates organiques ou phosphonates**

Ces composés sont caractérisés par un ou plusieurs groupements acides phosphonique  $\text{H}_2\text{PO}_3$ :

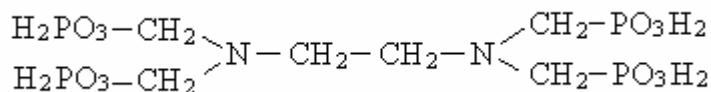


associés à un radical organique le plus souvent par une liaison  $>\text{N}-\text{CH}_2-$ . Ils sont utilisés sous forme acide ou sous forme totalement ou partiellement salifiés en général par  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$ . Nous donnons ci dessous quelques exemples de ces acides ayant trouvés des applications industrielles :

- Acide amino-tris-(méthylènephosphonique) :



- Acide éthylènediamine-tétracitique :

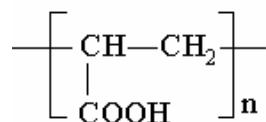


Ces produits manifestent une sensibilité moindre à l'hydrolyse et sont efficaces jusqu'à 80°C [8].

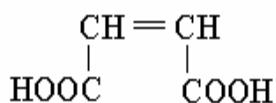
#### **II.4.2.3. Les polycarboxylates**

Ces composés sont des polymères organiques linéaire caractérisés par la présence de nombreux groupement carboxylates [34]. Ils sont obtenus principalement par :

- La polymérisation de l'acide acrylique ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) conduisant aux homopolymères dont la structure de base est:



- La copolymérisation de l'acide acrylique et de l'acide maleïque dont la structure est donnée ci-dessous:



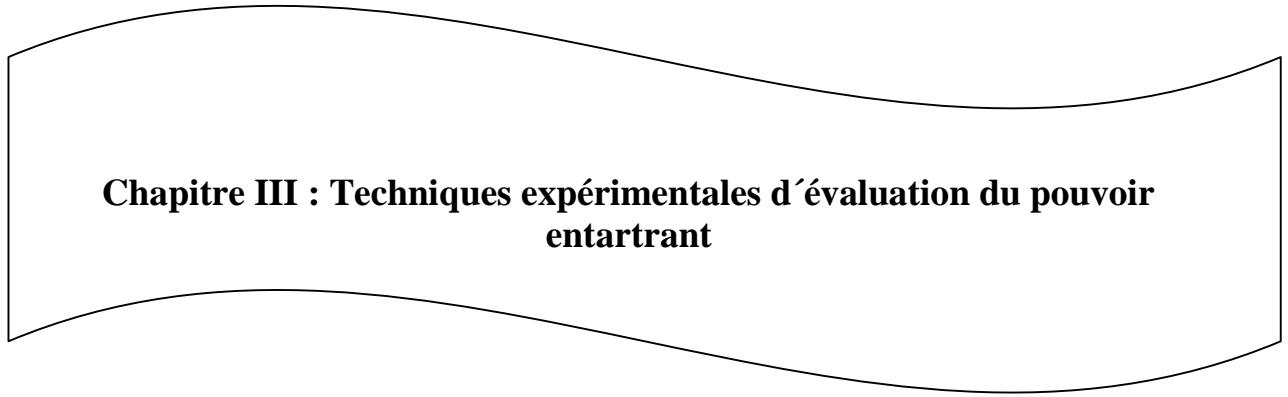
Conduisant aux polymères



Ces polyacides sont efficaces pour  $(n+m)$  supérieur ou égal à 20 soit une masse molaire supérieure à 2Kg. Ces produits sont pratiquement insensibles aux effets de la température [34].

## II.5. Influence des sels étrangers et des espèces ioniques sur le pouvoir entartrant

L'influence de certains sels étrangers ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{MgSO}_4$ ) et ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ ) sur le pouvoir entartrant d'une eau a fait l'objet de plusieurs études [35-37]. Ainsi, l'ajout de sels dans les solutions de travail, diminue la quantité totale précipitée et accroît son incrustation sur les parois en faveur de sa formation en solution. Le taux de précipitation du  $\text{CaCO}_3$  adhérant aux surfaces en acier inoxydable en présence des sels  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{MgSO}_4$  passe de 48 % en absence de sels (force ionique  $\text{FI} = 0,015$ ) à ~ 100 % pour des  $\text{FI}$  de 0,03 et 0,045. Cependant, en présence de  $\text{NaCl}$  et pour les mêmes forces ioniques, ce même taux atteint seulement 66 % [36]. Les ions magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) retardent la précipitation en allongeant le palier de germination et en diminuant la vitesse de précipitation. Ils changent les faciès de la calcite puis, à plus forte concentration et à des températures anormalement basse par rapport à son domaine d'apparition, favorisent la précipitation sous forme de la variété aragonite [38-40]. La présence des ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) en excès conduit à une diminution du temps de germination et à une forte augmentation de la vitesse de précipitation. Elle favorise la formation de la vaterite au dépend de la calcite [39, 41]. La présence des ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) diminue la vitesse d'entartrage et augmente le temps de germination [37, 38]. Sur le plan cristallographique, les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  semble moins actifs que les ions  $\text{Mg}^{2+}$  [37, 39]. Les ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) favorise la précipitation en diminuant le temps de germination et en augmentant la vitesse de précipitation [38].



**Chapitre III : Techniques expérimentales d'évaluation du pouvoir  
entarrant**

### III.1. Introduction

La formation de dépôt de tartre demande un temps assez long pour se manifester dans les conduites des installations domestiques, industrielles et agricoles. Les grandeurs thermodynamiques seules ne permettent pas de prévoir la vitesse de formation du tartre à partir d'une eau. La cinétique de précipitation joue un rôle essentiel sur le caractère incrustant d'une eau. Les méthodes accélérées pour l'étude du phénomène d'entartrage ont marqué un tournant décisif dans l'étude des paramètres influençant l'incrustation du carbonate de calcium. L'évaluation de l'efficacité des ces méthodes nécessite alors la recherche des méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant en un temps court (de l'ordre de quelques heures). Ainsi, plusieurs méthodes ont été décrites. On distingue les méthodes électrochimiques, chimiques et thermiques [5, 26, 42-45]. Cependant, la plupart de ces méthodes ne permettent pas d'étudier ce phénomène dans des conditions thermodynamiques réalistes d'entartrage. C'est notamment le cas des méthodes électrochimiques et par l'ajout du réactif NaOH dans le cas de la méthode de pH critique [46]. Au cours de cette étude, nous avons adopté la méthode du traçage des diagrammes Legrand-Poirier-Leroy, la méthode de dégazage contrôlé mise au point par nous même et la méthode LCGE qui est l'abréviation du "Laboratoire de Chimie et Génie Electrochimique" où elle a été mise au point.

### III.2. Traçage des diagrammes LEGRAND-POIRIER-LEROY

Depuis le début du siècle, de nombreux auteurs ont développé des méthodes de calcul de l'équilibre calco-carbonique des eaux naturelles qui reposent sur des déterminations graphiques. La plupart de ces méthodes ont un emploi limité car elles ont été établies pour décrire des cas particuliers [46-50]. Par la suite, Legrand et al. [4, 51, 52] ont développé une méthode de calcul basée sur les équilibres thermodynamiques mettant en jeu toutes les espèces calco-carboniques et intégrant l'influence de la force ionique due aux autres espèces majeures. La méthode a l'avantage d'être applicable à la plupart des types d'eaux douces et de prévoir les caractéristiques d'une eau après divers traitements de mise à l'équilibre.

#### III.2.1. Définitions

- Eléments fondamentaux : ce sont les éléments majeurs présents dans la phase liquide et qui entrent dans les équilibres carboniques et calco-carbonique : CO<sub>2</sub>libre, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>.

- Eléments caractéristiques : ce sont les éléments majeurs qui n'entrent pas directement dans les équilibres calco-carboniques. Cependant, ils influent sur eux car ils participent à la force ionique. Ce sont en général :  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ .

### III.2.2. Principe de la représentation graphique.

A une température donnée, des eaux ayant les mêmes éléments caractéristiques à la même concentration ne diffèrent que par les concentrations des six éléments fondamentaux. Les derniers sont liés par les relations décrites au paragraphe I.3.1.1. La représentation graphique de ces eaux se fait dans un espace à deux dimensions matérialisé par :

- En ordonnée, la concentration totale en espèces carboniques nommée :

$$[CO_2\text{total}] = [CO_2\text{libre}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

- En abscisse, la concentration en ion calcium  $[Ca^{2+}]$ .

Si on définit P et N par :

$$P = 2.[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] + \dots \text{ et } N = 2.[SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [NO_3^-] + \dots$$

Si on considère une eau ne contenant que des éléments caractéristiques, son point figuratif  $M_o$  est confondu sur le graphique avec l'origine des coordonnées (figure III.1).

Au point  $M_o$ , l'électroneutralité s'écrit :

$$P + [H^+] = N + [OH^-]$$

Si cette eau est acide, c'est à dire  $[H^+] > [OH^-]$ , donc  $(N-P) > 0$  et si on lui ajoute de la chaux, la relation de neutralité électrique s'écrit :

$$2.[Ca^{2+}] + P + [H^+] = N + [OH^-]$$

On peut alors atteindre la neutralité ( $[H^+] = [OH^-]$ ). L'eau est dans ce cas représentée par le point S d'abscisse  $\lambda$  tel que :

$$[Ca^{2+}] = \frac{N - P}{2} = \lambda$$

On peut montrer que la droite passant par S et de pente 2 a des propriétés singulières. Avec la verticale passant par S elle délimite trois régions (figure III.1).

#### Région I :

Elle est située à gauche de la demi droite SY parallèle à l'axe des ordonnées. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :

$$[CO_2]_{\text{total}} = [H_2CO_3] \text{ et } [H^+] \gg [OH^-]$$

Ces eaux ont un TA et un TAC nuls.

**Région II :**

Elle est située entre la demi-droite SX de pente 2 et la demi-droite SY. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :

$$[\text{CO}_2]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$$

Ces eaux ont un TA nul et un TAC non nul.

**Région III :**

Elle est située à droite de la demi-droite SX de pente 2. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :

$$[\text{CO}_2]_{\text{total}} = [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{et} \quad [\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$$

Ces eaux ont un TA et un TAC non nuls.

Si l'eau est basique, c'est à dire  $(N-P) < 0$ , quelle que soit la quantité de chaux introduite, on ne peut pas atteindre la neutralité. On considère encore un point d'abscisse :

$$\lambda = \frac{N - P}{2}$$

$\lambda$  est négative. La région I est alors manquante.

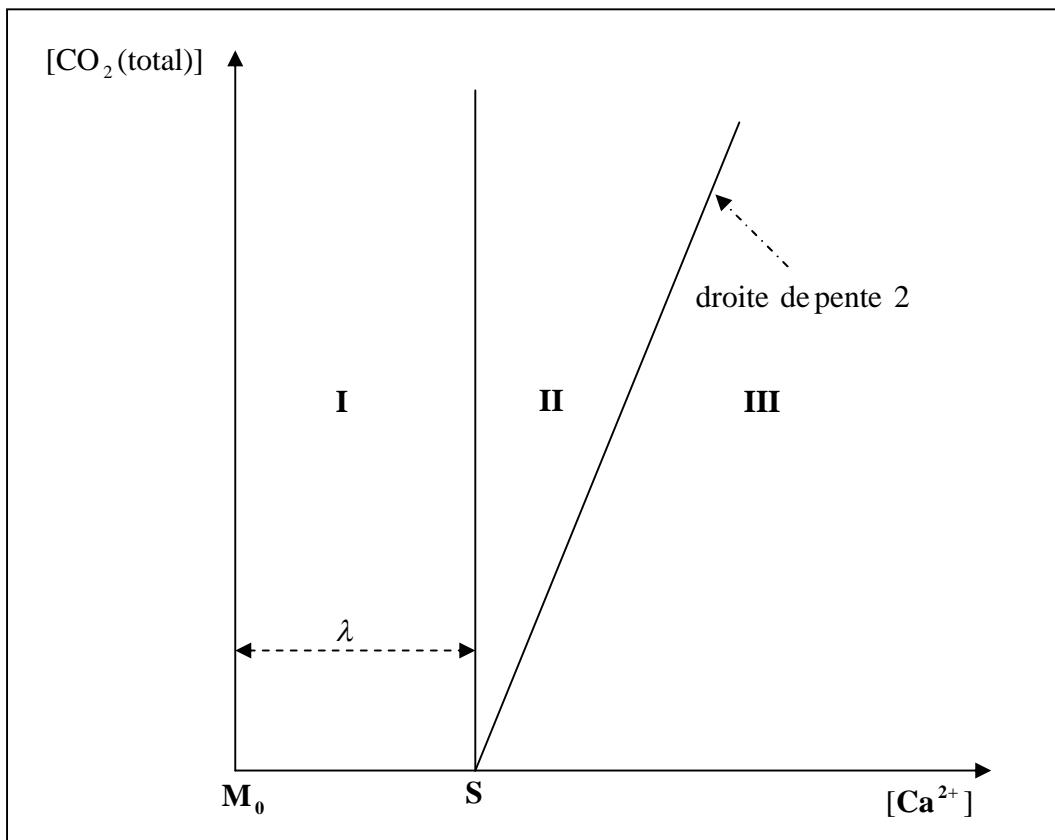


Figure III.1. Principe de la représentation de Legrand-Poirier-Leroy.

Pour les eaux en équilibre avec le carbonate de calcium, il existe entre les concentrations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  une relation supplémentaire :  $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_s$ . L'ensemble de ces eaux sont sur une courbe C dite d'équilibre calco-carbonique. Son allure est donnée sur la figure III.2.

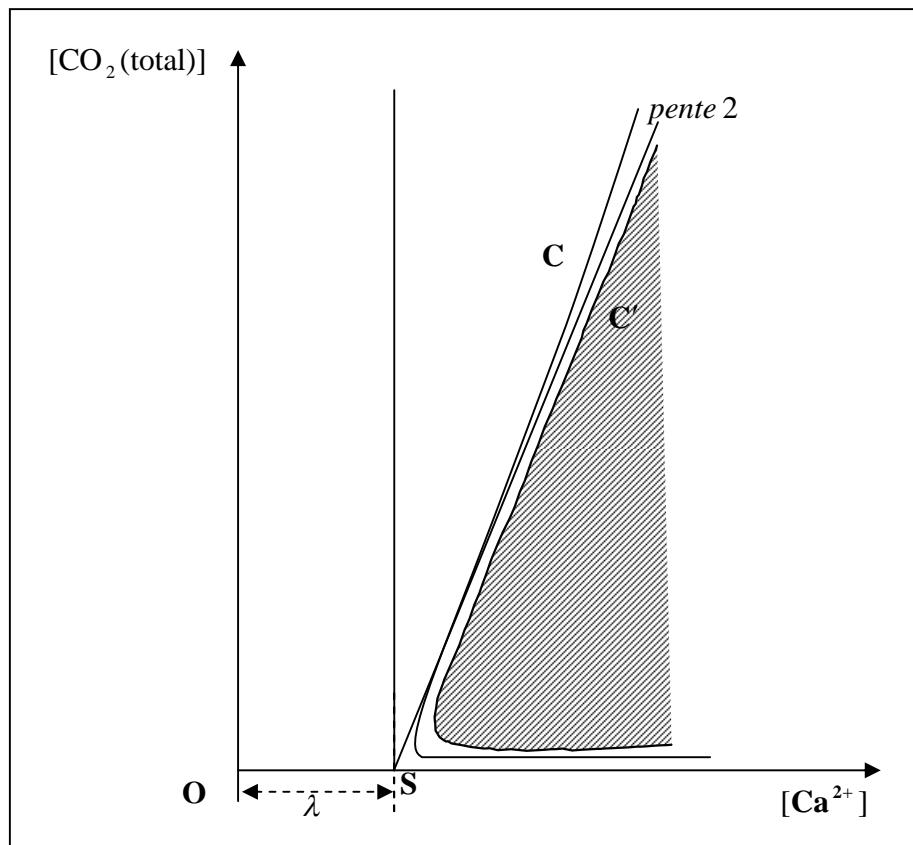


Figure III.2. Points représentatifs d'une eau en équilibre calco-carbonique dans le diagramme de Legrand-Poirier-Leroy.

Cette courbe comprend une branche ascendante et une branche descendante.

La courbe C sépare le plan en deux domaines :

- Celui des eaux "agressives" pour lesquelles  $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] < K_s$ , elles sont capables de dissoudre du carbonate de calcium,
- Celui des eaux calcifiantes pour lesquelles  $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > K_s$ , elles sont sursaturées en carbonate de calcium.

Quand une eau est très calcifiante (coefficients de sursaturation  $\beta > 40$ ), son point figuratif est situé à droite de la courbe C' (figure III.2). Il apparaît alors spontanément au sein

de l'eau des particules de carbonate de calcium solide. Les dépôts peuvent être incrustants en présence d'une surface solide.

Une élévation de température a pour effet d'éloigner vers la gauche la partie ascendante de la courbe C de la demi-droite de pente 2 passant par S, c'est à dire d'étendre le domaine des eaux calcifiantes. Il en résulte qu'une eau à l'équilibre devient calcifiante si elle est portée à une température plus élevée. Il y a avantage à ajuster le pH d'équilibre par addition de la chaux à une valeur aussi élevée que possible pour éviter que l'eau ne devienne trop entartrante lorsqu'elle est chauffée [53].

On montre aussi facilement que le point figuratif  $M_1$  d'une eau agressive dans laquelle on dissout du carbonate de calcium se déplace sur une droite de pente 1 jusqu'à atteindre éventuellement la courbe C lorsque l'équilibre est atteint. De même pour une eau sursaturée, le point figuratif  $M_2$  se déplace sur une droite de pente 1 lorsque du carbonate de calcium se dépose (figureIII. 3).

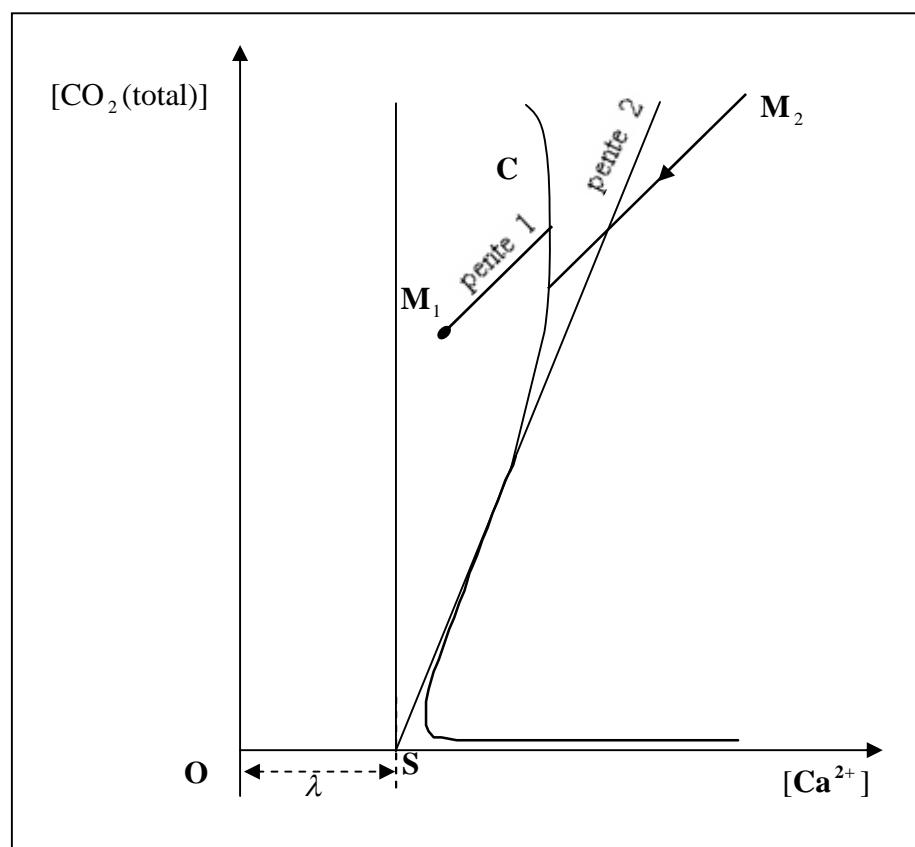


Figure III.3. Déplacement du point figuratif d'une eau agressive dissolvant du carbonate de calcium ou d'une eau calcifiante déposant du carbonate de calcium dans la représentation de Legrand-Poirier-Leroy.

### III.3. Méthode LCGE

#### III.3.1. Principe

Cette méthode a été mis au point par Roques et ses collaborateurs [54-56] au Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement (LCGE). Elle a fait l'objet de quelques années de divers compléments portant sur l'adjonction de techniques analytiques récentes. La précipitation du carbonate de calcium est provoquée par un dégazage (déplacement de l'équilibre calco-carbonique dans le sens de formation du carbonate de calcium) de l'eau à étudier par un gaz de travail, le plus souvent l'air atmosphérique. Le relevé des valeurs de pH et de la concentration en calcium au cours du temps permet, par la suite, de faire une description complète de la cinétique de précipitation.

#### III.3.2. Montage expérimental

La configuration générale du montage utilisé est représenté en figure III.4.

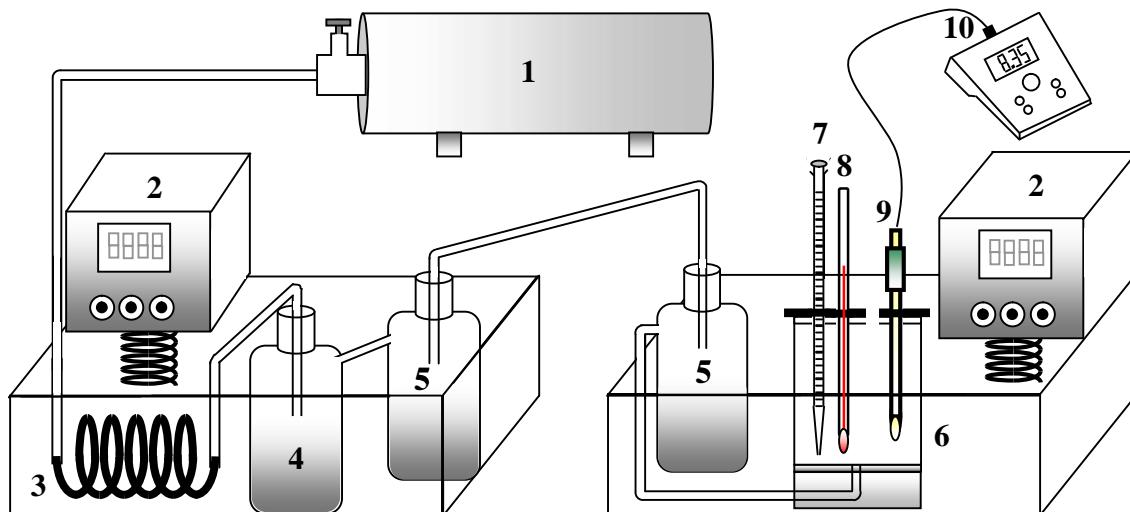


Figure III.4. Schema du montage de la technique LCGE

1 : Air comprimé; 2 : Thermostat; 3 : Serpentin en cuivre ; 4 : Humidificateur; 5 : dévésiculeur; 6 : Cellule de travail; 7 : Prise d'échantillon pour dosage du TCa et/ou TAC ; 8 : Sonde de température; 9 : Electrode de pH mètre ; 10 : pH mètre ;

La cellule de travail est un cylindre de 145 mm de hauteur. 100 mm de diamètre et d'une capacité de 500 cm<sup>3</sup>, réalisée dans la masse du matériaux choisi pour essais, le PVC (verre). La dispersion du gaz est assurée par le biais d'un "diffuseur" qui est une plaque de 50 mm

de diamètre, percée de 16 trous sur son pourtour, de 0.7 mm de diamètre. Cette plaque est placée forcée dans le fond de la cellule relativement épais (30 mm). L'admission du gaz se fait par un orifice fileté de 13 mm de diamètre sur lequel est vissé un raccord Serto pour garantir une parfaite étanchéité (figure III.5).

Avant son entrée dans la cellule, le gaz passe dans un serpentin en cuivre, dans un humidificateur puis dans deux dévésiculeurs de façon à n'admettre dans la cellule qu'un gaz exactement saturé de vapeur d'eau à la température de travail. Le serpentin de cuivre et l'humidificateur sont immergés dans un bain à une température de 40 °C. Les dévésiculeurs et la cellule sont dans un second bain à une température de 30°C, température de travail. On vise de cette façon, à éviter toute variation de température et de concentration en phase liquide par évaporation ou dilution par des vésicules entraînées de l'humidificateur.

Le couvercle comporte 4 trous afin de pouvoir supporter l'électrode de pH méttrie, le porte plot et de permettre des prélevement de la solution pour dosage de TH et de TAC.

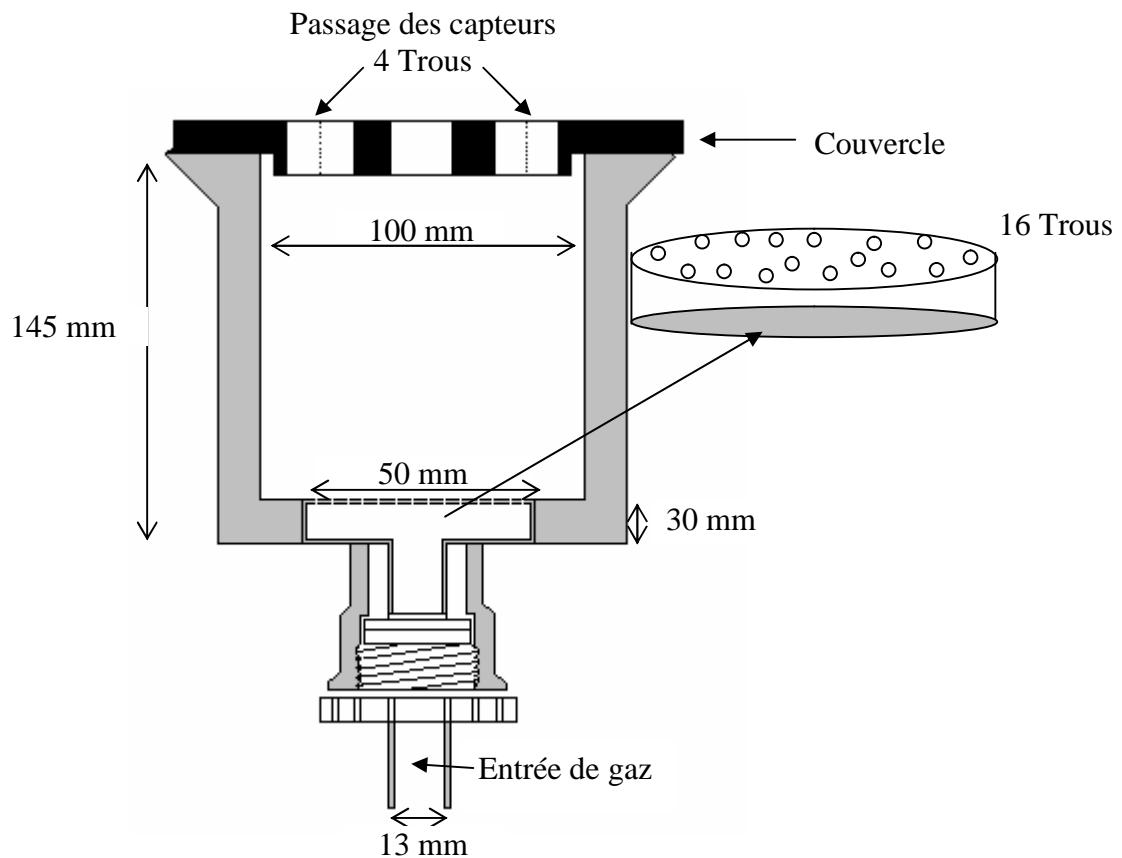


Figure III.5. Schéma de la cellule de travail de la technique LCGE

### III.3.3. Déroulement d'un essai

Il est indispensable de garder en permanence à l'esprit que ce montage comporte de nombreux éléments pour lesquels il faut assurer un grand degré de propreté. En effet, il faut à tout prix éviter la contamination du montage par des agents tensioactifs que l'on rencontre couramment sur les paillasses de laboratoire. Certains de ces composés peuvent s'adsorber sur les cristaux en croissance et bloquer ce processus. De plus la poussière est aussi un élément à proscrire, dans la mesure du possible, lors d'essai de cristallisation.

Pour ces deux raisons, la cellule et ses accessoires, doivent être parfaitement nettoyés :

- Au mélange sulfochromique concentré pour éliminer la matière organique.
- Par une solution de HCl à environ 0,1 mol/l pour enlever toute trace de CaCO<sub>3</sub>.

La cellule ayant un faible coefficient de transfert thermique est placée une heure avant le début de la manipulation dans son bain thermostaté à 30 °C.

Comme nous l'avons déjà signalé, le relevé des valeurs au cours du temps (t) de pH et de la concentration en calcium (TCa) ou TAC nous permet, par la suite, de faire une description complète de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium. Cette description est possible grâce aux calculs effectués à partir des données expérimentales (t, pH, TCa, TAC), en tenant compte de la variation de la force ionique du milieu au cours de la précipitation.

On peut alors tracer à partir de ces données, les courbes de variation temporelles suivantes:

- ✓ pH = f(t),
- ✓ TCa = f(t),
- ✓ TAC = f(t),
- ✓ PCO<sub>2</sub> = f(t),
- ✓ β = f(PCO<sub>2</sub>), (β : coefficient de sursaturation)

Le chemin de sursaturation dans le plan (log(PCO<sub>2</sub>), TCa).

A partir de la courbe TCa = f(t), nous relevons le temps de germination expérimental Tg. Par la suite, la modélisation cinétique de cette même courbe nous fournit les valeurs des différentes constantes cinétiques et les coefficients de corrélation associés.

Ainsi pour chacun des essais est constitué un ensemble de résultats qui comporte :

- Une page de garde rappelant les conditions de l'essai, les valeurs théoriques calculées, ainsi que les constantes cinétiques et les coefficients de corrélation,

- Un tableau contenant les données expérimentales et les valeurs calculées à partir de ces dernières,
  - Les courbes de variation en fonction du temps de TCa, de pH, de TAC , de degré de sursaturation  $\beta$ , de PCO<sub>2</sub> libre ainsi que le chemin de saturation et les courbes TCa=f(t) modélisées.

Le déroulement de la manipulation peut être, par exemple, représenté dans le plan d'équilibre ( $\text{Log}(\text{PCO}_2)$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$ ) (figure III.6). Sur ce graphe, la concentration en calcium est exprimée en titre hydrotimétrique (degré français) et notée  $\text{TCa}$ . La courbe d'équilibre par rapport à la calcite partage le plan en deux zones :

- Domaine de sursaturation au dessous,
  - Domaine de sous saturation au dessus

Le point représentatif du système initial est  $P_0$ , situé dans la zone de sous saturation et de coordonnées (titre calcique initial  $T\text{Ca}_0$ , pression de  $\text{CO}_2$  initiale  $P_1$ ). Le gaz de travail de  $\text{PCO}_2=P_2$  est choisi de telle façon qu'après dégazage et remise en équilibre de la solution vis à vis de ce gaz, le point figuratif du système soit représenté par le point cible  $P_c$  (situé dans la zone de sursaturation). Au moment choisi comme origine des temps, on lance le dégazage de la solution par le gaz de travail et on commence l'enregistrement des différentes variables.

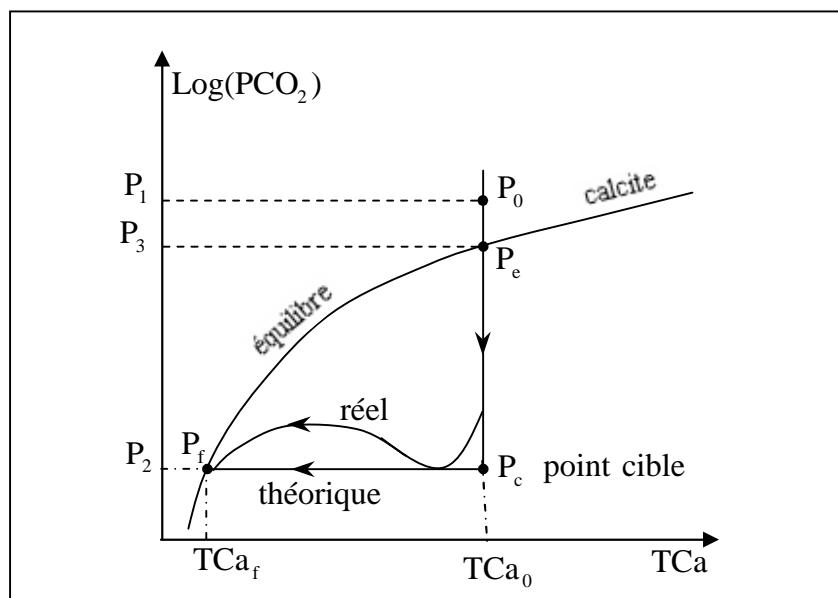


Figure III.6. Chemin de point figuratif de la solution au cours d'un essai.

### III.3.4. Courbes types de réponses du dispositif

L'évolution temporelle type des principaux paramètres au cours d'un essai dans le cas d'un découplage total entre la cinétique de dégazage et la cinétique de germination-précipitation est reportée sur la figure III.7.

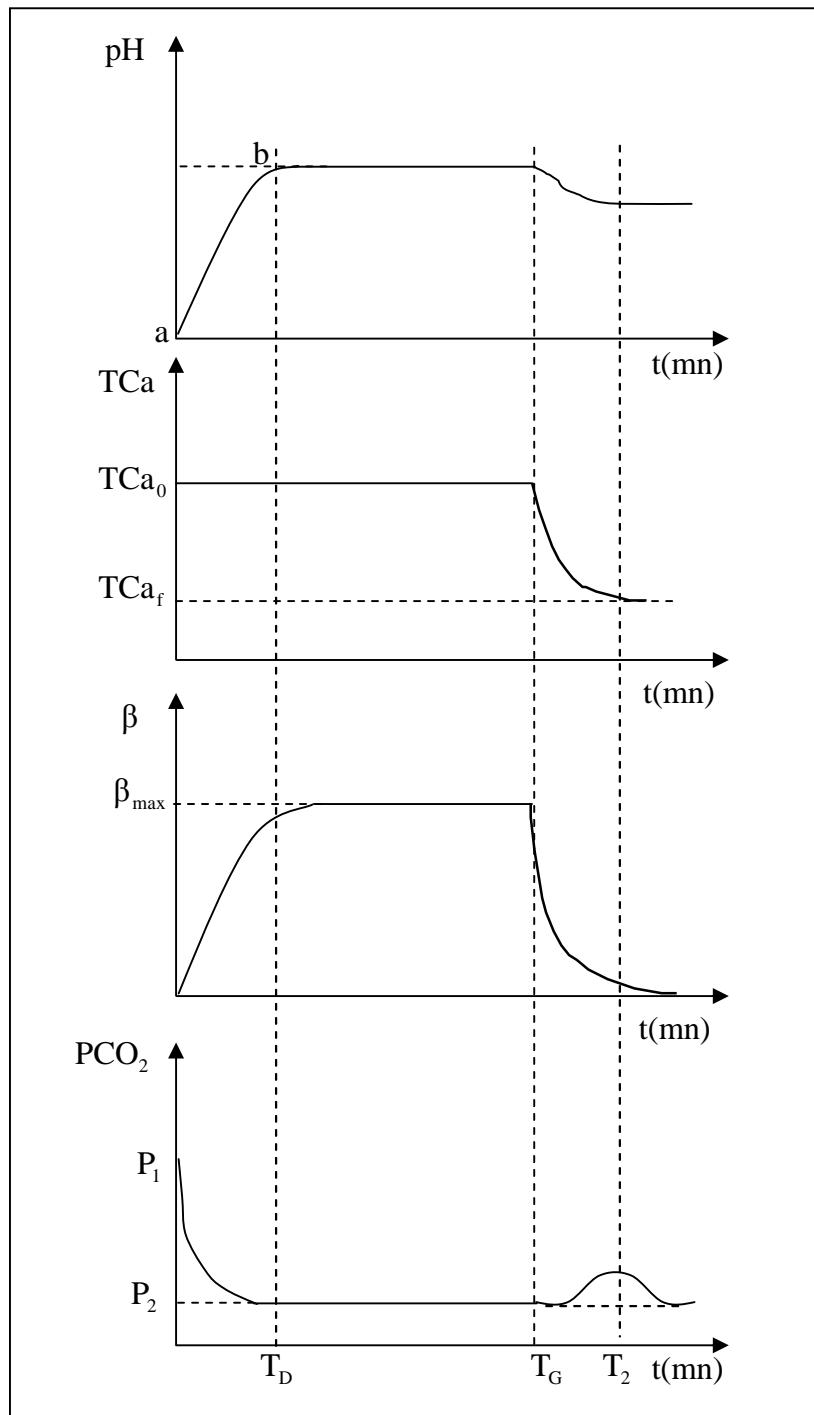
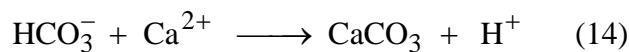


Figure III.7. Evolution temporelle type des principaux paramètres au cours d'un essai. Cas d'un découplage total entre la cinétique de dégazage et la cinétique de précipitation-germination.

Cette évolution de pH est observée quand le temps de germination est suffisamment grand devant le temps de dégazage pour que l'on atteigne le point cible. Dans ces conditions, le dégazage est complet avant que la germination n'intervienne, il est très rapide au début (de l'ordre de 1 unité pH/mn), ce dégazage est pratiquement terminé au temps  $T_d$  qui représente donc la réponse cumulée des deux premières étapes. Aucune évolution de  $T_{Ca}$  n'est perceptible avant le temps  $T_g$  défini comme le temps de germination pratique. Cette période correspond au palier de germination. Cet état de métastabilité cesse brusquement au temps  $T_g$  et se manifeste tout d'abord sur le pH qui accuse une chute brusque que l'on peut mettre en relation avec la libération de protons au moment où la précipitation débute. Cette observation est un premier argument en faveur d'un mécanisme de formation de  $CaCO_3$  à partir de  $HCO_3^-$  et de  $Ca^{2+}$  en solution selon :



Cette baisse de pH se poursuit jusqu'au temps  $T_2$  au delà duquel il se remet à monter lentement. Corrélativement, la  $PCO_2$  d'équilibre déduite à partir du couple de valeurs ( $T_{Ca}$ , pH) et de l'évaluation de la force ionique, baisse régulièrement pendant la période de dégazage, se stabilise au niveau du palier de germination avant d'entamer une remontée nette après le déclenchement de la précipitation suivie d'un maximum et d'une évolution plus lente vers  $P_2$ . Cette évolution de la  $PCO_2$  au delà de  $T_g$  peut s'expliquer de la façon suivante : au pH atteint avant la germination, l'ion  $HCO_3^-$  est très prédominant devant  $CO_3^{2-}$ . On peut considérer que pratiquement l'ion compensateur de  $Ca^{2+}$  est presque exclusivement  $HCO_3^-$ . Il y a donc en solution deux ions de  $HCO_3^-$  pour un ion de  $Ca^{2+}$  soit deux atomes de C pour un atome de  $Ca^{2+}$ . Quand la germination se produit, le solide qui apparaît est  $CaCO_3$  dans lequel il n'y a plus qu'un atome de C par  $Ca^{2+}$ , il est donc nécessaire que le système perde un atome de C par atome de  $Ca^{2+}$  précipité. Ce qui se produit alors du fait de la libération de  $H^+$  par la réaction (14) est :



La  $PCO_2$  augmente jusqu'au point  $T_2$  au delà duquel la vitesse de précipitation selon (14) est ralentie suffisamment pour que la vitesse de dégazage devienne supérieure à la vitesse de libération de  $CO_2$  selon (15). Après être passée par un maximum, la  $PCO_2$  décroît alors vers une valeur asymptotique qui correspond à  $P_2$ . Il n'est pas toujours possible de réaliser le découplage parfait de ces ensembles cinétiques et lorsque le point cible est situé loin de la

courbe d'équilibre, il arrive qu'on observe un deuxième cas de figure schématisé ci-dessous (figure III.8).

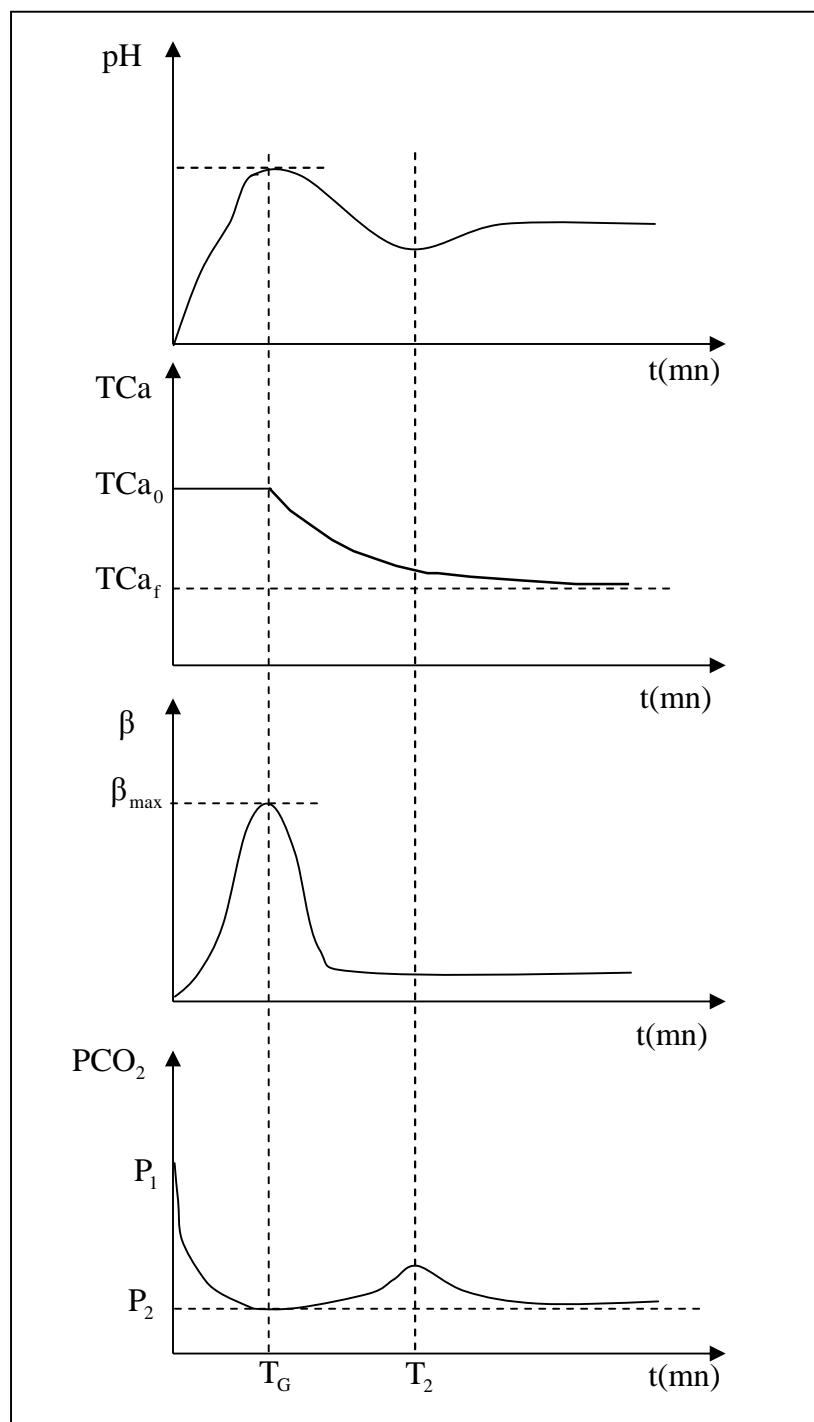


Figure III.8. Evolution temporelle type des principaux paramètres au cours d'un essai dans le cas où le découplage entre la cinétique de dégazage et la cinétique de précipitation-germination n'est pas totale.

Dans ce cas, la germination se produit avant que le dégazage ne soit total. On observe alors que le  $\beta_{max}$  atteint au moment de la germination, et pour des conditions de travail équivalentes, est inférieur à celui que l'on observe quand le point cible est effectivement atteint. Ceci nous amène à penser que  $\beta_{max}$  atteint au moment de l'amorçage de la précipitation n'est pas la cause de cette précipitation (valeur limite que certains auteurs fixent à 40 et au delà de laquelle la précipitation se ferait obligatoirement). La baisse brusque du pH qui coïncide avec la germination comme précédemment, intervient ici avant la fin du dégazage-réaction. Entre  $T_g$  et  $T_2$  qui correspond à la période de grande vitesse de précipitation initiale, la vitesse de libération de  $H^+$  selon (3) l'emporte sur la vitesse de réaction de ces  $H^+$  selon (4) et sur la vitesse du  $CO_2$  formé et par conséquent le pH baisse. Au delà de  $T_2$  la vitesse de précipitation diminuant, la tendance s'inverse et après un minimum le pH se remet à croître.

### III.3.5. Choix des conditions de travail

Dans le tableau III.1 sont reportées les conditions opératoires de nos essais expérimentaux.

Tableau III.1. Conditions de travail.

Paramètres	Valeurs ou nature
Température	30 °C
$PCO_2$	$3.10^{-4}$ atm
Gaz de travail	Air
Débit gazeux	8 l/min
Volume de la solution	500 cm <sup>3</sup>

#### - Optimisation du débit gazeux.

Des études antérieures sur l'influence du débit gazeux sur l'homogénéisation de la solution et sur la vitesse de dégazage, vitesse déterminée à partir de la variation du pH, ont montré que, du point de vue de l'homogénéisation du milieu, des débits allant de 5 à 10 l/min donnent le même résultat; il faut dépasser un débit de 12 l/min pour gagner un petit peu sur l'homogénéisation. Du point de vue de la vitesse de dégazage, avec des débits supérieurs à 8 l/min, on gagne très peu et les temps de germination à 8 et à 16 l/min sont identiques. C'est donc cette valeur limite de 8 l/min que nous avons retenue [10,55].

- Le choix du volume de la solution.

Il faut disposer d'un volume de solution suffisamment important pour pouvoir faire plusieurs prélèvements pour la mesure de TCa. Nous avons fixé ce volume à 500 cm<sup>3</sup>, ce qui représente une hauteur de solution d'environ 50 mm dans la cellule.

### III.3.6. Méthodologie d'exploitation des résultats

Plusieurs étapes ont été distinguées dans l'évolution du système calco-carbonique conduisant à la formation du carbonate de calcium (voir chapitre I). La croissance cristalline intervient en fin de processus, au niveau des échanges de matière à l'interface liquide/solide, après l'étape de germination. Les ions constitutifs du cristal franchissent successivement deux zones concentriques au cristal :

- La couche limite hydraulique constituée d'une zone dans laquelle les molécules du liquide situées près du solide sont liées à ce dernier, ce qui ne leurs permet que des déplacements limités par rapport à la surface de ce solide.
- La couche d'adsorption existant à l'intérieur de la couche limite et à proximité immédiate des faces cristallines en cours de croissance. Les transformations qui se produisent dans cette couche sont regroupées sous l'appellation générique de "réactions de surface".

L'évolution de la vitesse de transport par diffusion à la traversée de la couche limite relève de la loi de Fick avec un potentiel d'échange (C-Ci) soit :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{S}{V} K_D (C - C_i). \quad (1)$$

avec :

S : surface développée des cristaux en cours de croissance.

V : volume de la solution.

K<sub>D</sub> : coefficient de transport diffusionnel.

Ci : concentration relative au gradient de concentration assurant le transport diffusionnel au sein de la solution.

C : concentration au sein de la solution de l'ion migrant considéré.

Pour la phase de "réaction de surface", une équation de vitesse d'ordre n a été admise [56]. La valeur de n est déduite à partir des résultats expérimentaux par rapport à l'ion limitant du processus diffusionnel. Soit :

$$-\frac{dC}{dt} = K_R (C_i - C_{eq})^n \quad (2)$$

avec :

$K_R$  : constante de vitesse.

$C_{eq}$  : concentration à l'équilibre thermodynamique.

$n$  : pseudo-ordre de réaction.

Les deux équations de vitesse (1) et (2) sont généralisées sous la forme d'un modèle plus général exprimé par rapport au potentiel d'échange global :

$$-\frac{dC}{dt} = K_T(C - C_{eq})^n \quad (3)$$

C'est un modèle empirique à 2 paramètres, la constante de vitesse globale  $K_T$  et le pseudo-ordre  $n$  qui peuvent être obtenus par identification à partir des résultats expérimentaux [56].

Puisque le protocole expérimental ne nous donnait pas directement accès à la vitesse de précipitation, nous utilisons l'expression intégrée de (3) qui conduit immédiatement à :

$$\ln \frac{[Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_{eq}}{[Ca^{2+}]_0 - [Ca^{2+}]_{eq}} = K_T \cdot t \quad \text{avec } n = 1$$

En exprimant les concentrations en  $Ca^{2+}$  en degré hydrotimétrique français, on aura :

$$\ln \frac{TCA - TCA_{eq}}{TCA_0 - TCA_{eq}} = K_T \cdot t \quad (\text{Modèle diffusionnel}) \text{ 1er ordre}$$

et

$$\frac{1}{(1-n)} [( [Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_{eq})^{1-n} - ( [Ca^{2+}]_0 - [Ca^{2+}]_{eq})^{1-n}] = K_T \cdot t \quad \text{avec } n \neq 1.$$

et plus particulièrement lorsque  $n = 2$  et en exprimant toujours les concentrations en  $Ca^{2+}$  en degré hydrotimétrique français à :

$$\frac{1}{TCA - TCA_{eq}} - \frac{1}{TCA_0 - TCA_{eq}} = K_T \cdot t \quad (\text{Modèle de Reddy}) \text{ 2ème ordre}$$

Ces équations vont servir par la suite à l'exploitation des résultats au moyen d'un programme de calcul. Ce programme permet de faire l'exploitation systématique des résultats expérimentaux vis à vis du modèle de Reddy et vis à vis du modèle diffusionnel par rapport à

la calcite et par rapport à l'aragonite. La droite de corrélation est mise en place dans chaque cas par un programme de régression linéaire qui donne la constante de vitesse et le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) permettant de comparer les quatre ajustements réalisés.

### **III.4. Méthode de dégazage contrôlé (MDC)**

#### **III.4.1. Principe**

La méthode de dégazage contrôlé (MDC), mise au point dans notre laboratoire [43], consiste à provoquer la précipitation du carbonate de calcium par un dégazage (déplacement de l'équilibre calco-carbonique dans le sens de formation du carbonate de calcium) de la solution à étudier, suite à une agitation régulière. Le suivi des valeurs de pH et du titre hydrotimétrique calcique, au cours du temps permet de faire une description de la cinétique de précipitation.

#### **III.4.2. Montage expérimental**

Cette technique a l'avantage de mettre en jeu des matériels classiques (figure III.9). La solution à traiter est mise dans un bêcher en verre (100 mm de hauteur, 60 mm de diamètre). Ce dernier est placé dans un bain thermostaté. Le dégazage de la solution à étudier est assuré par un agitateur réglable. Le suivi du pH est effectué à l'aide d'un pH-mètre de précision 0,03 unité pH. L'électrode est maintenue à la température de travail entre deux manipulations. Elle est standardisée dans des solutions tampon elles-mêmes maintenues à la température de travail.

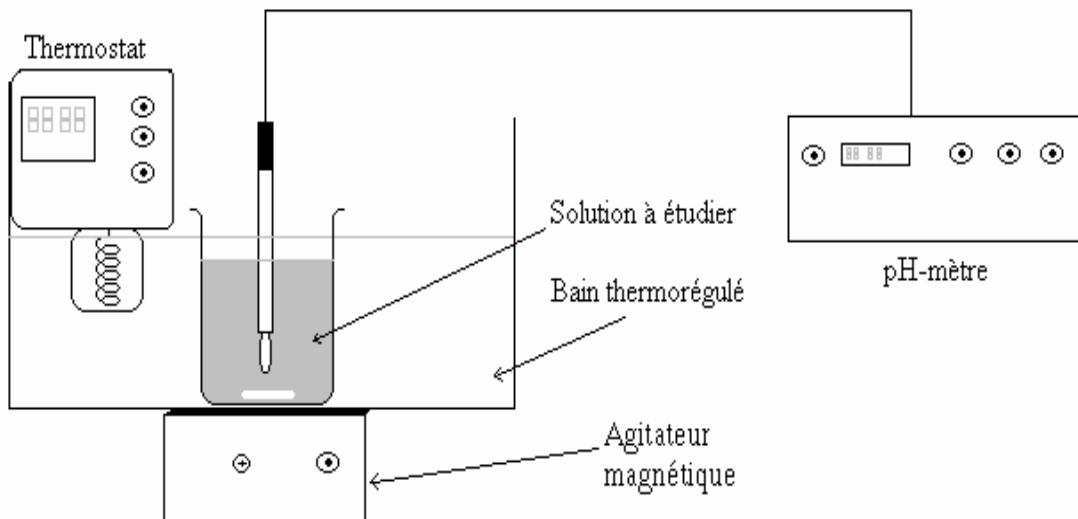


Figure III.9. Schéma de montage expérimental de la technique de dégazage contrôlé

### III.4.3. Courbes types de réponses du dispositif

Une courbe de la "MDC" type est représentée sur la figure III.10. Elle traduit l'évolution du pH de la solution étudiée en fonction du temps d'agitation. Cet essai est effectué à partir d'une eau calco-carbonique pure de  $T_{Ca} = 60^{\circ}F$ . Une eau calco-carbonique pure est une solution d'ions calcium et d'ions hydrogénocarbonate formés par la dissolution, dans l'eau désionisée, de carbonate de calcium, au moyen de dioxyde de carbone selon la réaction :



La dissolution de carbonate de calcium par barbotage de dioxyde de carbone devient totale au bout d'un temps de l'ordre de dix heures. Cette solution ne contient que des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et des anions  $\text{HCO}_3^-$  à l'exclusion de tout autre cation ou anion sauf les anions carbonates pouvant se former par la légère dismutation des anions hydrogénocarbonate selon la réaction :

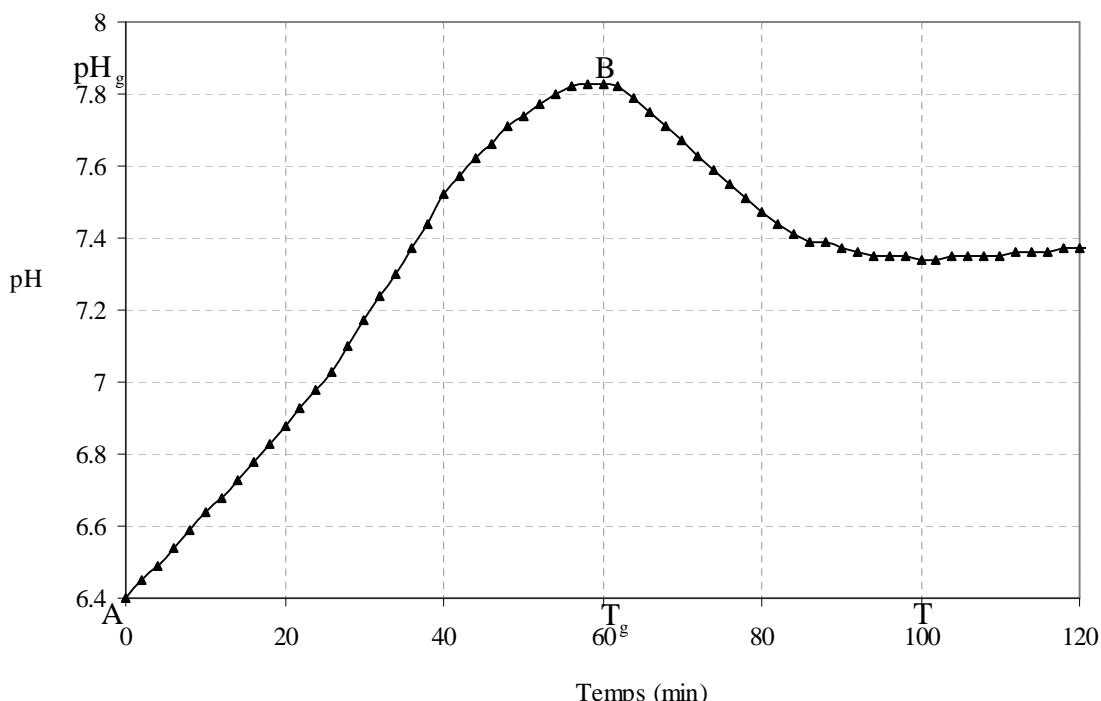
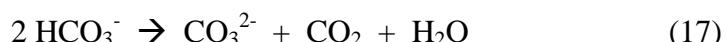


Figure III.10. Evolution du pH d'une solution calco-carbonique pure à  $60^{\circ}F$  au cours d'un essai.

$T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $V_{\text{eau}} = 150 \text{ ml}$  et  $V_{\text{agitation}} = 1000 \text{ tr/min}$

On constate que dès le début de l'agitation, la valeur du pH augmente pour atteindre un maximum après 60 minutes (portion AB de la courbe). Au cours de cette hausse du pH, le suivi de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  par complexométrie a été effectué et ne montre aucune évolution. On peut supposer que dans cette première phase, on a un dégagement du  $\text{CO}_2$  dissout selon l'équation (18) :



Ceci expliquerait l'augmentation du pH de la solution.

Cet état de métastabilité cesse brusquement au temps  $T_g$  que nous définirons comme le temps de germination pratique et se manifeste sur le pH qui accuse une chute que l'on peut mettre en relation avec la libération de protons au moment où la précipitation du carbonate de calcium débute selon la réaction suivante :



Ce mécanisme de formation de  $\text{CaCO}_3$  à partir de  $\text{HCO}_3^-$  et de  $\text{Ca}^{2+}$  a été avancé par H.ROQUES et al [55]. Cette baisse du pH se poursuit jusqu'au temps  $T$  au-delà duquel il se remet à monter lentement. Au temps  $T$  la vitesse de précipitation selon (19) a ralenti suffisamment et la vitesse de dégazage devient supérieure à la vitesse de libération des protons  $\text{H}^+$ . Au temps  $T_g$ , nous définissons le  $\text{pH}_g$  comme le pH de germination pratique.

### III.5. Autres méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant.

La méthode du pH critique consiste à accroître le taux de sursaturation de l'eau à étudier par un apport d'ions hydroxydes par addition d'une base forte [57,58]. La précipitation du carbonate de calcium est alors suivie par le relevé des valeurs de pH en fonction du volume ajouté de la solution de la base forte. Cette précipitation est obtenue dans les conditions de germination homogène.

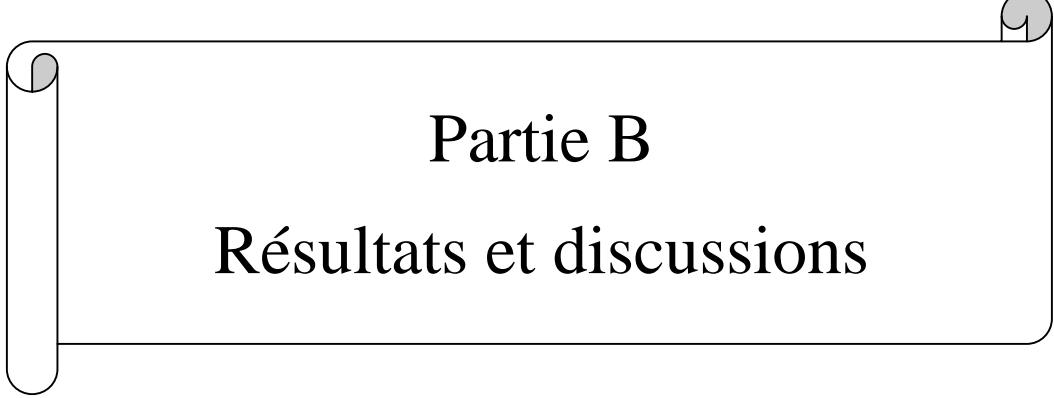
Pour la méthode de chronoélectrogravimétrie, on accède à la mesure de variation de masse de carbonate de calcium déposée à la surface de l'électrode à l'aide de la microbalance à quartz. Cette dernière technique est l'une des applications de l'effet piézoélectrique dont une étude théorique a été présentée pour la première fois en 1910 par VOIGT [59]. La dernière technique a été développée en milieu électrolytique par Nomura [60,61]. Elle permet d'atteindre une sensibilité de  $10^{-9}$  gramme lors de l'adsorption ou du dépôt d'espèces réactives sur une surface en contact avec un électrolyte. Elle a ensuite été adaptée à l'entartrage accéléré par A. Khalil [62] qui a pu ainsi mesurer la masse des dépôts de carbonate de calcium.

Ferreux et ses collaborateurs [63] ont développé une méthode faisant appel à une concentration de l'eau à l'aide d'un rotavapeur suivie d'une précipitation du carbonate de calcium.

On peut citer également la méthode d'impédancemétrie qui permet d'évaluer le caractère adhérent et la compacité d'un dépôt de tartre sur une électrode métallique [31,33,64] et la méthode de microscopie électronique à balayage qui permet la caractérisation morphologique du dépôt de carbonate de calcium [65].

### **III.6. Conclusion**

Les progrès accomplis en matière d'études des phénomènes d'entartrage depuis une vingtaine d'années ont marqués un tournant décisif dans l'étude des paramètres influençant l'incrustation du carbonate de calcium. Par ailleurs, ces techniques permettaient d'obtenir des résultats très rapides, en quelques dizaines de minutes. Cependant, ces méthodes présentent quelques inconvénients, certaines ne s'appliquent qu'à des matériaux conducteurs ou rendus conducteurs, d'autres liés au fait que l'interface métal/eau est portée à un pH extrêmement élevé lors de l'essai. De ce fait, on ne se trouve plus dans des conditions thermodynamiques réalistes d'entartrage. Les méthodes expérimentales MDC et LCGE proposées dans cette étude intègre ces différents impératifs, de manière à être à la fois des méthodes accélérées et des techniques réalistes vis-à-vis des conditions thermodynamiques et cinétiques que l'on rencontre dans les entartrages réels.



## Partie B

### Résultats et discussions

**Chapitre I : Généralités et caractérisation des eaux exploitées dans la  
région agricole de Chtouka**

## I.1. Généralités

L'unité Souss Massa se situe au centre géographique du Maroc et couvre une superficie de l'ordre de 23.950 km<sup>2</sup>, renfermant deux principales unités hydrogéologiques : la nappe du Souss et la nappe des Chtouka.

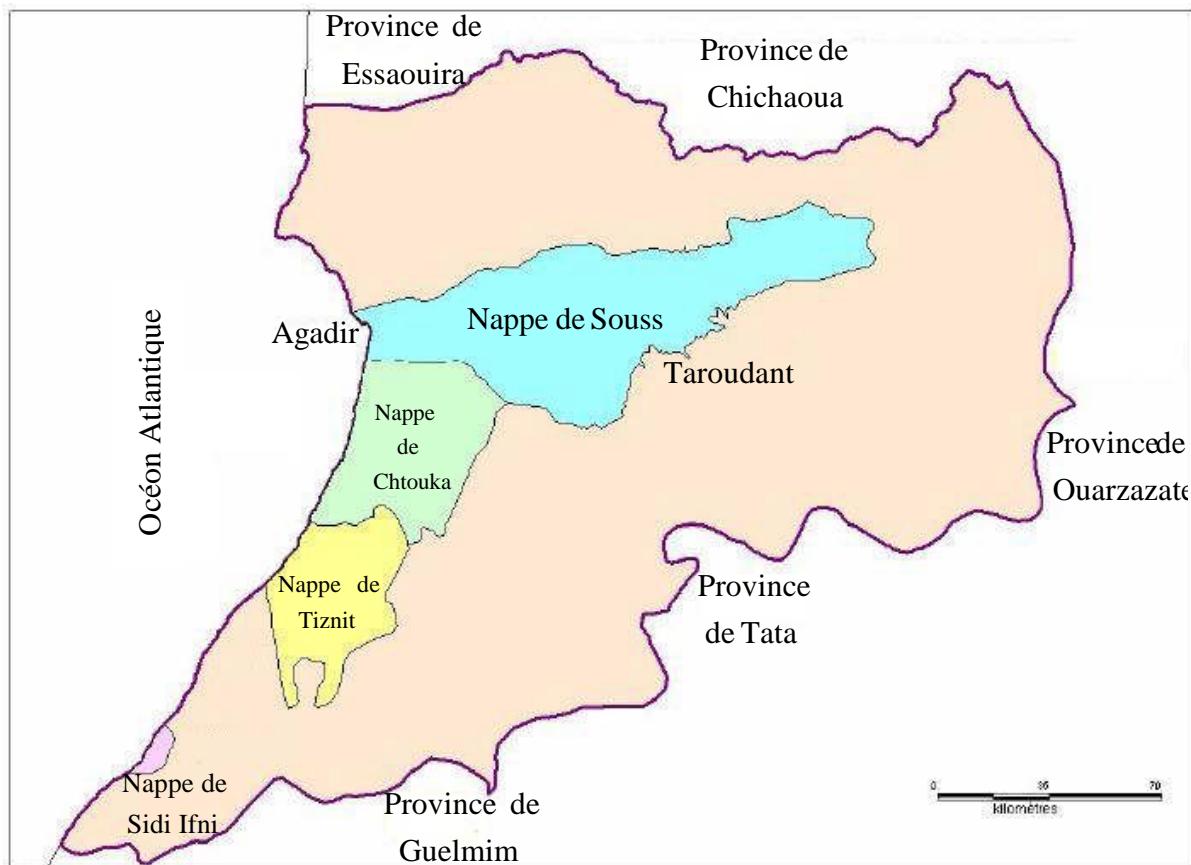


Figure I.1. Carte des nappes du bassin du Souss Massa

### Nappe de Souss

Le bassin hydrogéologique de la nappe du Souss s'étend sur une superficie de 4150 km<sup>2</sup>. Il est limité au Nord par le Haut Atlas, au Sud par l'Anti-Atlas et débouche à l'Ouest sur l'océan Atlantique. Constituée par les formations de remplissage de la vallée dont l'âge va de l'éocène au quaternaire, elle constitue le réservoir phréatique le plus important du pays et joue un rôle primordial dans le développement économique et social de la région du Souss. L'épaisseur de l'aquifère varie entre 150 m environ entre Taroudant et Arazane et 500 m à l'aval d'Ouled Taïma.

La profondeur de l'eau par rapport au sol croît au fur et à mesure que l'on s'éloigne du cours de l'oued Souss. Elle est comprise entre 10 et 30 m près du cours de l'oued, décroît à 25 et 35 m à l'aval d'Oulad Bourbiâa et dépasse 70 m à Loulija et Sebt El Guerdane.

### ✓ La baisse piézométrique

La baisse continue que connaît la piézométrie de cette nappe, en raison de la surexploitation par puits et forages et la succession des années de sécheresse depuis 1970, s'est traduite par l'assèchement progressif des résurgences des sources et des khettaras. Actuellement, la contribution de la nappe dans le débit de base de l'oued Souss est négligeable.

### ✓ Le bilan da la nappe du Souss

Le bilan de la nappe de Souss se présente comme suit :

- Moyenne annuelle de la recharge globale de la nappe de Souss : 414 Mm<sup>3</sup>
- Volume prélevé annuellement : 650 Mm<sup>3</sup>
- Déficit moyen annuel : 260 Mm<sup>3</sup>

Ce bilan appelle les commentaires suivants : La surexploitation de la nappe de Souss s'est traduite par un déstockage des réserves variant de 100 Mm<sup>3</sup> à 370 Mm<sup>3</sup> selon l'hydraulique de l'année ; globalement la nappe de Souss a enregistré entre 1968-1986 un déficit moyen annuel de 155 Mm<sup>3</sup> et entre 1986-1994 un déficit moyen annuel de 260 Mm<sup>3</sup>.

### Nappe de Chtouka

La plaine de Chtouka, qui s'étend sur une superficie de plus de 1250 km<sup>2</sup>, constitue une extension de la plaine du Souss vers le Sud-Ouest. Elle est limitée au Nord par la route d'Agadir-Biougra, à l'Est par les affleurements des formations primaires de l'Anti-Atlas, au Sud par l'Oued Massa et à l'Ouest par l'Océan Atlantique.

L'aquifère principal de cette nappe est constituée par des grés dunaires à faciès sableux et des niveaux de calcaires du quaternaire. Dans la région de Biougra, l'épaisseur de la nappe varie de 50 m à 300 m. La nappe est peu profonde le long de l'oued Massa.

### ✓ La baisse piézométrique

L'analyse de l'évolution piézométrique de la nappe de Chtouka permet de diviser la nappe en deux zones :

- Zone Nord : caractérisée par une baisse importante du niveau d'eau due à l'exploitation agricole et la succession des années de sécheresse ;
- Zone Sud : caractérisée par une remontée du niveau de la nappe et plus particulièrement dans le périmètre irrigué de Massa et dans la zone de Tassila, due à la recharge supplémentaire de la nappe par infiltration d'une partie des eaux d'irrigation.

Le graphique ci-dessous illustre la baisse de la nappe de Chtouka [66]:

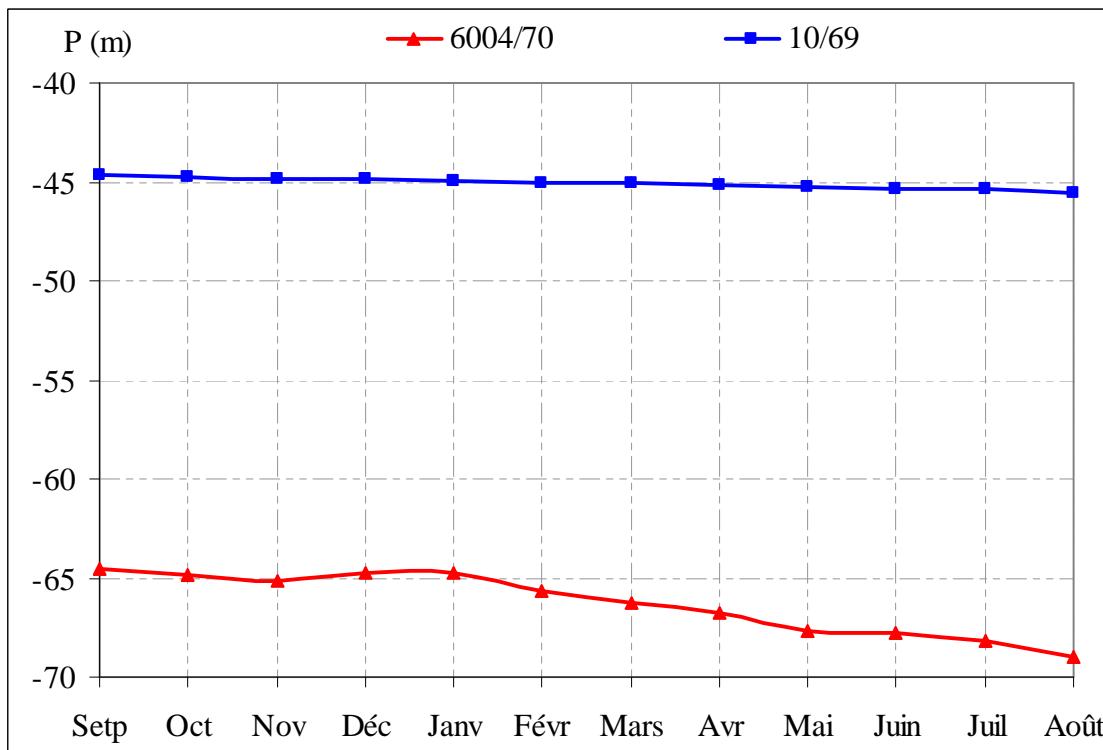


Figure I.2. Evolution niveau piézométrique de la nappe de Chtouka du 1<sup>er</sup> septembre 2007 au 31 Août 2008

(6004/70 et 10/69 représentent les numéro des forages explorés)

#### ✓ Bilan de la nappe

Dans cette étude nous nous sommes limité à la région de Chtouka compte tenu de ses caractéristiques et de l'importance des superficies irriguées en micro-irrigation.

##### I.1.1. Périmètre irrigué de Chtouka

L'agriculture constitue l'activité économique principale de la région. En terme de production, les maraîchages occupent 34 %, les agrumes 25 %, les céréales 10 % et l'élevage 28 %. La production d'agrumes et de maraîchages primeurs contribue à plus de 50 % de la production nationale et du volume des exportations.

Pour notre étude nous avons réparti la plaine de Chtouka en six régions selon la répartition des communes rurales :

- Commune d' Essafa : 352,3 km<sup>2</sup> de terre fertile considérée comme le centre agricole de la région, ce périmètre est alimenté par les eaux souterraines (30 à 50 Mm<sup>3</sup>/an). Les

principales cultures sont les cultures maraîchères (tomates, poivron, pomme de terre...), les fourrages, les arboricultures, les céréales et les floricultures.

- Commune de Ait Amira : Le périmètre irrigué est alimenté par les eaux de puits (30 à 50 Mm<sup>3</sup>/an.). Les cultures principales sont les cultures maraîchères.

- Commune de Sidi Bibi : elle s'étend sur une superficie de 204 km<sup>2</sup>. Le périmètre irrigué est alimenté par les eaux de puits (15 à 30 Mm<sup>3</sup>/an), et elle produit des cultures maraîchères.

- Commune d'Inchaden : La superficie est de 130 km<sup>2</sup>. Le périmètre irrigué est alimenté par les eaux de puits (15 à 30 Mm<sup>3</sup>/an), et produit également des cultures maraîchères.

- Commune de Belfaâ : alimenté pour une partie par le barrage Youssef Ben Tachfine et pour l'autre partie par les eaux souterraines (5 à 15 Mm<sup>3</sup>/an). La production y est diversifiée, il s'agit des légumineuses, des céréales, des cultures maraîchères...

- Commune de Massa: Elle s'étend sur une superficie de 192,50 km<sup>2</sup>, alimenté pour une partie par le barrage Youssef Ben Tachfine (83 Mm<sup>3</sup>) et pour l'autre partie par les eaux souterraines. Les cultures principales sont les céréales, les cultures fourragères et les cultures maraîchères.

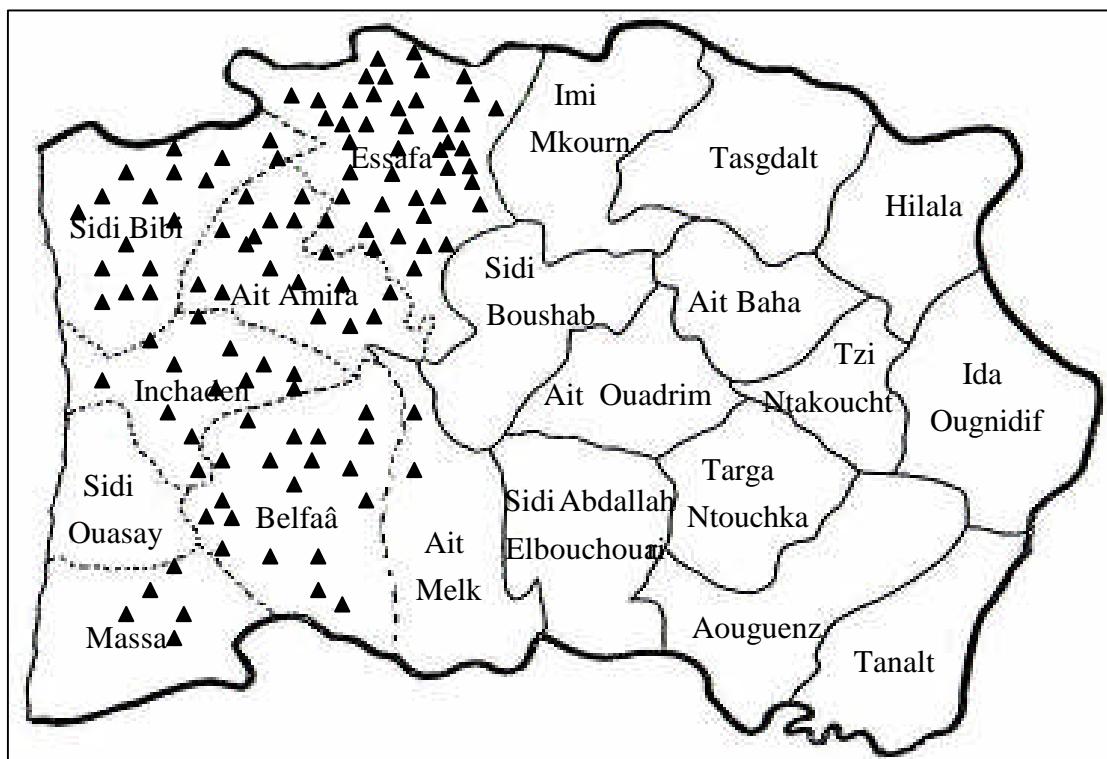


Figure I.3. Carte de la région de Chtouka

### - Climat de la région

Située à proximité des zones désertiques de l'hémisphère Nord, la région de Chtouka est caractérisée par un climat de type aride et semi-aride à subdésertique ; mais le courant adoucissant de l'océan (courant froid des Canaries) et la chaîne montagneuse de l'Anti-Atlas qui constitue une barrière contre l'influence désertique, favorisent la mise en valeur agricole dans cette région.

Les précipitations annuelles sont faibles et irrégulières : 250 mm en moyenne recueillis en 20 à 30 jours à l'exception des ces deux dernières années.

Les températures sont modérées avec une moyenne de 19°C (moyenne des maxima : 27°C et moyenne des minima : 11°C).

En général, l'ensoleillement élevé (environ 3.000 Heures/An) et la douceur du climat, font de cette zone l'une des premières régions primeuristes du pays.

#### I.1.2 Les ressources hydriques de Chtouka et problématiques

Dans la région de Chtouka, les précipitations sont faibles et irrégulières. Les ressources en eau de surface sont limitées. Les débits des oueds présentent une forte irrégularité interannuelle. Ils ne sont pérennes que sur leurs cours de montagne et de piémont et ne coulent que pendant de courtes périodes où surviennent des crues, parfois rapides et violentes.

Les ressources en eau souterraines jouent un rôle important dans la satisfaction des besoins en eau. Cependant, sous l'effet conjugué de la sécheresse et de développement hydro-agricole que connaît la région, particulièrement dans le secteur moderne privé, ces eaux sont déjà très fortement sollicitées et accusent un important déficit de réalimentation. Les prélèvements bruts sont évalués à 789,9 Mm<sup>3</sup>/an.

L'aquifère principal de cette nappe est constitué par des grés dunaires à faciès sableux et des niveaux de calcaires du quaternaire. Dans la région de Biougra, l'épaisseur de la nappe varie de 50 m à 300 m. La nappe est peu profonde le long de l'oued Massa.

Le développement hydro-agricole qu'a connu la région de Chtouka depuis les années 1970 s'est également traduit par une augmentation importante de la demande en eau d'irrigation. Au niveau de la nappe de Chtouka La situation est critique. Il est indispensable de limiter sa surexploitation par la réduction des prélèvements des eaux souterraines par la promotion de l'usage de techniques économies d'eau.

## I.2. Caractérisation des eaux agricole de Chtouka

### I.2.1. Caractérisation physico-chimique des eaux d'irrigation

La plaine de Chtouka est l'une des zones agricoles les plus importantes économiquement au Maroc. Son remplissage plio-quaternaire, qui est l'aquifère privilège de la région, est constitué essentiellement :

- ✓ de grés dunaires, de calcaires et de calcaires lacustres,
- ✓ d'une formation d'origine lacustre ; constituée par des sables marneux, des marnes, des calcaires, et des dépôts grossiers (graviers et cailloutis) [67].

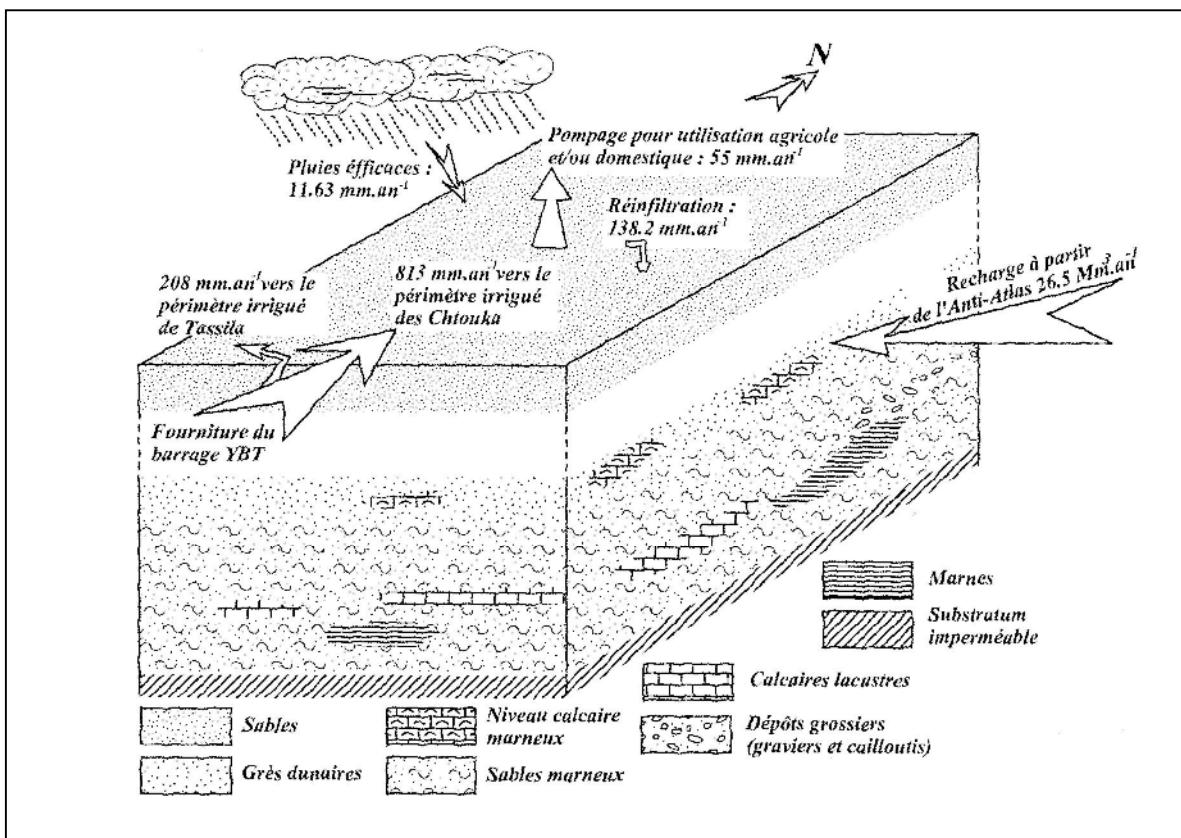


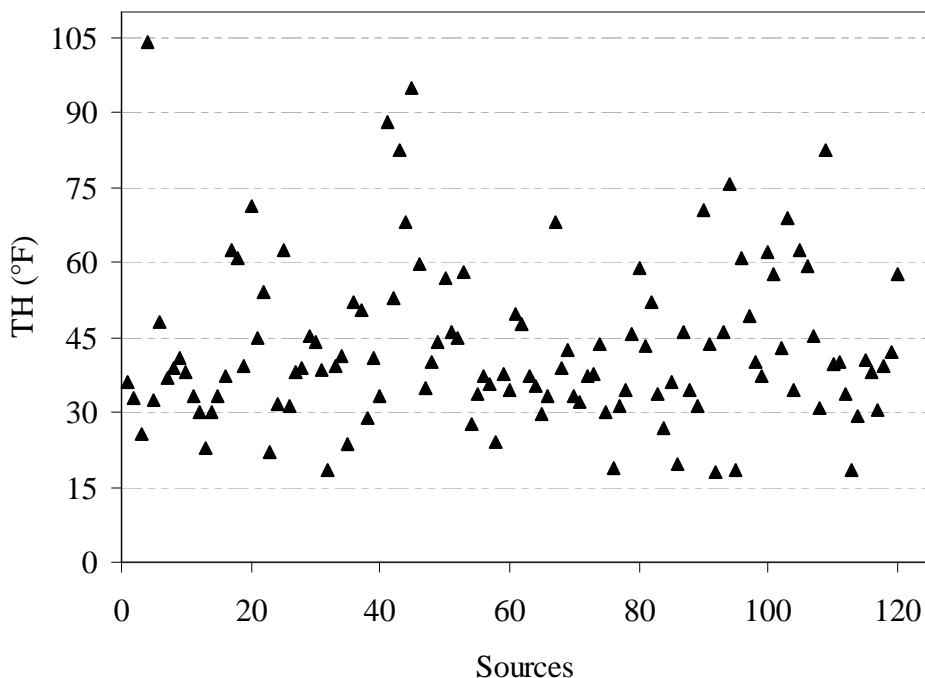
Figure I.4. Les différentes composantes de la recharge de la nappe libre de Chtouka

L'étude chimique des eaux de la région de Chtouka, couvre presque la totalité des périmètres irrigués de cette région. Nous avons mené une campagne d'échantillonnage de 120 sources d'eau d'irrigation. Cette campagne a été effectuée au mois d'avril et mai 2008. Les analyses physico-chimiques des eaux étudiées sont effectuées au laboratoire de l'Agence des Bassins Hydrauliques de la ville d'Agadir.

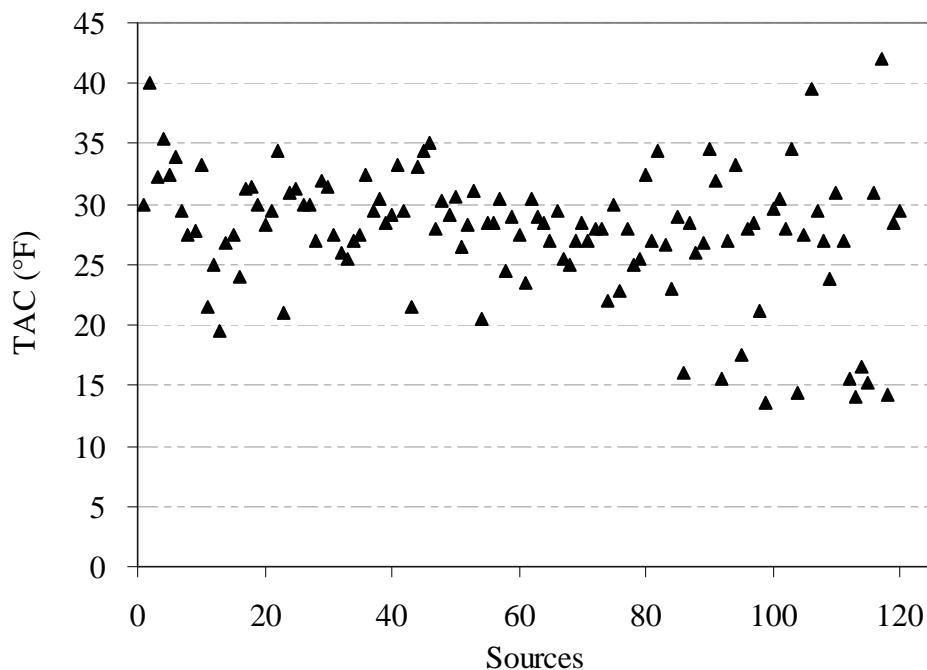
Cette étude permettra d'une part d'apprécier la qualité des eaux afin de situer les eaux posant les problèmes, et d'autre part d'établir des indications supplémentaires sur le mécanisme d'écoulement souterrain, ainsi que l'origine des ions contenus dans les eaux.

Les variables physico-chimiques mesurées sont la conductivité, le résidu sec, le pH et la température. Les variables chimiques concernent les éléments majeurs à savoir  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ . En effet les ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ont été analysés par la méthode d'adsorption atomique, les ions sodium ( $\text{Na}^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ) par spectrophotométrie à flamme, les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) par méthode de Mohr, les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) par gravimétrie, les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) par spectrophotométrie visible et les bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) par volumétrie [68].

Les résultats obtenus au niveau de l'analyse physico-chimique des eaux de la région agricole de Chtouka, montrent que la température varie de 22 à 35 °C. Le pH varie de 6.65 à 8.32. Il est à noter qu'à l'exception des eaux de Massa qui présentent des teneurs élevées en anions sulfate et chlorure, tous les autres échantillons sont moyennement chargés en ces deux espèces. Les teneurs en calcium et en magnésium de ces différentes eaux sont très élevées. Le titre hydrotimétrique (figure I.5) atteint 104 °F ( $1^\circ\text{F} = 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{CaCO}_3$ ). Le titre alcalimétrique complet (TAC) se réduit à la teneur en bicarbonates. La détermination de la teneur en cet ion (figure I.6), montre que la majorité des ces eaux présentent un TAC compris entre 14 et 42 °F ( $1^\circ\text{F} = 12.2$  mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{HCO}_3^-$ ). Nous pouvons par conséquent s'attendre à ce que la quantité du carbonate de calcium susceptible de précipiter soit importante.



**Figure I.5 :** Distribution du TH des eaux d'irrigation de la région agricole de Chtouka



**Figure I.6 :** Distribution du titre alcalimétrique complet des eaux d'irrigation de la région agricole de Chtouka

Les eaux souterraines de la région agricole de Chtouka sont de type dures. Leurs caractéristiques physico-chimiques (résidu sec et titre hydrotimétrique) n'affectent pas leur emploi pour l'alimentation en eau agricole. Néanmoins, la dureté très élevée de ces eaux favorise le colmatage des tuyaux et des goutteurs, faisant face au développement de l'irrigation localisée.

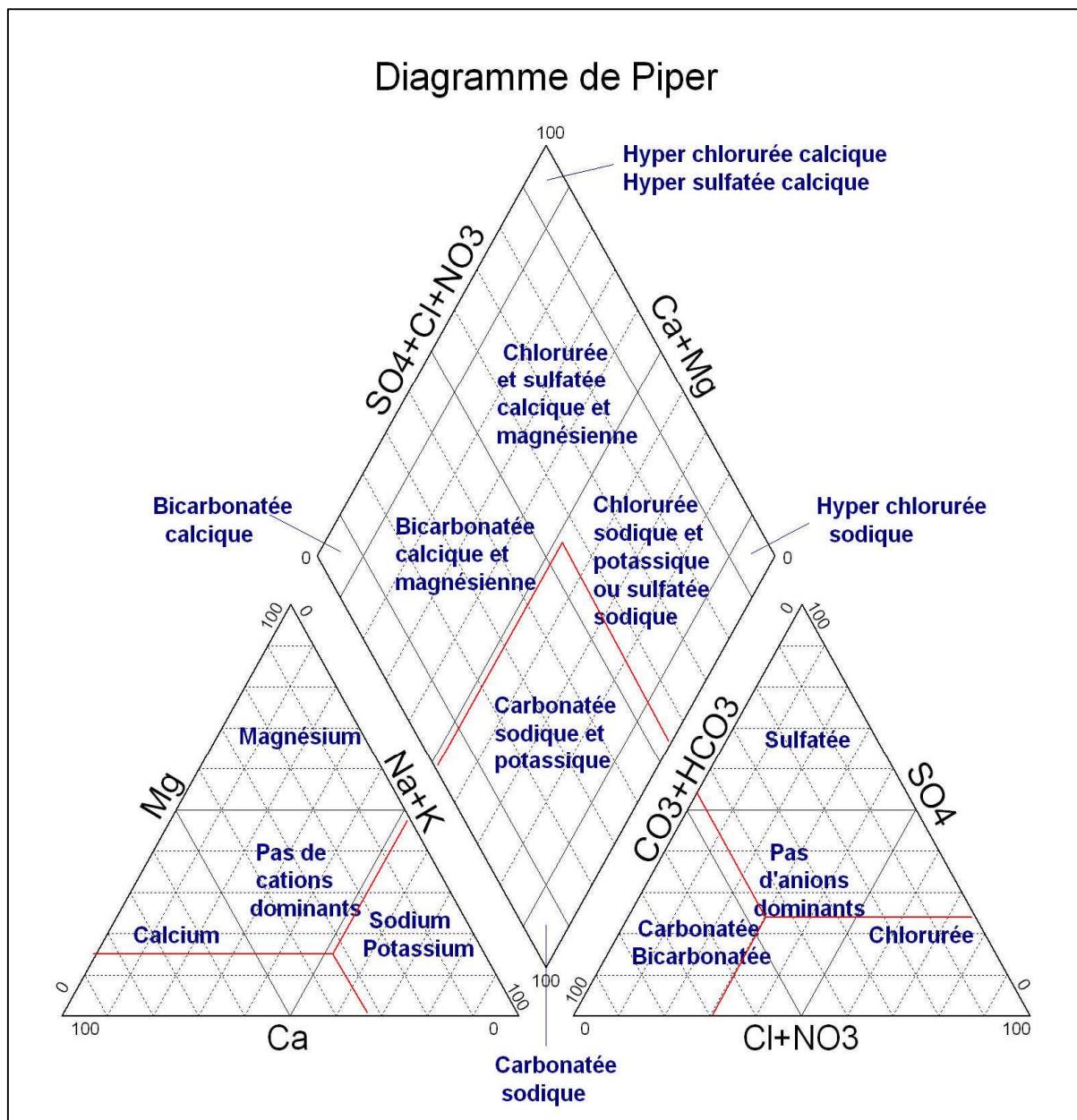
### I.2.2. Caractérisation géochimique des eaux d'irrigation : Représentation graphique de Piper

Les résultats obtenus au niveau de l'analyse chimique des eaux d'irrigation de la région de Chtouka ont montré une présence relativement élevée des huit éléments chimiques majeurs. On note également une prédominance de certains éléments par rapport aux autres et ceci d'un échantillon à un autre. Pour comprendre ce phénomène et avoir une indication sur l'aspect qualitatif des eaux souterraines, nous allons exploiter les résultats de l'analyse chimique en les portant sur le diagramme de Piper. La réalisation de ce diagramme a été faite en utilisant le logiciel **Diagrammes**, conçu par Roland Simler [69] (Laboratoire d'hydrogéologie, Université d'Avignon, 2004).

Le diagramme de Piper est une représentation graphique des résultats d'analyse chimique d'une eau dans deux triangles et un losange. Dans les diagrammes triangulaires, les

$W(SO_4^{2-})$ ,  $W(Cl^- + NO_3^-)$ ,  $W(HCO_3^- + CO_3^{2-})$  sont reportés chacun sur l'un des axes de coordonnées. Chaque eau se trouve alors représentée par un point. On procède de même avec les radicaux basiques,  $W(Na^+ + K^+)$ ,  $W(Ca^{2+})$ ,  $W(Mg^{2+})$ , on obtient ainsi un second point. La résultante des deux points déjà représentés dans les triangles, détermine un troisième point situé dans le losange. La représentation de ce dernier point traduit le faciès chimique de l'eau.

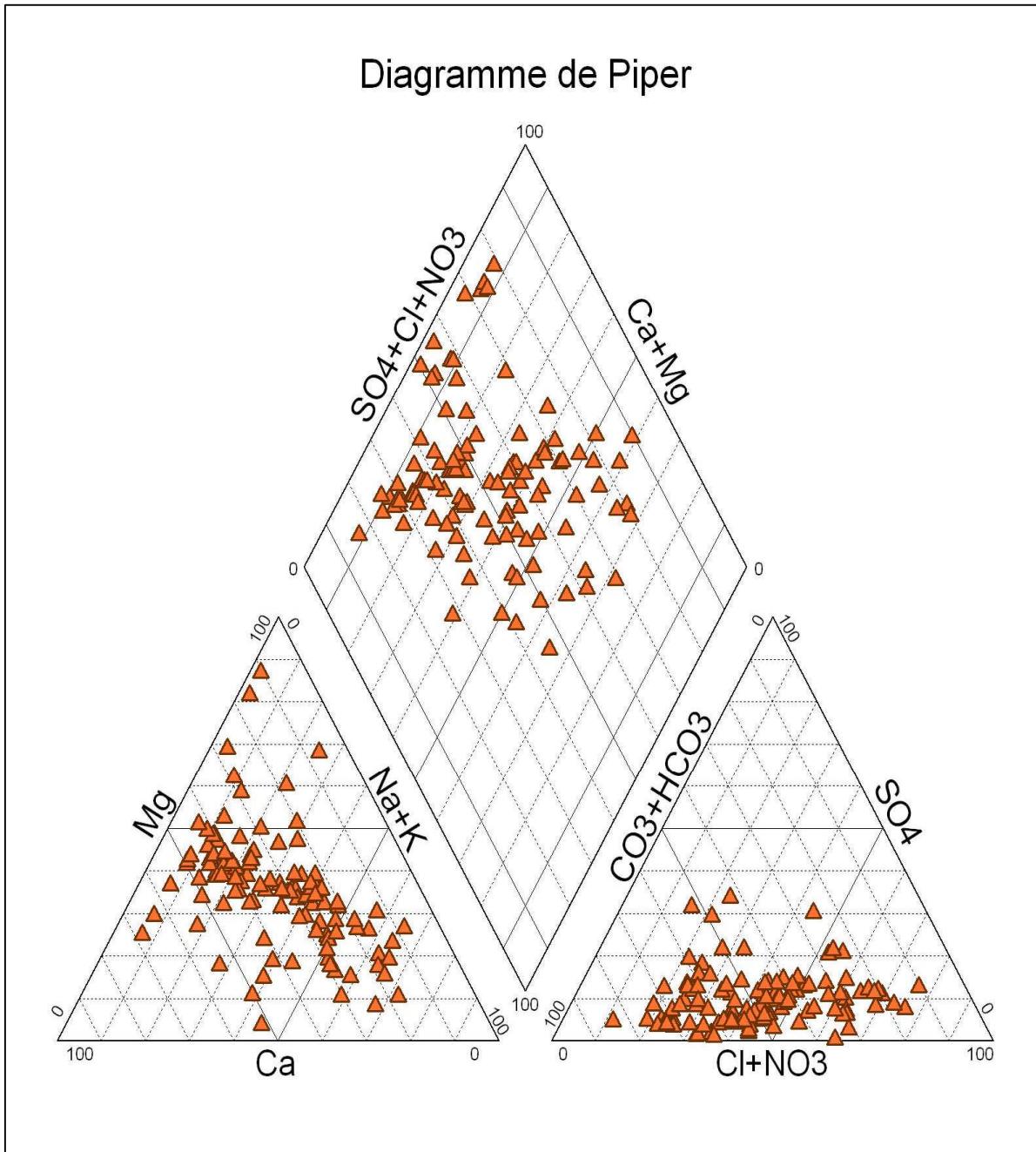
Le diagramme de Piper permet donc d'établir une classification quantitative des eaux et peut mettre en évidence des faciès qui reflètent la morphologie des terrains traversés par ces eaux.



**Figure I.7.** Détermination des faciès des eaux par la représentation graphique de Piper

### I.2.2.1. Diagramme de Piper des eaux d'irrigation de la région de Chtouka

L'étude géochimique selon la représentation de Piper a concernées 120 sources. Les eaux étudiées sont prélevées de différentes communes rurales de la région, tout en balayant presque la totalité des superficies irriguées de Chtouka.



**Figure I.8-** Diagramme de Piper des eaux d'irrigation de la région de Chtouka

La représentation des résultats de l'analyse chimique des eaux d'irrigation dans le diagramme de Piper a montré une diversité des faciès chimiques des eaux, dont la majorité sont caractérisées par des faciès :

- ✓ bicarbonatés calciques : ce faciès est retrouvé en abondance aux alentours de Biougra et dans la partie nord de Ait Amira.
- ✓ Les eaux bicarbonatées sodiques : ce faciès s'étale à l'intérieur du périmètre irrigué de Ait Amira.
- ✓ bicarbonatés calciques et sodiques : c'est un faciès chimique qui caractérise la zone de transition entre les eaux bicarbonatées calciques et les eaux bicarbonatées sodiques ; le changement de ce faciès se fait par échange de base en remplaçant le cation  $\text{Ca}^{2+}$  par le cation  $\text{Na}^+$ , ce faciès est rencontré dans la commune de Sidi Bibi.
- ✓ Les eaux chlorurées sodiques : ce faciès caractérise les eaux les plus chargées en sels et en nitrates. Il occupe la partie sud de Chtouka (Belfaâ et Massa).

Cette diversité chimique peut être due à la variation de la nature lithologique de l'encaissant d'une part, et à la différence de niveau de captage de ces eaux d'autre part.

#### I.2.2.2. Lithologie de l'aquifère de Chtouka

L'aquifère de Chtouka est considéré comme un ensemble de formations géologiques qui varient d'une façon très notable en nature et en puissance. Il n'est pas possible de corrélérer deux logs de sondages, même s'ils sont parfois très proches les uns des autres. Ce remplissage sédimentaire peut être assimilé, d'un point de vue hydrologique, à un système multicouche [67].

En résumant la lithologie du réservoir aquifère, sous un niveau de sable dunaire d'une épaisseur maximale de 100 m, on rencontre successivement du haut vers le bas (figure I.9) :

- ✓ Des grés dunaires et des calcaires de 20 à 100 m d'épaisseur contenant en intercalation un niveau de calcaire d'origine lacustre de 2 à 6 m de puissance et qui peut devenir plus ou moins marneux.
- ✓ Une formation d'origine fluvio-lacustre, constituée par des sables marneux, des marnes et des calcaires. Leur épaisseur varie de 50 à plus de 200 m dans la région au Sud-Est d'Agadir. A proximité de Biougra, cette formation passe latéralement vers l'Est à des dépôts plus grossiers (graviers et cailloutis mal roulés) dont l'épaisseur varie de 100 à 150 m.

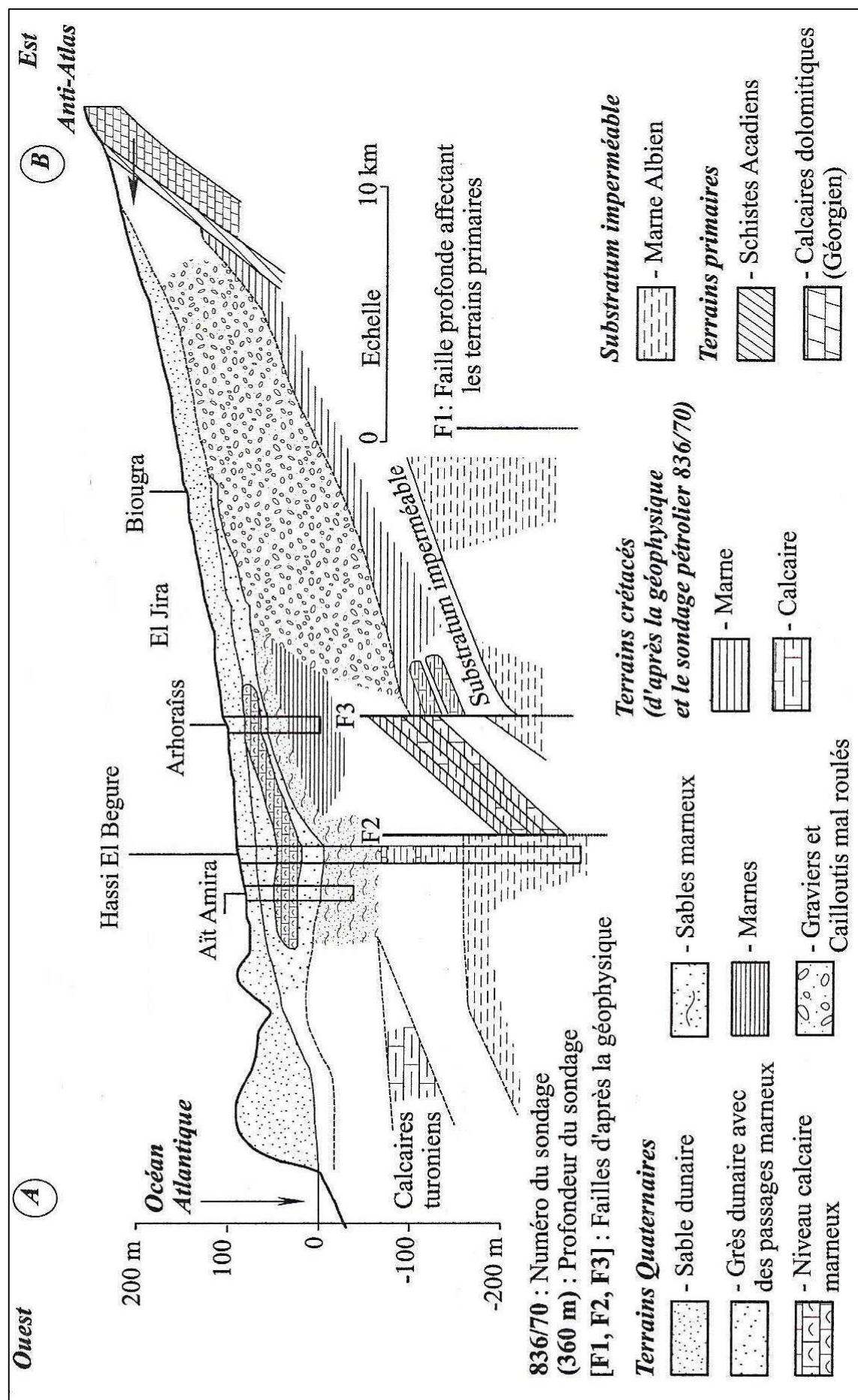


Figure I.9. Coupe géologique de Chtouka à travers Biougra [67]

### I.2.3. Identification du dépôt

Des échantillons de dépôts ont été recueillis sur des conduites d'alimentation en eau d'irrigation de la région de Chtouka. Leur identification a été effectuée à partir :

- Analyse chimique du tartre,
- Examen par diffraction des rayons X.
- Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD),
- Observation par MEB,

Cette étude a permis de préciser que les différents échantillons sont de la même nature et ils ont la même structure.

#### I.2.3.1. Analyse chimique du dépôt

Le tableau I.2 rassemble les résultats obtenus pour l'un des dépôts recueillis.

**Tableau I.2 :** Analyse chimique du dépôt de tartre recueilli sur des conduites d'irrigation localisées de la région Chtouka

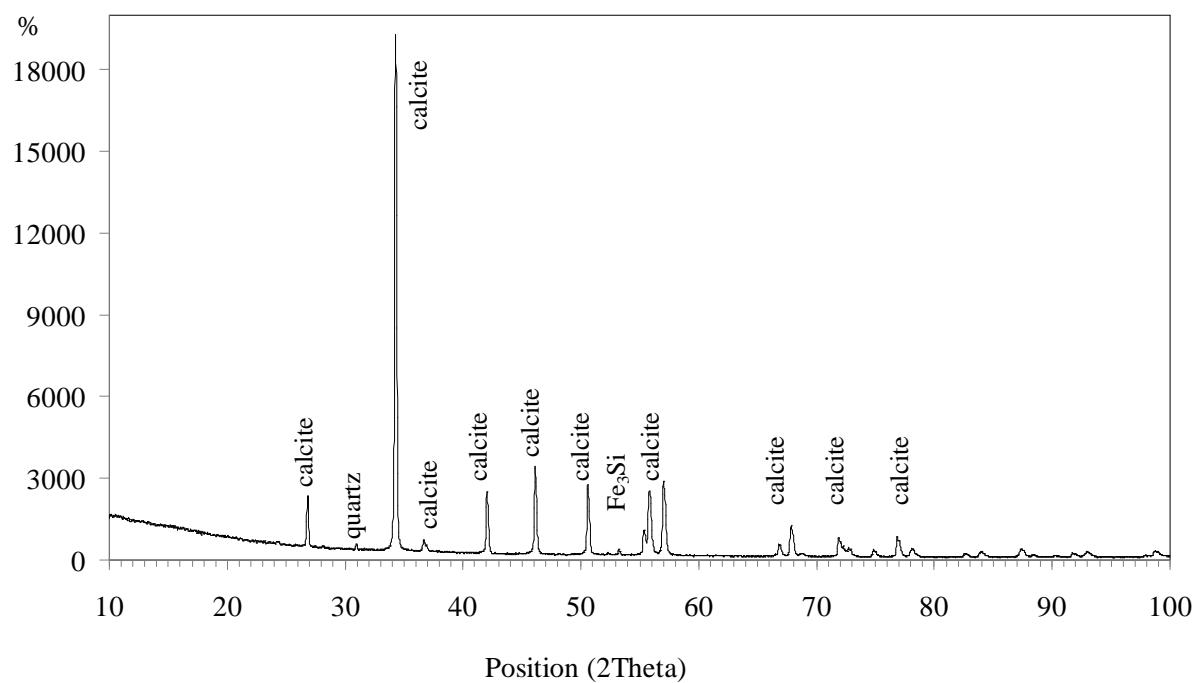
Ions	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$
Pourcentage (%)	39,2	0,2	-	-	-	0,1	0,3

Les techniques d'analyse utilisées n'ont pas permis de détecter les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . L'ion calcium est l'élément majoritaire. Si le tartre était constitué de  $\text{CaCO}_3$  pur, la teneur théorique de  $\text{Ca}^{2+}$  serait de 40,04 %. La teneur de 39,2% trouvée prouve que le tartre est constitué à plus de 98% de carbonate de calcium. Ce résultat est confirmé par le spectre de diffraction des rayons X. C'est donc l'équilibre calco-carbonique qui est à considérer pour expliquer les dépôts formés.

#### I.2.3.2. Caractérisation du dépôt par diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de poudre de type "Philips". Le diffractogramme obtenu est donné sur la figure I.10. Il montre que le tartre recueilli est constitué en majeure partie de calcite accompagnée de trace de quartz et de siliciure de fer ( $\text{Fe}_3\text{Si}$ ). On note une très bonne concordance entre les distances inter-réticulaires du dépôt et celles de la calcite (tableau I.3). La précipitation du carbonate de calcium sous la forme calcite est conforme aux données thermodynamiques de stabilité des

variétés du carbonate de calcium étant donné que la température de l'eau reste inférieure à 60 °C [70].



**Figure I.10 :** Diffractogramme du tartre recueilli sur des conduites d'irrigation localisées de la région agricole de Chtouka.

Tableau I.3 Distances inter-réticulaires du dépôt et de la calcite

$d_{hkl}$ [Å] observées	$d_{hkl}$ [Å] calcite
3,85385	3,860
3,35000 ( $\text{SiO}_2$ )	
3,03455	3,035
2,84215	2,845
2,49411	2,495
2,28411	2,285
2,09401	2,095
1,99870 ( $\text{Fe}_3\text{Si}$ )	
1,92692	1,927
1,91160	1,913
1,87475	1,875
1,62600	1,626

1,60400	1,604
1,58600	1,587
1,52490	1,525
1,51727	1,518
1,50882	1,510
1,47283	1,473
1,44011	1,440
1,42107	1,422
1,35641	1,356
1,33849	1,339
1,29629	1,297
1,28500	1,284
1,24718	1,247
1,23475	1,235
1,18659	1,1869
1,17941	1,1795
1,17236	1,1728

### I.2.3.3 Evolution thermique du dépôt

Pour l'étude de cette évolution thermique, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrie (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD). Le comportement thermique du dépôt de tartre recueilli sur les conduites d'irrigation localisées de la région agricole de Chtouka est représenté sur la figure I.11. La courbe ATD (figure I.11.a) révèle un pic endothermique à la température ambiante et se termine vers 100 °C. Ce pic correspond au départ de l'eau adsorbée comme l'indique la courbe ATG (figure I.11.b). La courbe ATD (figure I.11.a) montre également un pic endothermique particulièrement marqué à une température de 820 °C environ. Ce pic correspond à la décomposition du carbonate de calcium comme le montre la courbe ATG qui accuse une perte de masse à cette température. Cette décomposition correspond au départ du CO<sub>2</sub> selon la réaction suivante [71-74]:



La perte de masse observée est de 43 % en accord avec la valeur théorique qui est de 44% calculée selon la réaction de décomposition.

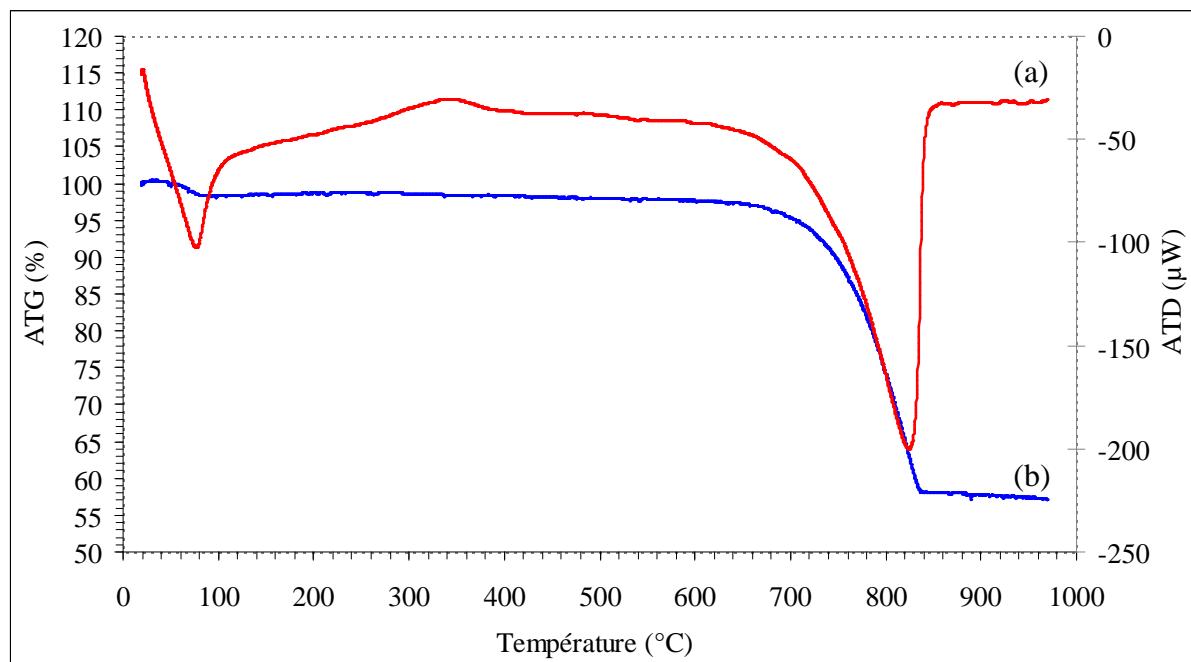


Figure I.11. Diagramme de l'analyse thermique (ATD/ATG) de tartre

#### I.2.3.4. Caractérisation du dépôt par microscopie électronique à balayage

L'examen du dépôt de tartre, recueilli dans les conduites d'irrigation localisées, par microscopie électronique à balayage (figure I.12) confirme qu'il s'agit de la calcite.

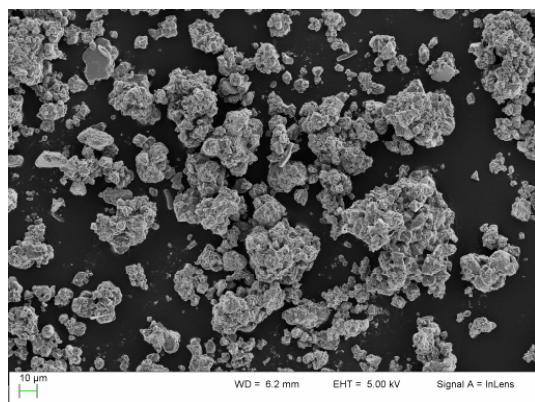


Photo 1

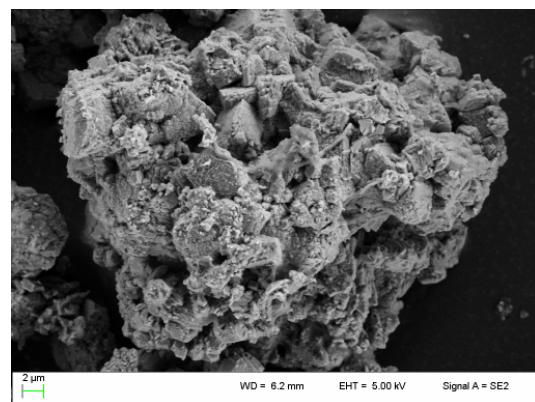


Photo 2

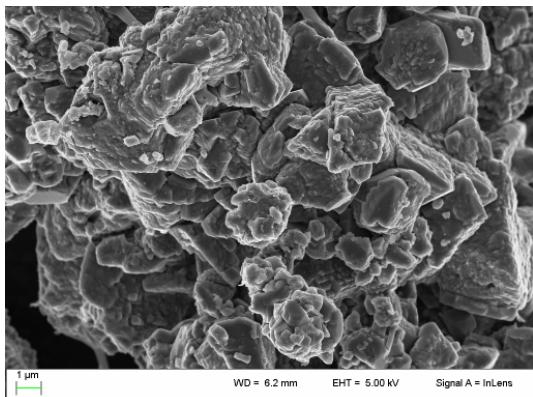


Photo 3

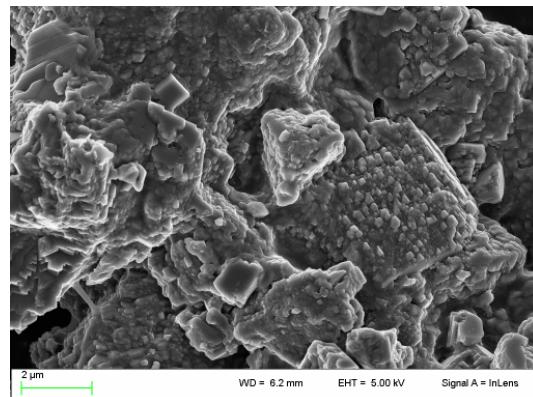


Photo 4

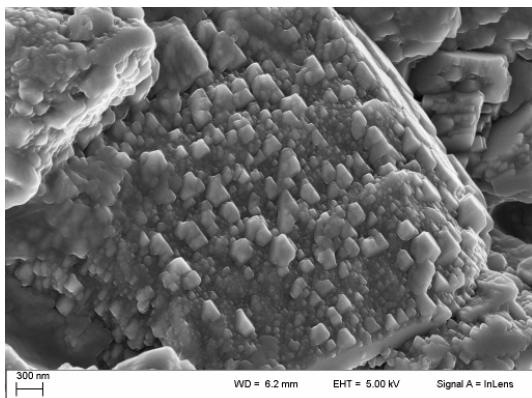


Photo 5

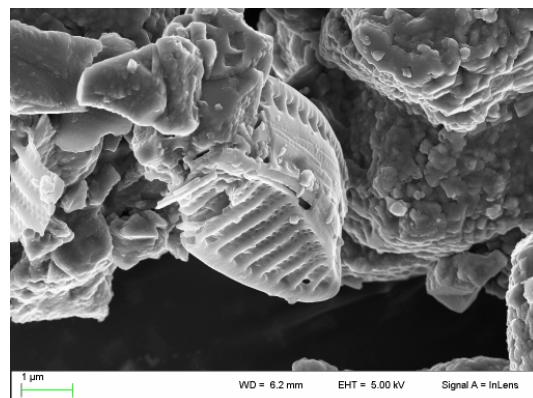


Photo 6

**Figure I.12 :** photographies du tartre recueilli sur les conduites d'irrigation localisées de la région agricole de Chtouka.

Les photos 1 à 5 (Figure I.12) montrent que le tartre recueilli est constitué de carbonate de calcium de type calcite.

La photo 6 montre l'existence de matière organique originale des algues.

**Chapitre II: Evaluation des pouvoirs entartrant des eaux d'irrigation de la  
région de Chtouka**

## II.1. Classement des eaux d'irrigation de Chtouka

Avant d'aborder l'étude du pouvoir entartrant des eaux d'irrigation de la région de Chtouka, nous avons d'abord procédé aux classements de ces eaux.

Pour classer les eaux de cette région nous nous sommes intéressés, dans un premier moment, à la mesure du résidu sec. Le tableau II.1.1. qualifié les eaux en fonction de leur résidu sec et donne le pourcentage des 120 eaux d'irrigation considérées en fonction de leur qualité.

Tableau II.1.1. Classement des eaux d'irrigation de la région de Chtouka en fonction de leurs résidus secs

Résidu sec (g/L)	Qualité de l'eau	Pourcentage (%)
< 1.5	Bonne	89.07
1.5 - 3	Moyenne	10.08
3 - 5	Ne convient pas pour certaines cultures	0.84
>5	Saumâtre	-

On note que plus de 99.15 % de ces eaux conviennent à l'irrigation [75].

Nous avons considéré, dans un deuxième moment, la dureté de ces eaux. Plus la teneur en carbonate de calcium potentielle est élevée dans une eau, plus le risque de colmatage chimique est important. Lorsque le titre hydrotimétrique (TH) dépasse 25 °F (1 °F correspond à 4 mg/L d'ions Ca<sup>2+</sup>), on a une eau dure [76,77]. Ce paramètre est directement lié à la nature géologique des terrains traversés. Le tableau II.1.2 donne la qualité chimique des eaux d'irrigation selon le titre hydrotimétrique (TH). [78].

Tableau II.1.2 Qualité chimique des eaux d'irrigation suivant la dureté :

Degré Français °F	Dureté de l'eau
0 à 5	très douce
5 à 12	eau de faible dureté
12 à 25	moyennement dure
25 et plus	très dure

Selon ce critère (TH), on note dans le tableau II.1.3 que 91 % des eaux de la région agricole de Chtouka sont des eaux très dures [75], ce qui engendre le colmatage chimique comme cela a été observé sur les parois des tuyaux et des goutteurs.

Tableau II.1.3. Classement des eaux d'irrigation de la région de Chtouka suivant leur dureté :

% des eaux d'irrigation moyennement dures	% des eaux d'irrigation très dures
9%	91%

A partir de l'analyse physico-chimique des eaux, nous avons sélectionné sur les 120 échantillons six échantillons représentatifs des différentes zones irriguées de la région de Chtouka, et dont la dureté allant de 19 à 53°F, pour la caractérisation du pouvoir entartrant. Dans le tableau II.1.4, nous donnons quelques paramètres caractéristiques déterminés à partir de l'analyse physico-chimique de ces eaux..

Tableaux II.1.4. Paramètres physico-chimiques des six eaux sélectionnées de la région agricole de Chtouka

Région	pH	TH (°F)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (°F)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	R,S (g/l)	N°
Ait melk	7,25	19,63	16,36	59,32	11,67	57,00	1,54	83,45	24,81	13,12	0,46	1
Massa	7,30	48,02	32,00	85,77	64,69	61,20	2,10	144,38	63,02	28,58	0,88	2
Ait amira	7,28	42,28	31,00	83,17	52,23	22,00	2,00	81,74	25,71	31,49	0,61	3
Sidi Bibi	7,37	40,03	29,00	86,20	45,00	35,30	1,33	85,08	21,91	38,40	0,68	4
Biougra	7,46	53,08	33,00	102,12	67,07	63,23	1,19	128,93	112,08	67,65	0,95	5
Belfaâ	7,48	30,00	28,50	46,50	44,70	123,05	1,40	125,00	53,80	65,80	0,83	6

L'évaluation des pouvoirs incrustants, dans un deuxième temps, a été effectuée par plusieurs méthodes.

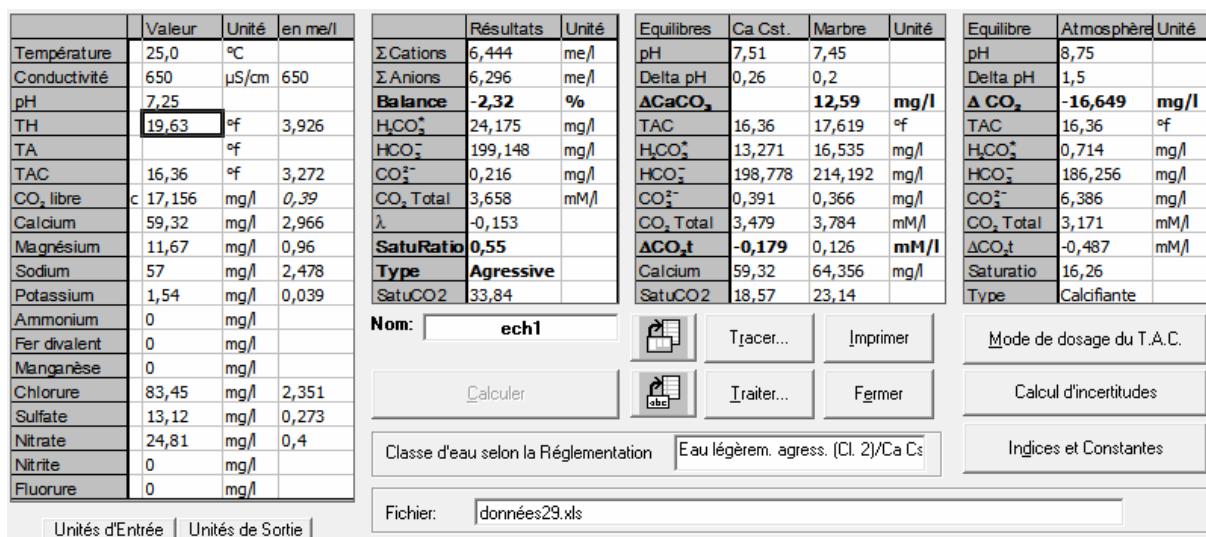
## II.2. Méthode de LEGRAND-POIRIER-LEROY

Cette méthode nous a permis la détermination de la position des eaux d'irrigation par rapport à l'équilibre calco-carbonique. Ainsi, nous avons déterminé, à l'aide du logiciel de LEGRAND-POIRIER-LEROY (LPLWin), le coefficient de sursaturation ainsi que la quantité potentielle de carbonate de calcium que doit précipiter un litre d'eau pour atteindre l'équilibre. Cette étude a été faite pour les six eaux sélectionnées.

Le tableau II.2.1 illustre les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les résultats des prévisions thermodynamiques de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 1). La balance ionique est de 2,32 % , ce qui confirme la bonne précision des méthodes d'analyse chimique utilisées. Selon LEGRAND et al.[4], la balance ionique doit être inférieure à 5 % . Le coefficient de sursaturation qui est de 0,55, inférieur à 1, montre qu'il s'agit d'une eau agressive et cela peut être attribué à la concentration en hydrogénocarbonate de cet échantillon qui est faible. On

note que la quantité de carbonate de calcium qu'il faut dissoudre pour atteindre l'équilibre est de 12,59 mg par litre.

Tableau II.2.1. Caractéristiques physico-chimiques et résultats des prévisions thermodynamiques de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 1).



La représentation de LEGRAND-POIRIER-LEROY appliquée à l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 1) conduit aux courbes représentées sur la figure II.2.1.

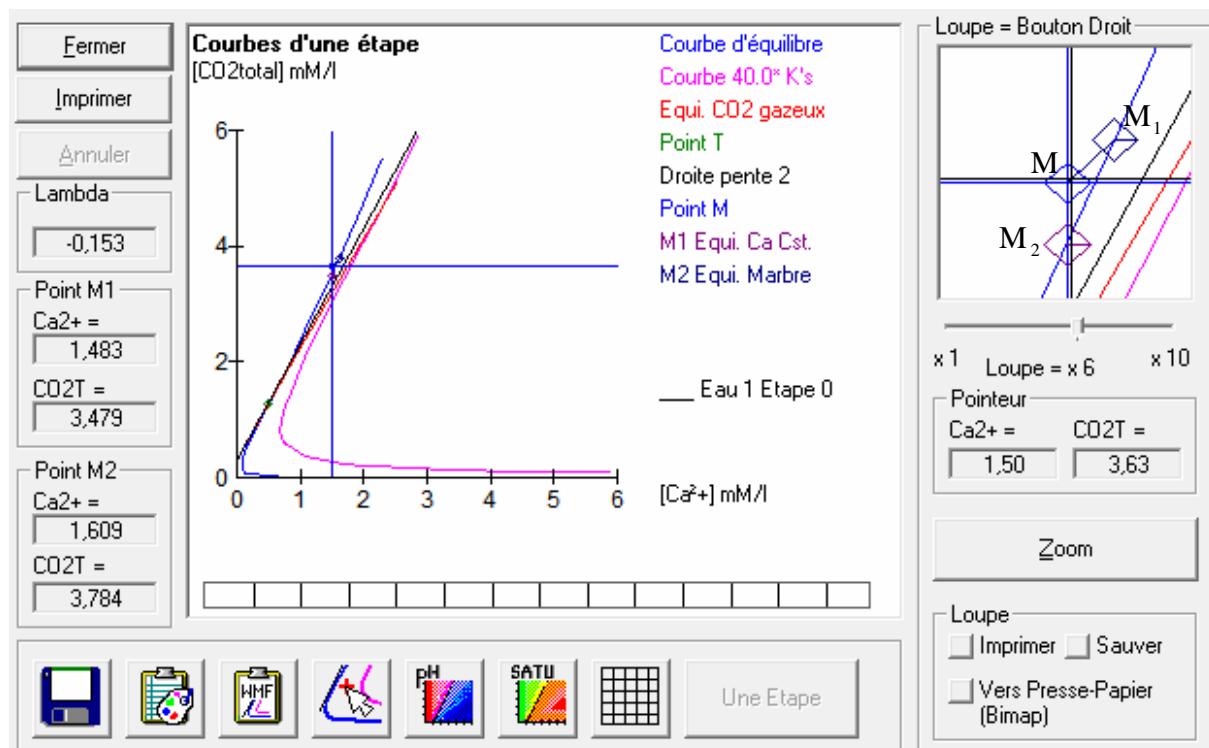


Figure II.2.1. Représentation de l'équilibre calco-carbonique selon LEGRAND-POIRIER-LEROY de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 1)

LEGRAND et al. Définissent un point M représentatif de l'eau, un point M<sub>1</sub> qui représente la quantité de dioxyde de carbone à ajouter pour atteindre l'équilibre et un point M<sub>2</sub> qui représente la quantité de carbonate de calcium que l'on doit précipiter pour atteindre l'équilibre [4]. On remarque que le point figuratif de cette eau est situé à gauche de la droite ascendante de la courbe C, c'est-à-dire dans le domaine des eaux agressives.

Le tableau II.2.2 montre les caractéristiques physico-chimiques et les résultats des prévisions thermodynamiques de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 2). La balance ionique est de 2,04 %, ce qui confirme la bonne précision des méthodes d'analyse chimique utilisées. Le coefficient de sursaturation est de 1,47, ce qui montre que l'eau est saturée en carbonate de calcium. Elle est donc de type calcifiante et elle doit précipiter une quantité de CaCO<sub>3</sub> égale à 16,04 mg/L pour atteindre l'équilibre.

Tableau II.2.2 Caractéristiques physico-chimiques et résultats des prévisions thermodynamiques de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 2)

	Valeur	Unité	en me/l	Résultats	Unité	Equilibres	Ca Cst.	Marbre	Unité	Equilibre	Atmosphère	Unité
Température	25,0	°C		$\Sigma$ Cations	12,327 me/l	pH	7,13	7,18		pH	9,0	
Conductivité	1163	$\mu$ S/cm	1163	$\Sigma$ Anions	12,079 me/l	Delta pH	-0,17	-0,11		Delta pH	1,7	
pH	7,3			<b>Balance</b>	<b>-2,04</b> %	<b>ΔCaCO<sub>3</sub></b>	<b>-16,047</b> mg/l			<b>ΔCO<sub>2</sub></b>	<b>-28,462</b> mg/l	
TH	48,02	°f	9,604	HCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	40,82 mg/l	TAC	32,	30,395 °f		TAC	32,	°f
TA		°f		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	389,333 mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	60,123	50,619 mg/l		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,714	mg/l
TAC	32	°f	6,4	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,522 mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	389,674	370,045 mg/l		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	342,627	mg/l
CO <sub>2</sub> libre	28,969	mg/l	0,658	CO <sub>2</sub> Total	7,05 mM/l	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,355	0,379 mg/l		CO <sub>2</sub> Total	23,165	mg/l
Calcium	85,77	mg/l	4,289	$\lambda$	-1,056	CO <sub>2</sub> Total	7,364	6,889 mM/l		CO <sub>2</sub> Total	6,014	mM/l
Magnésium	64,69	mg/l	5,324	<b>Saturation</b>	<b>1,47</b>	<b>ΔCO<sub>2</sub>t</b>	<b>0,314</b>	<b>-0,16</b> mM/l		ΔCO <sub>2</sub> t	-1,035	mM/l
Sodium	61,2	mg/l	2,661	<b>Type</b>	<b>Calcifiante</b>	Calcium	85,77	79,351 mg/l		Saturation	64,6	
Potassium	2,1	mg/l	0,054	SatCO <sub>2</sub>	57,13	SatCO <sub>2</sub>	84,15	70,85		Type	Calcifiante	
Ammonium	0	mg/l		<b>Nom:</b>	<b>ech2</b>	<b>Calculer</b>	<b>Tracer...</b>	<b>Imprimer</b>		<b>Mode de dosage du T.A.C.</b>		
Fer divalent	0	mg/l										
Manganèse	0	mg/l										
Chlorure	144,38	mg/l	4,067									
Sulfate	28,58	mg/l	0,595									
Nitrate	63,02	mg/l	1,016									
Nitrite	0	mg/l										
Fluorure	0	mg/l										
<b>Unités d'Entrée</b> <b>Unités de Sortie</b>				<b>Classe d'eau selon la Réglementation</b>	<b>Eau à l'équilibre (Cl. 1)/Ca Cst</b>							
Fichier: Import21.xls												

Les courbes de l'équilibre calco-carbonique de l'eau n° 2 selon LEGRAND-POIRIER-LEROY sont données sur la figure II.2.2. On note que la position du point figuratif est située entre les deux parties ascendantes des courbes C et C' qui correspondent respectivement à des valeurs de 1 et 40 du coefficient de sursaturation, dans la zone des eaux calcifiantes.

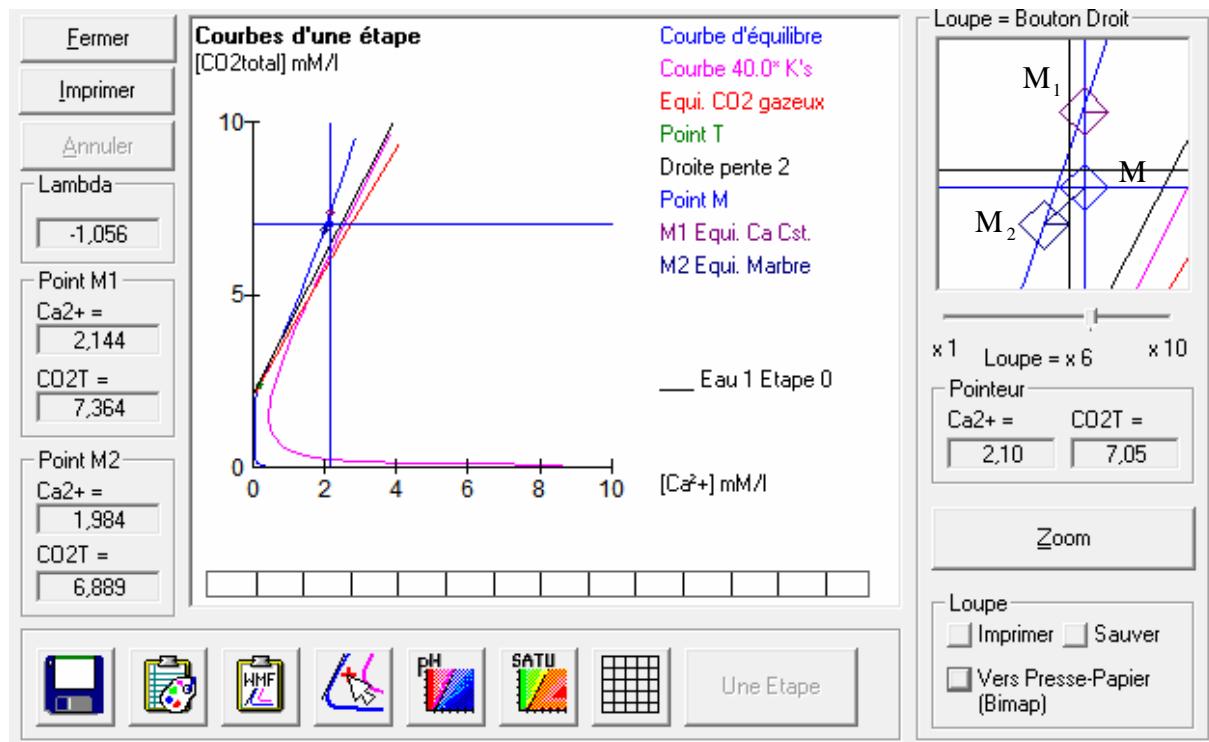


Figure II.2.2. Représentation de l'équilibre calco-carbonique selon LEGRAND-POIRIER-LEROY de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 2)

Les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les résultats des prévisions thermodynamiques de l'eau n° 3 sont données dans le tableau II.2.3. La balance ionique est de 1,14 %. Le coefficient de sursaturation est de 1,39, ce qui prouve que cette eau est calcifiante et la quantité de carbonate de calcium que doit déposer un litre de cette eau pour atteindre l'équilibre est de 13,68 mg.

Tableau II.2.3 Caractéristiques physico-chimiques et résultats des prévisions thermodynamiques de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 3)

	Valeur	Unité	en me/l	Résultats	Unité	Equilibres	Ca Cst.	Marbre	Unité	Equilibre	Atmosphère	Unité
Température	25,0	°C		$\Sigma \text{Cations}$	9,465 me/l	pH	7,13	7,18		pH	8,99	
Conductivité	908	$\mu\text{S}/\text{cm}$	908	$\Sigma \text{Anions}$	9,573 me/l	Delta pH	-0,14	-0,1		Delta pH	1,71	
pH	7,28			<b>Balance</b>	<b>1,14 %</b>	$\Delta \text{CaCO}_3$		<b>-13,68 mg/l</b>	<b>mg/l</b>	$\Delta \text{CO}_2$	<b>-29,216 mg/l</b>	<b>mg/l</b>
TH	42,28	°f	8,456	$\text{HCO}_3^+$	41,883 mg/l	TAC	31,	29,632	°f	TAC	31,	°f
TA		°f		$\text{HCO}_3^-$	377,243 mg/l	$\text{HCO}_3^+$	58,37	50,247	mg/l	$\text{HCO}_3^-$	0,714	mg/l
TAC	31	°f	6,2	$\text{CO}_3^{2-}$	0,468 mg/l	$\text{HCO}_3^-$	377,513	360,782	mg/l	$\text{CO}_3^{2-}$	333,782	mg/l
$\text{CO}_2$ libre	29,723	mg/l	0,676	$\text{CO}_2$ Total	6,868 mM/l	$\text{CO}_3^{2-}$	0,336	0,356	mg/l	$\text{CO}_2$ Total	21,519	mg/l
Calcium	83,17	mg/l	4,159	$\lambda$	-1,021	$\text{CO}_2$ Total	7,136	6,731	mM/l	$\Delta \text{CO}_2$	5,842	mM/l
Magnésium	52,23	mg/l	4,299	<b>SatRatio</b>	<b>1,39</b>	$\Delta \text{CO}_2$	<b>0,268</b>	<b>-0,137 mM/l</b>	<b>mM/l</b>	Satratio	-1,026	mM/l
Sodium	22	mg/l	0,957	Type	Calcifiante	Calcium	83,17	77,698	mg/l	Type	63,39	
Potassium	2	mg/l	0,051	SatuCO2	58,62	SatuCO2	81,7	70,33		Calcifiante		
Ammonium	0	mg/l		Nom:	ech3	Claculer				Mode de dosage du T.A.C.		
Fer divalent	0	mg/l				Tracer...				Calcul d'incertitudes		
Manganèse	0	mg/l				Imprimer				Indices et Constantes		
Chlorure	81,74	mg/l	2,303									
Sulfate	31,49	mg/l	0,656									
Nitrate	25,71	mg/l	0,415									
Nitrite	0	mg/l										
Fluorure	0	mg/l										
Unités d'Entrée   Unités de Sortie				Fichier:	Import21.xls							

La figure II.2.3. montre les courbes de l'équilibre calco-carbonique de l'eau n° 3 selon LEGRAND-POIRIER-LEROY. On note que la position du point figuratif est située dans la zone des eaux calcifiantes.

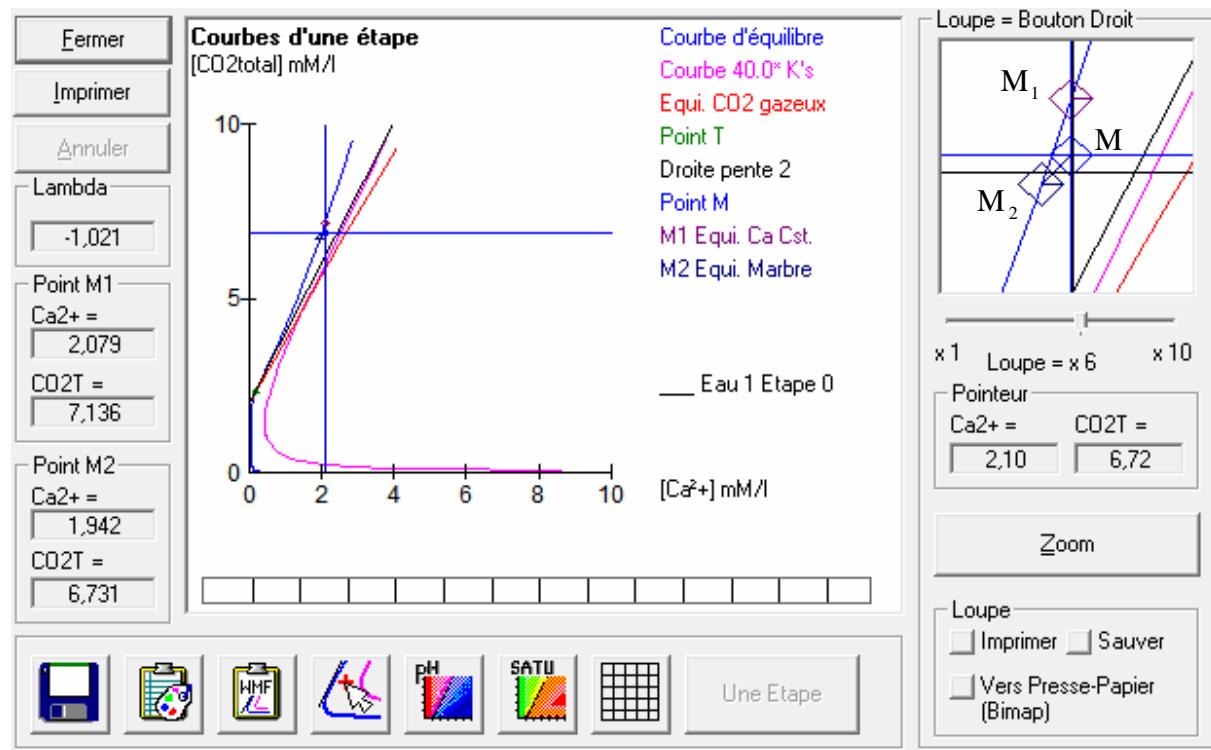
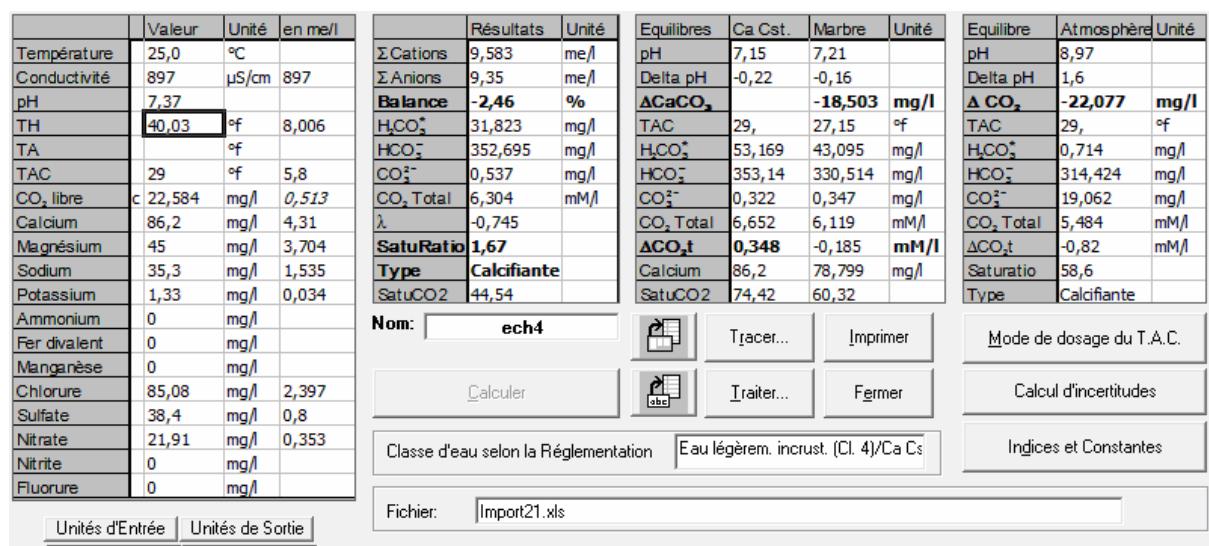


Figure II.2.3. Représentation de l'équilibre calco-carbonique selon LEGRAND-POIRIER-LEROY de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 3)

Le tableau II.2.4. illustre les caractéristiques physico-chimiques et les résultats des prévisions thermodynamiques de l'eau n°4. La balance ionique égale à 2,46 % est très satisfaisante. Le coefficient de sursaturation de 1,67 montre qu'il s'agit d'une eau de type calcifiante et la quantité de CaCO<sub>3</sub> que cette eau doit déposer pour atteindre l'équilibre est 18,50 mg par litre.

Tableau II.2.4 Caractéristiques physico-chimiques et résultats des prévisions thermodynamiques de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 4)



Les courbes de l'équilibre calco-carbonique selon LEGRAND- POIRIER-LEROY de l'eau n° 4 sont représentées sur la figure II.2.4. On note la position du point figuratif de cette eau dans la zone des eaux calcifiantes.

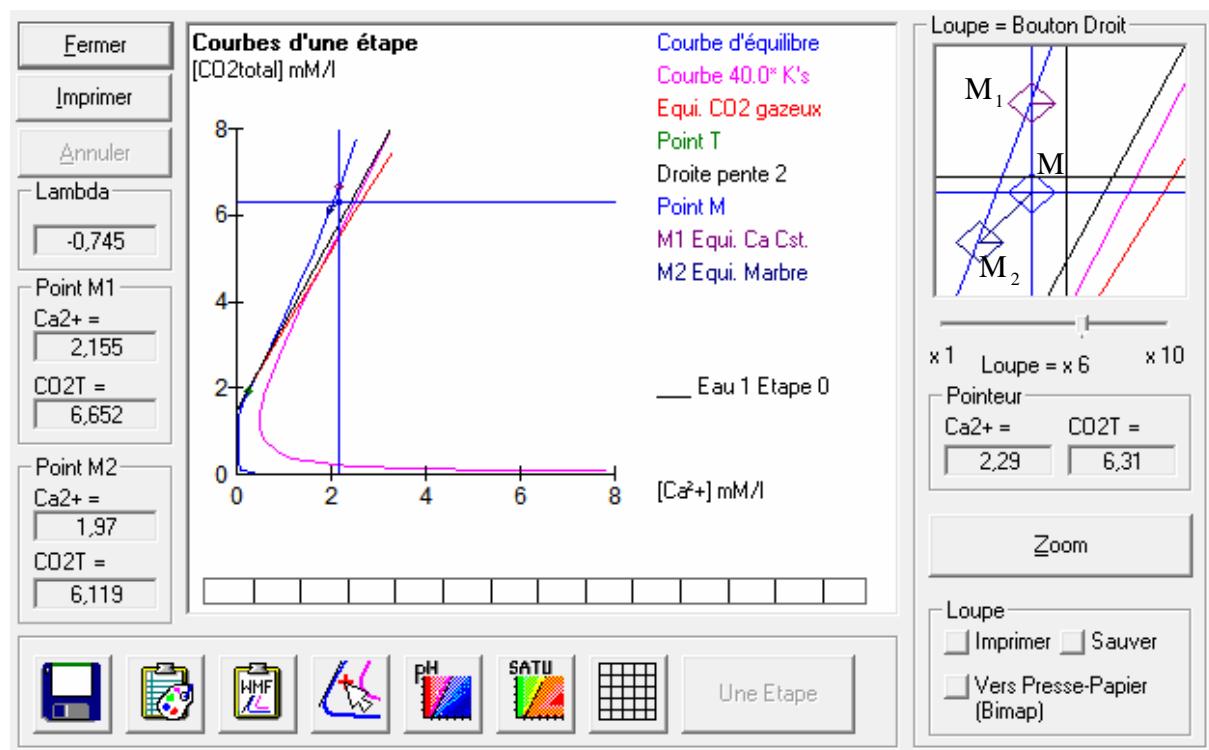


Figure II.2.4. Représentation de l'équilibre calco-carbonique selon LEGRAND-POIRIER-LEROY de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 4)

Le tableau II.2.5. illustre les caractéristiques physico-chimiques et les résultats des prévisions thermodynamiques de l'eau n° 5. La balance ionique est de 0,32 %, qui est satisfaisante. Le coefficient de sursaturation est de 2,53, ce qui prouve que cette eau est de type calcifiante et la quantité de carbonate de calcium qu'elle doit déposer pour atteindre l'équilibre est de 36,13 mg/L. On remarque que cette quantité de CaCO<sub>3</sub> est supérieure à celles trouvées dans les cas des eaux n° 2,3 et 4.

Tableau II.2.5 Caractéristiques physico-chimiques et résultats des prévisions thermodynamiques de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 5)

	Valeur	Unité	en me/l	Résultats	Unité	Equilibres	Ca Cst.	Marbre	Unité	Equilibre	Atmosphère	Unité
Température	25,0	°C		Σ Cations	13,406 me/l	pH	7,06	7,17		pH	9,01	
Conductivité	1264	µS/cm	1264	Σ Anions	13,449 me/l	Delta pH	-0,4	-0,29		Delta pH	1,55	
pH	7,46			Balance	0,32 %	ΔCaCO <sub>3</sub>	-36,135 mg/l			Δ CO <sub>2</sub>	-19,983 mg/l	
TH	53,08	°f	10,616	HCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	28,873 mg/l	TAC	33,	29,387 °f		TAC	33,	°f
TA		°f		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	400,967 mg/l	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	73,294	50,814 mg/l		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,714 mg/l	
TAC	33	°f	6,6	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,793 mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	401,96	357,785 mg/l		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	351,68 mg/l	
CO <sub>2</sub> libre	20,49	mg/l	0,466	CO <sub>2</sub> Total	7,052 mM/l	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,314	0,357 mg/l		CO <sub>2</sub> Total	24,72 mg/l	
Calcium	102,12	mg/l	5,106	λ	-0,747	CO <sub>2</sub> Total	7,777	6,691 mM/l		ΔCO <sub>2</sub> t	6,189 mM/l	
Magnésium	67,07	mg/l	5,52	SatRatio	2,53	ΔCO <sub>2</sub> t	0,725	-0,361 mM/l		Satratio	-0,863 mM/l	
Sodium	63,23	mg/l	2,749	Type	Calcifiante	Calcium	102,12	87,666 mg/l		Type	77,98	
Potassium	1,19	mg/l	0,031	SatuCO <sub>2</sub>	40,41	SatuCO <sub>2</sub>	102,58	71,12				
Ammonium	0	mg/l										
Fer divalent	0	mg/l										
Manganèse	0	mg/l										
Chlorure	128,93	mg/l	3,632									
Sulfate	67,65	mg/l	1,409									
Nitrate	112,08	mg/l	1,808									
Nitrite	0	mg/l										
Fluorure	0	mg/l										

Unités d'Entrée | Unités de Sortie | Nom: ech5 | Calculer | Traiter... | Fermer | Mode de dosage du T.A.C. | Classe d'eau selon la Réglementation | Eau incrustante (Cl. 5)/Ca Cst | Indices et Constantes | Fichier: Import21.xls |

La représentation de LEGRAND-POIRIER-LEROY appliquée à l'eau n° 5 conduit aux courbes représentées sur la figure II.2.5. On note que la position du point figuratif est située dans la zone des eaux calcifiantes.

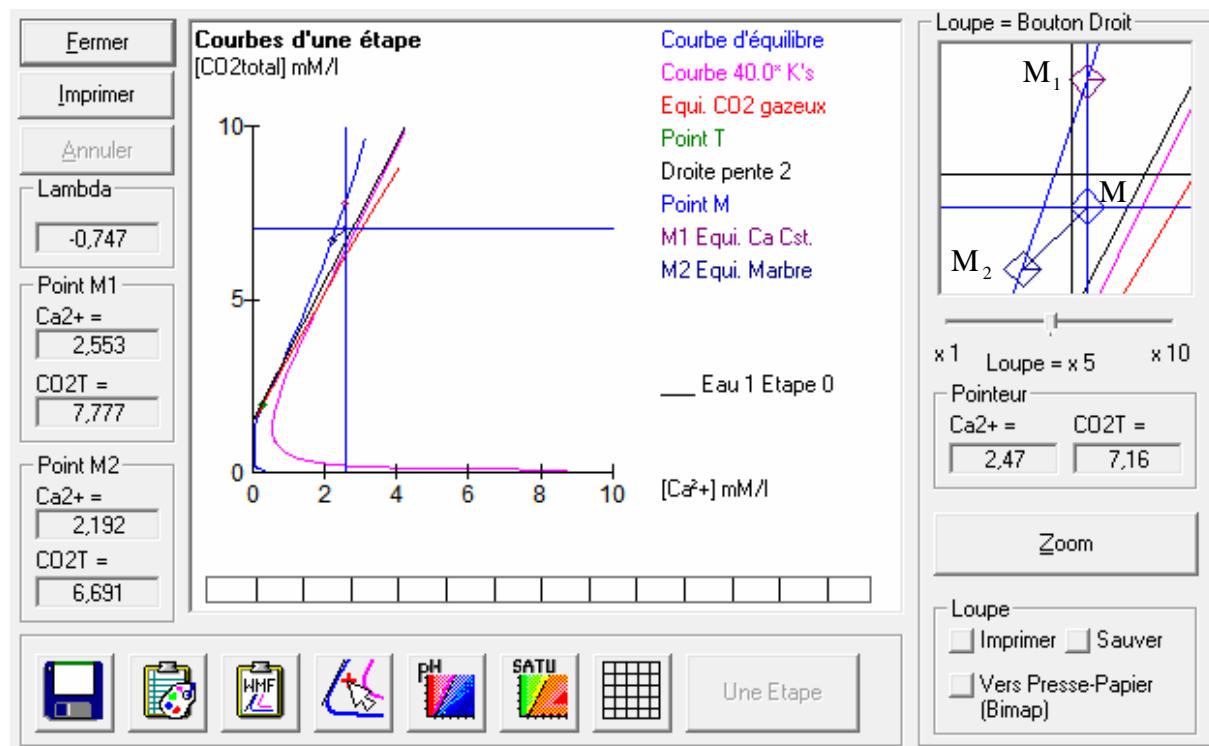
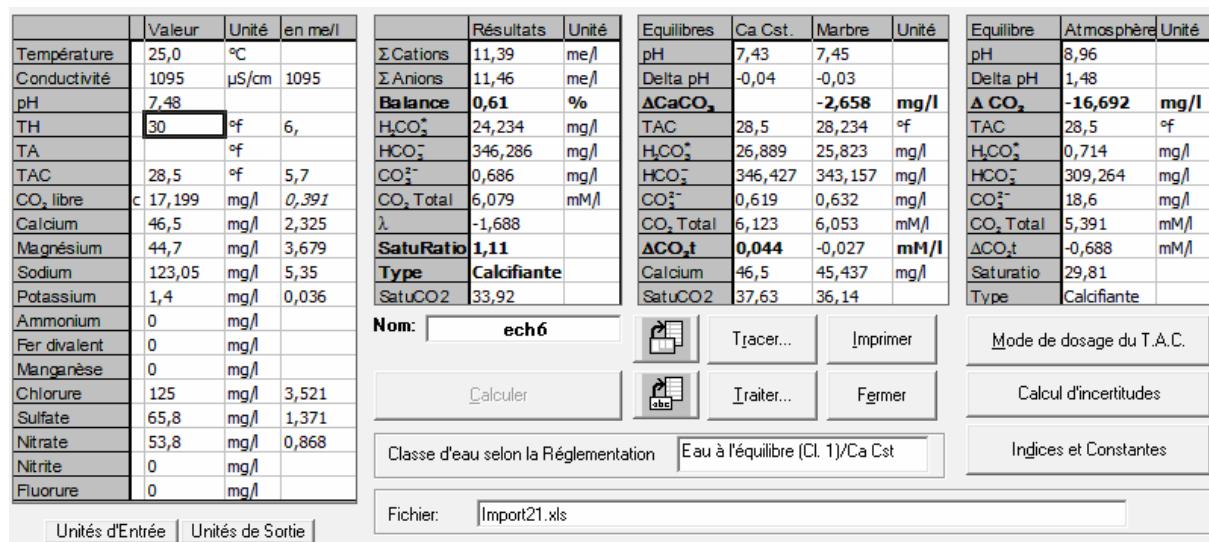


Figure II.2.5. Représentation de l'équilibre calco-carbonique selon LEGRAND-POIRIER-LEROY de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 5)

Les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les résultats des prévisions thermodynamiques de l'eau n° 6 sont données dans le tableau II.2.6. On note une valeur très satisfaisante de 0,61 % de la balance ionique. Le coefficient de sursaturation est de 1,11, ce qui prouve que cette eau est calcifiante et la quantité de carbonate de calcium qu'un litre de cette eau doit déposer pour atteindre l'équilibre est de 2,65 mg.

Il est à noter qu'à l'exception de l'échantillon de la région de Ait Melk (n° 1) qui est agressive, tous les autres échantillons sont entartrants. L'échantillon de la région de Belfaâ (n° 6) est le moins entartrant et cela peut être dû à sa dureté calcique qui est moyenne (30 °F). les eaux des régions Massa, Ait amira et Sidi Bibi (n° 2,3 et 4) qui ont des duretés calciques et des TAC élevés sont très entartrantes. L'eau la plus entartrante est celle de la région de Biougra (n°5) qui a une dureté calcique très élevée (53 °F) et aussi un TAC fort (33 °F).

Tableau II.2.6. Caractéristiques physico-chimiques et résultats des prévisions thermodynamiques de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 6)



La figure II.2.6 montre les courbes de l'équilibre calco-carbonique de l'eau n° 6 selon LEGRAND-POIRIER-LEROY. On remarque que la position du point figuratif est située dans la zone des eaux calcifiantes.

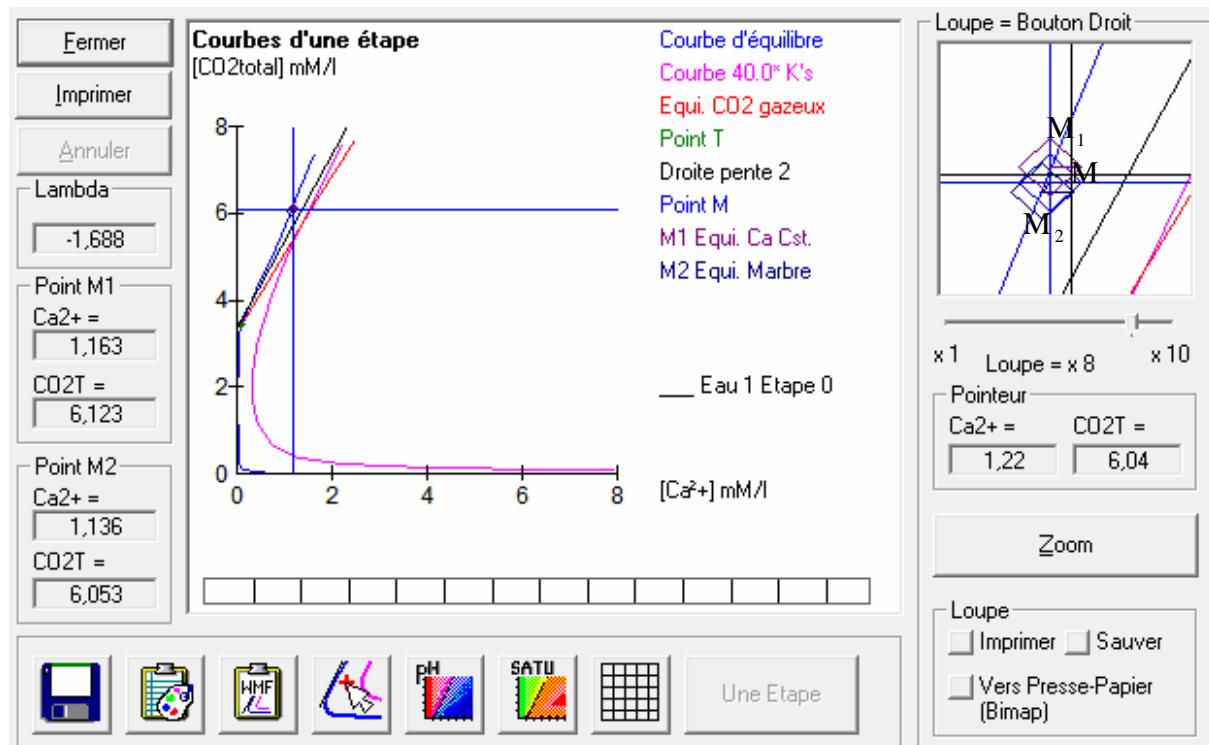


Figure II.2.6. Représentation de l'équilibre calco-carbonique selon LEGRAND-POIRIER-LEROY de l'eau d'irrigation de Chtouka (n° 6)

Les résultats des prévisions thermodynamiques des échantillons sélectionnés sont ainsi mis en évidence. Il est important de noter que le pouvoir entartrant n'est pas lié directement à la quantité de calcium ou d'hydrogénocarbonate contenue dans l'eau. Ainsi les mesures du TH et du TAC ne sont pas des méthodes suffisantes pour appréhender le pouvoir entartrant d'une eau. En effet, il a été remarqué lors de nombreuses études que des eaux de composition relativement identique en calcium et en hydrogénocarbonate ne précipitaient pas la même quantité et la même qualité de tartre [80,81].

L'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez long pour se manifester. Les grandeurs thermodynamiques seules sont insuffisantes pour prévoir la vitesse de formation du tartre. La cinétique de précipitation joue un rôle essentiel sur le caractère incrustant d'une eau, c'est pourquoi différents tests quantifiant le pouvoir entartrant ont été développés. Pour comprendre la cinétique de précipitation de carbonate de calcium, nous avons dans un premier moment essayé de mettre en œuvre une méthode simple d'étude du phénomène d'entartrage [43], dans un deuxième moment, nous avons appliqué la technique d'entartrage accéléré "LCGE". Pour l'évaluation du pouvoir entartrant des eaux de la région agricole de Chtouka.

### **II.3. Méthode de dégazage contrôlé (MDC)**

Les méthodes accélérées pour l'étude du phénomène d'entartrage ont marqué un tournant décisif dans l'étude des paramètres influençant l'incrustation du carbonate de calcium. Cependant, la plupart de ces méthodes ne permettent pas d'étudier ce phénomène dans des conditions thermodynamiques réalistes d'entartrage. C'est notamment le cas des méthodes électrochimiques. Au cours de cette étude, nous avons essayé de mettre en œuvre une méthode simple qui permet de suivre la précipitation du carbonate de calcium dans des conditions réelles, elle consiste à provoquer la précipitation du carbonate de calcium par un dégazage contrôlé (déplacement de l'équilibre calco-carbonique dans le sens de formation du carbonate de calcium) de la solution à étudier sous l'action de l'agitation. Le suivi des valeurs de pH au cours du temps permet de faire une description de la cinétique de précipitation.

#### **II.3.1. Optimisation des conditions opératoires**

L'optimisation de la dite méthode de dégazage contrôlé (MDC) a été réalisée en jouant sur un certain nombre de paramètres tels que : la vitesse de l'agitation, le volume de l'eau étudiée et la température. Tous ces paramètres doivent être contrôlés pour permettre la comparaison des résultats expérimentaux [43].

### II.3.1.1. Influence de la vitesse d'agitation

Nous nous sommes proposés d'étudier trois vitesses d'agitation différentes : V1 = 500 tr/min, V2 = 800 tr/min et V3 = 1000 tr/min en utilisant un barreau magnétique (10 mm x 3 mm). Les courbes obtenues sont rassemblées sur la Figure II.3.1. L'analyse de ces courbes conduit aux valeurs présentées dans le tableau II.3.1.

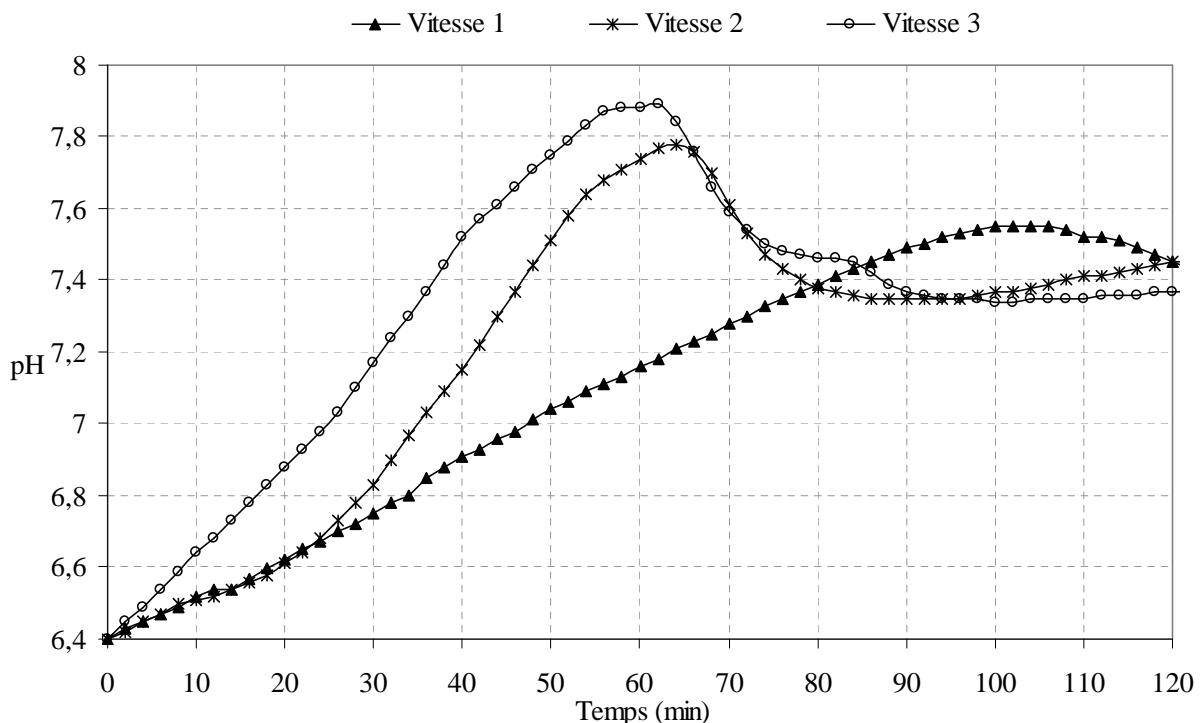


Figure II.3.1: Influence de la vitesse d'agitation sur le pouvoir entartrant d'une solution calco-carbonique à 60°F. T= 25°C et Veau= 150 ml.

Tableau II.3.1 : Temps de germination ( $T_g$ ) et pH de germination ( $pH_g$ ) pour des vitesses d'agitation croissantes de la solution calco-carbonique pure à 60 °F. T= 25°C et Veau= 150 ml.

Vitesse d'agitation	V1	V2	V3
$T_g$ (min)	104	64	60
$pH_g$	7,55	7,78	7,88

On constate que le temps de germination dépend de la vitesse d'agitation. Il est réduit de 44 minutes lorsqu'on passe de la vitesse V1 à la vitesse V3. La valeur du pH au point de germination augmente avec la vitesse d'agitation.

L'augmentation de la vitesse d'agitation accélère le dégazage de la solution calco-carbonique (départ de CO<sub>2</sub>) et conduit à des temps d'entartrage plus courts. Après cette série d'essais, la vitesse d'agitation sera fixée à V3 pour toutes les expériences qui suivront.

### II.3.1.2. Influence de la quantité d'eau

Pour l'étude de l'influence de la quantité d'eau, nous avons choisi trois volumes différents 150, 200, et 250 ml. La Figure II.3.2. montre les résultats obtenus. Les temps et les pH de germination déduits de ces courbes sont rassemblés dans le tableau II.3.2.

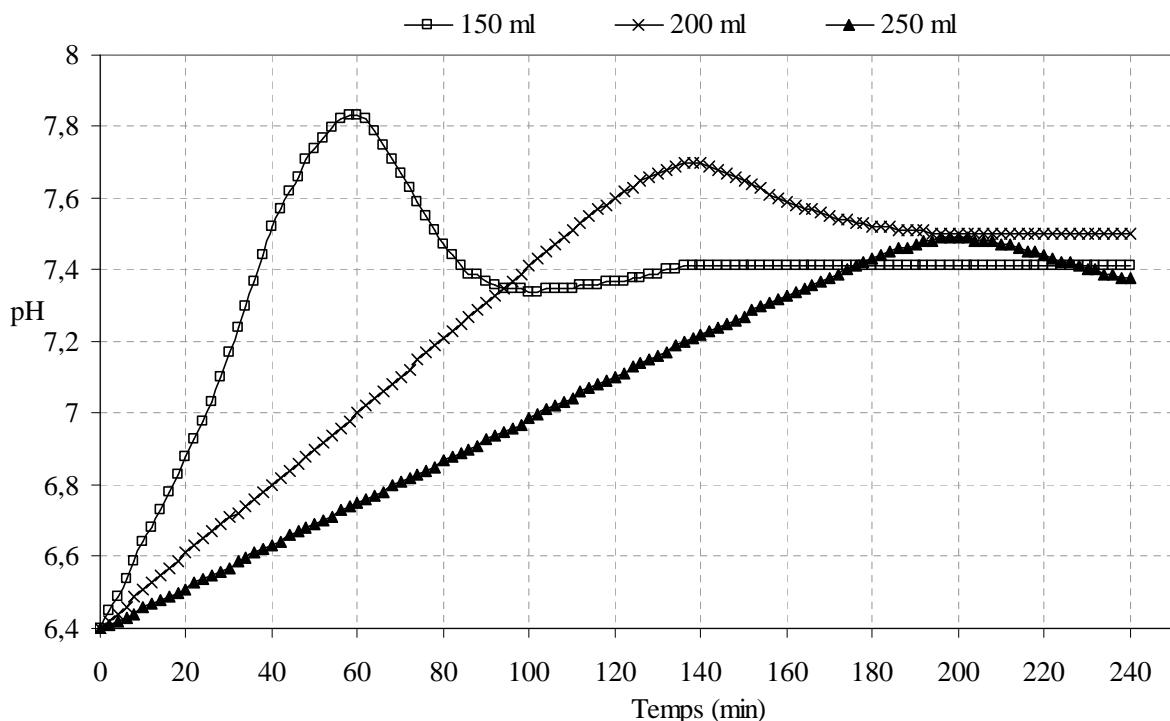


Figure II.3.2 : Influence de la quantité d'eau sur le pouvoir entartrant d'une solution calco-carbonique à 60°F. T = 25°C et V<sub>ag</sub> = V3.

Tableau II.3.2: Temps de germination (T<sub>g</sub>) et pH de germination (pH<sub>g</sub>) à différentes quantités de l'eau calco-carbonique pure à 60 °F. T=25 °C et V<sub>ag</sub>= V3.

Volume d'eau (ml)	150	200	250
T <sub>g</sub> (min)	60	138	200
pH <sub>g</sub>	7,83	7,70	7,49

Le temps de germination est multiplié par 2,4 et 3,4 respectivement pour des quantités de la solution calco-carbonique de 200 et 250 ml par rapport à l'essai avec un volume de 150

ml. L'augmentation du volume de la solution, à vitesse d'agitation constante, entraîne une diminution de la vitesse de dégazage et par conséquent on observe une augmentation du temps de germination.

La valeur du pH au point de germination diminue quand la quantité de la solution calco-carbonique augmente, elle passe de 7,83 pour le volume de 150 ml à 7,49 pour le volume de 250 ml. Dans la suite de ce travail, le volume de la solution à étudier sera fixé à 150 ml.

### II.3.1.3. Influence de la température

Les températures choisies sont 25, 40 et 60°C. La Figure II.3.3 compare les résultats obtenus. Le tableau II.3.3 donne les valeurs des temps et des pH de germination.

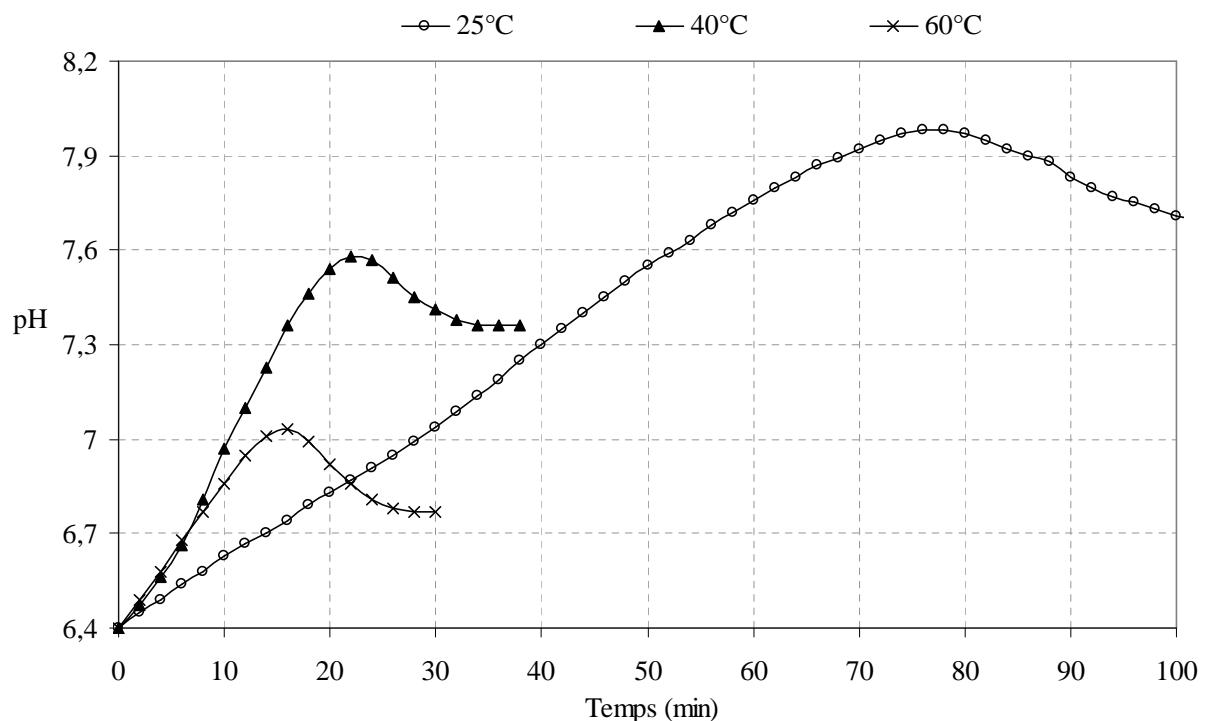


Figure II.3.3 : Influence de la température sur le pouvoir entartrant de la solution calco-carbonique à 60°F. Volume = 150 ml et  $V_{ag} = V_3$ .

Figure II.3.3: Temps de germination ( $T_g$ ) et les pH de germination ( $pH_g$ ) d'une eau calco-carbonique pure à 60 °F à différentes températures. Veau = 150 ml et  $V_{ag} = V_3$ .

Température (°C)	25	40	60
Tg (min)	78	22	16
pHg	7,98	7,58	7,03

On constate que le temps de germination diminue fortement quand la température augmente. En effet, l'augmentation de l'entartrage avec la température est due à la diminution de la solubilité du dioxyde de carbone et à la variation des constantes des équilibres carbonique et calco-carbonique avec la température.

La méthode de dégazage contrôlé présentée ici constitue une technique d'évaluation du pouvoir entartrant aisée à mettre au point, car elle repose sur le simple dégazage de la solution sous l'effet de l'agitation. Cette technique permet d'étudier la cinétique de précipitation de carbonate de calcium dans des conditions thermodynamiques réalistes d'entartrage.

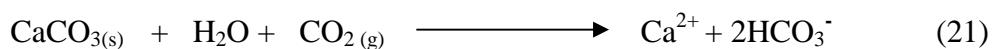
## II.4. Méthode LCGE

La technique L.C.G.E. nous a fourni plusieurs informations sur la précipitation du carbonate de calcium. L'exploitation de ces informations sera détaillée dans les paragraphes qui suivent.

### II.4.1. Présentation des résultats expérimentaux

Nous représentons ci-dessous les résultats expérimentaux effectués à partir d'une eau calco-carbonique pure de  $T_{Ca} = 40$  °F. Cet exemple nous permet de bien illustrer le déroulement des manipulations, les calculs d'exploitation effectués et les informations qu'on peut déduire.

Une eau calco-carbonique pure est une solution d'ions de calcium et d'ions hydrogénocarbonate formés par la dissolution, dans l'eau désionisée, de carbonate de calcium, au moyen de dioxyde de carbone selon la réaction :



La dissolution de carbonate de calcium par barbotage de dioxyde de carbone devient totale au bout d'un temps de l'ordre de dix heures. Cette solution ne contient que des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et des anions  $\text{HCO}_3^-$  à l'exclusion de tout autre cation ou anion sauf les anions

carbonates pouvant se former par légère dismutation des anions hydrogénocarbonates selon la réaction :



Les conditions de l'essai, sont données dans le tableau II.4.1.1.

Tableau II.4.1.1. Conditions de l'essai de la solution calco-carbonique pure à 40 °F.

Cellule	Gaz			Solution			Température			Temps
Nature	Nature	Débit (L/min)	P.CO <sub>2</sub> (atm)	TCai (°F)	Volume (ml)	pHi	Bain T (°C)	Bain C (°C)	T° Cellule (°C)	
Verre	Air	8	3,00 E-04.	40	500	7	40	30	25	120 min

Les résultats bruts et les calculs effectués à partir de ces résultats sont donnés dans le tableau II.4.1.2.

Tableau II.4.1.2. Résultats expérimentaux de l'essai de la solution calco-carbonique pure à 40°F.

solution calco-carbonique pure à 40 °F						
temps (min)	pH	TCa (°F)	TAC (°F)	PCO2_eq	βcal	βarg
0	7	40,00	37,50	5,56E-02	3,39E+00	2,13E+00
2	7,99	40,00	37,50	5,69E-03	3,31E+01	2,08E+01
4	8,28	40,00	37,50	2,92E-03	6,46E+01	4,06E+01
6	8,41	40,00	37,50	2,16E-03	8,72E+01	5,47E+01
8	8,45	40,00	37,50	1,97E-03	9,56E+01	6,00E+01
10	8,54	40,00	37,50	1,60E-03	1,18E+02	7,38E+01
12	8,56	40,00	36,67	1,50E-03	1,20E+02	7,56E+01
14	8,54	36,40	35,88	1,53E-03	1,02E+02	6,43E+01
16	8,48	36,20	35,20	1,73E-03	8,70E+01	5,46E+01
18	8,41	35,38	34,59	2,00E-03	7,11E+01	4,47E+01
20	8,3	34,25	34,05	2,53E-03	5,26E+01	3,30E+01
22	8,28	33,17	33,57	2,61E-03	4,80E+01	3,01E+01
24	8,25	32,13	32,54	2,71E-03	4,20E+01	2,64E+01
26	8,24	31,20	31,74	2,71E-03	3,89E+01	2,44E+01
28	8,23	31,20	31,00	2,71E-03	3,71E+01	2,33E+01
30	8,22	29,30	30,30	2,71E-03	3,33E+01	2,09E+01
32	8,22	28,60	29,66	2,65E-03	3,18E+01	2,00E+01
34	8,24	27,62	29,05	2,48E-03	3,15E+01	1,98E+01

36	8,24	26,00	28,47	2,43E-03	2,91E+01	1,83E+01
38	8,25	26,00	27,93	2,33E-03	2,92E+01	1,83E+01
40	8,26	25,37	27,66	2,25E-03	2,89E+01	1,81E+01
42	8,26	24,68	27,34	2,23E-03	2,78E+01	1,74E+01
44	8,26	24,03	27,06	2,20E-03	2,67E+01	1,68E+01
46	8,27	23,40	26,67	2,12E-03	2,63E+01	1,65E+01
48	8,27	23,00	26,31	2,09E-03	2,55E+01	1,60E+01
50	8,28	22,83	25,96	2,02E-03	2,55E+01	1,60E+01
52	8,29	22,23	25,62	1,95E-03	2,51E+01	1,58E+01
54	8,28	21,69	25,29	1,97E-03	2,36E+01	1,48E+01
56	8,3	21,30	24,98	1,86E-03	2,40E+01	1,51E+01
58	8,29	21,22	24,68	1,88E-03	2,31E+01	1,45E+01
60	8,3	20,80	24,38	1,81E-03	2,29E+01	1,44E+01
62	8,3	20,80	24,10	1,79E-03	2,26E+01	1,42E+01
64	8,3	20,80	23,83	1,77E-03	2,24E+01	1,40E+01
66	8,3	18,50	23,56	1,75E-03	1,97E+01	1,23E+01
68	8,31	18,12	23,31	1,69E-03	1,95E+01	1,22E+01
70	8,32	17,76	22,50	1,60E-03	1,89E+01	1,18E+01
72	8,32	17,41	21,70	1,54E-03	1,78E+01	1,12E+01
74	8,33	17,08	20,87	1,45E-03	1,72E+01	1,08E+01
76	8,33	16,76	19,72	1,37E-03	1,60E+01	1,00E+01
78	8,34	16,46	19,39	1,31E-03	1,58E+01	9,91E+00
80	8,34	16,17	19,06	1,29E-03	1,52E+01	9,57E+00
82	8,34	15,90	18,74	1,27E-03	1,47E+01	9,25E+00
84	8,35	15,60	18,43	1,22E-03	1,45E+01	9,14E+00
86	8,36	15,60	18,13	1,17E-03	1,46E+01	9,19E+00
88	8,36	15,60	17,83	1,15E-03	1,44E+01	9,04E+00
90	8,36	15,30	17,54	1,14E-03	1,39E+01	8,73E+00
92	8,37	15,22	17,26	1,09E-03	1,39E+01	8,74E+00
94	8,37	14,70	16,43	1,04E-03	1,28E+01	8,04E+00
96	8,37	14,50	15,98	1,01E-03	1,23E+01	7,71E+00
98	8,37	13,80	15,00	9,49E-04	1,10E+01	6,89E+00
100	8,38	13,00	15,00	9,27E-04	1,06E+01	6,64E+00
102	8,38	13,00	15,00	9,27E-04	1,06E+01	6,64E+00
104	8,38	13,00	15,00	9,27E-04	1,06E+01	6,64E+00
106	8,38	13,00	15,00	9,27E-04	1,06E+01	6,64E+00
108	8,38	13,00	15,00	9,27E-04	1,06E+01	6,64E+00
110	8,38	13,00	15,00	9,27E-04	1,06E+01	6,64E+00
112	8,38	13,00	15,00	9,27E-04	1,06E+01	6,64E+00
114	8,38	13,00	15,00	9,27E-04	1,06E+01	6,64E+00
116	8,38	13,00	15,00	9,27E-04	1,06E+01	6,64E+00
118	8,38	13,00	15,00	9,27E-04	1,06E+01	6,64E+00
120	8,38	13,00	15,00	9,27E-04	1,06E+01	6,64E+00

A partir de toutes ces valeurs, sont tracées les courbes de variation suivantes :

- ✓  $\text{pH} = f(t)$ , (Figure II.4.1.1)
- ✓  $\text{TCa} = f(t)$ , (Figure II.4.1.2)
- ✓  $\text{TAC} = f(t)$ , (Figure II.4.1.3)
- ✓  $\beta = f(t)$ , (Figure II.4.1.4)
- ✓  $\text{PCO}_2 = f(t)$ , (Figure II.4.1.5)
- ✓ La trajectoire du point figuratif de l'eau, soit le chemin de sursaturation par rapport à la courbe d'équilibre figure (Figure II.4.1.6)

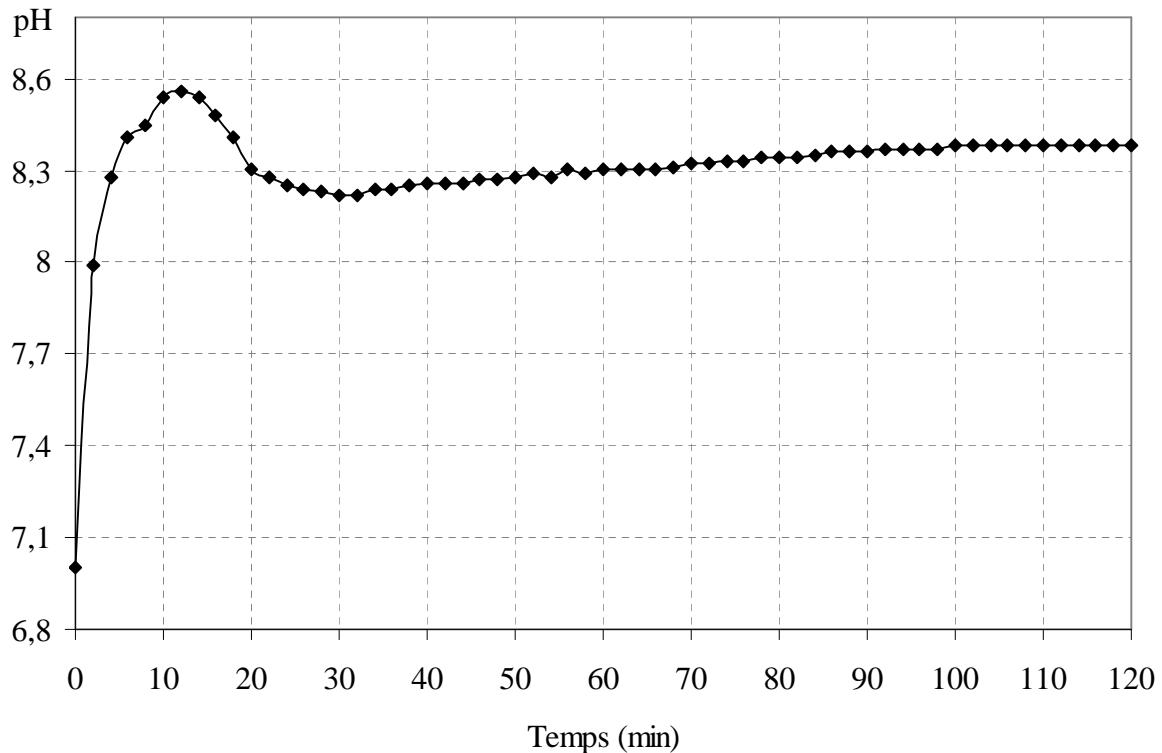


Figure II.4.1.1. Courbe de pH en fonction du temps pour la solution calco-carbonique pure à 40 °F

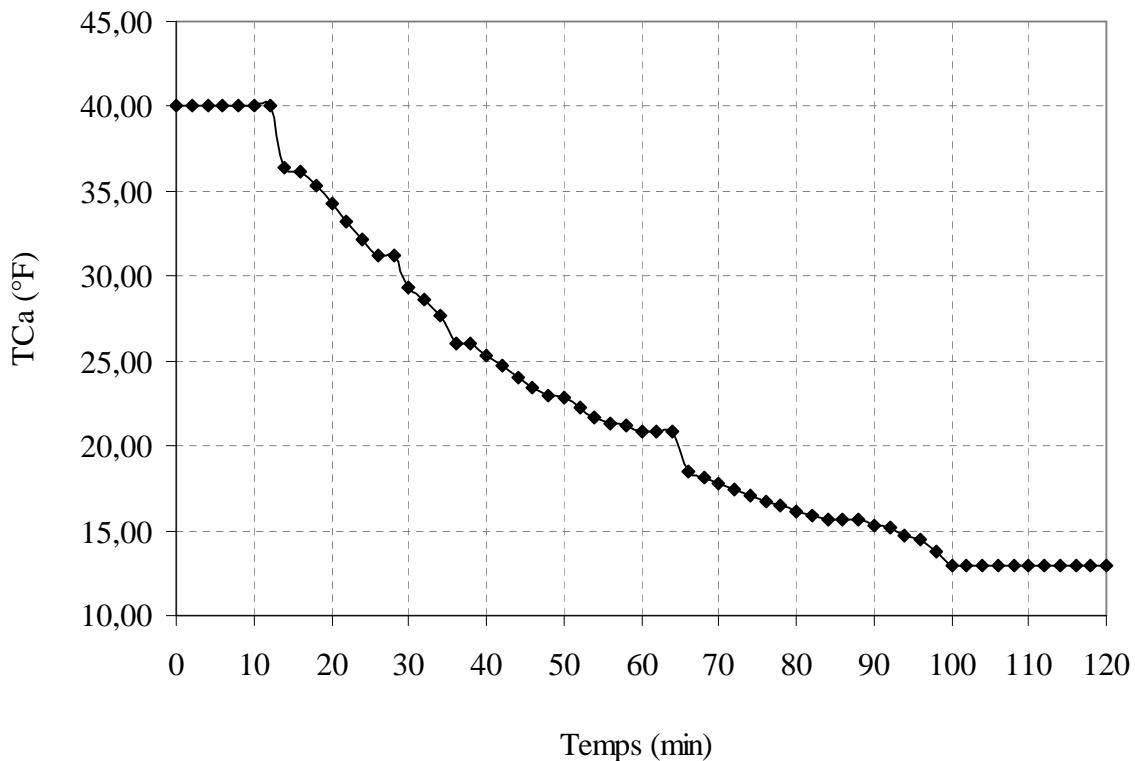


Figure II.4.1.2. Courbe de variation de TCa en fonction du temps pour la solution calco-carbonique pure à 40 °F

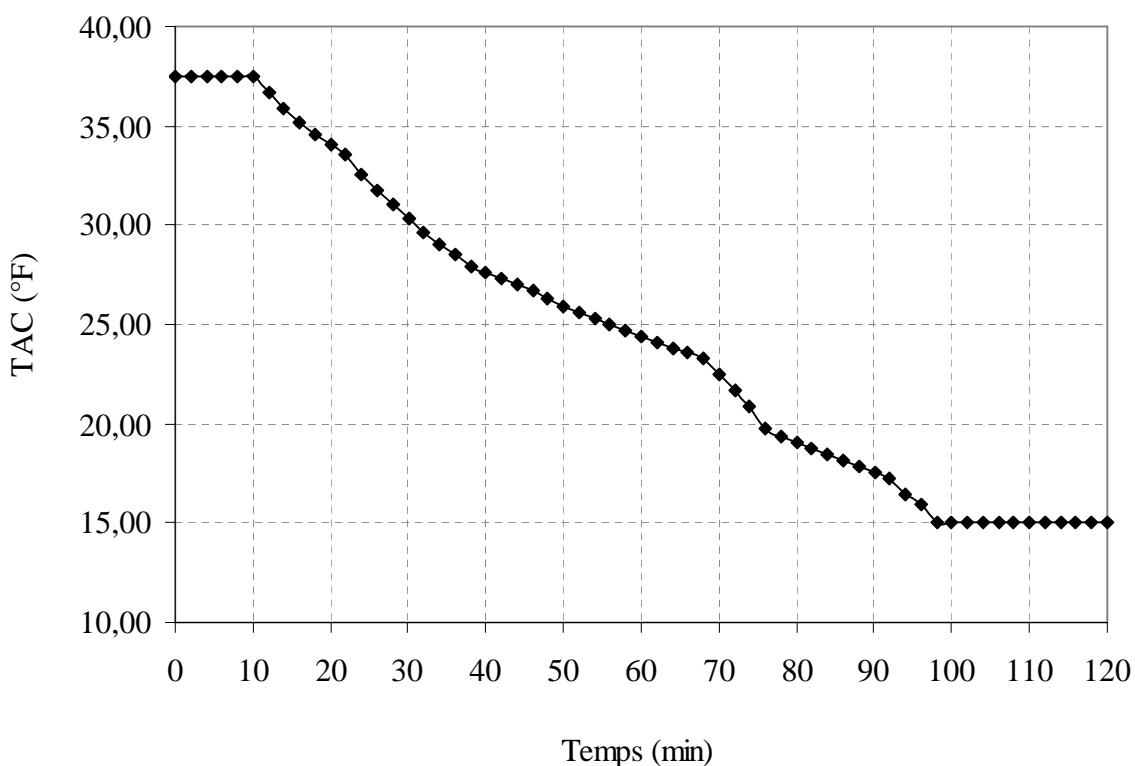


Figure II.4.1.3. Courbe de variation de TAC en fonction du temps pour la solution calco-carbonique pure à 40 °F

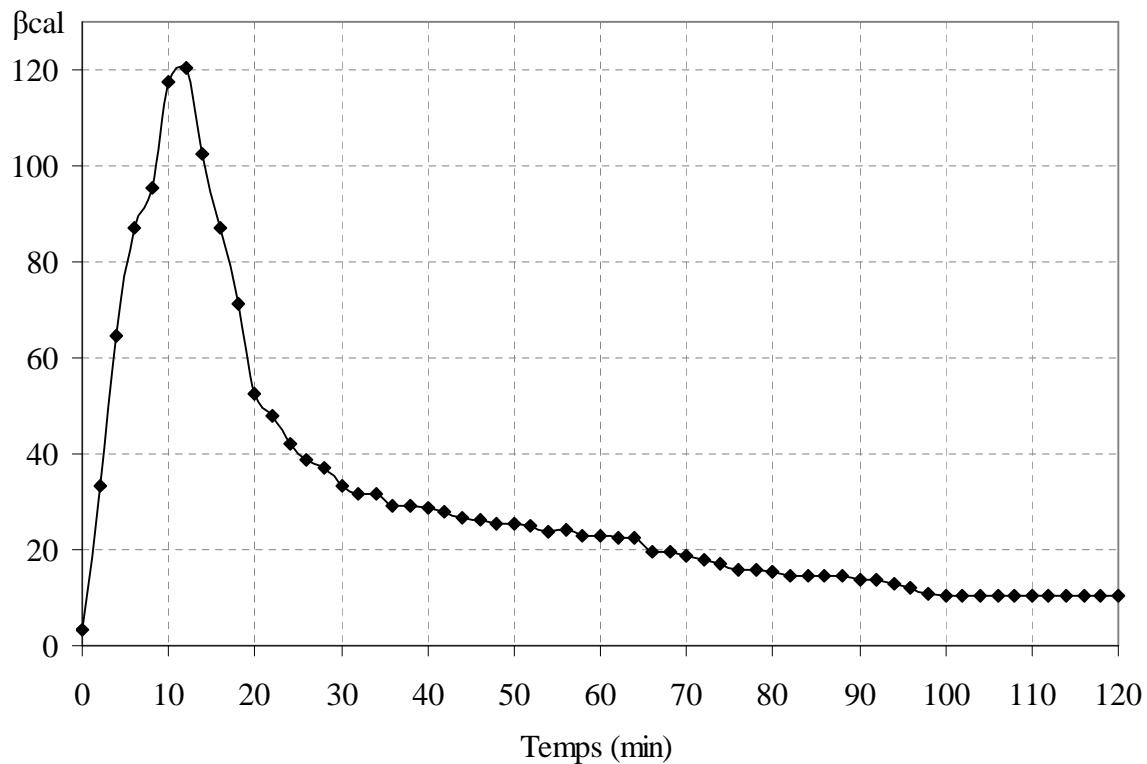


Figure II.4.1.4. Taux de sursaturation de la calcite en fonction du temps pour la solution calco-carbonique pure à 40 °F

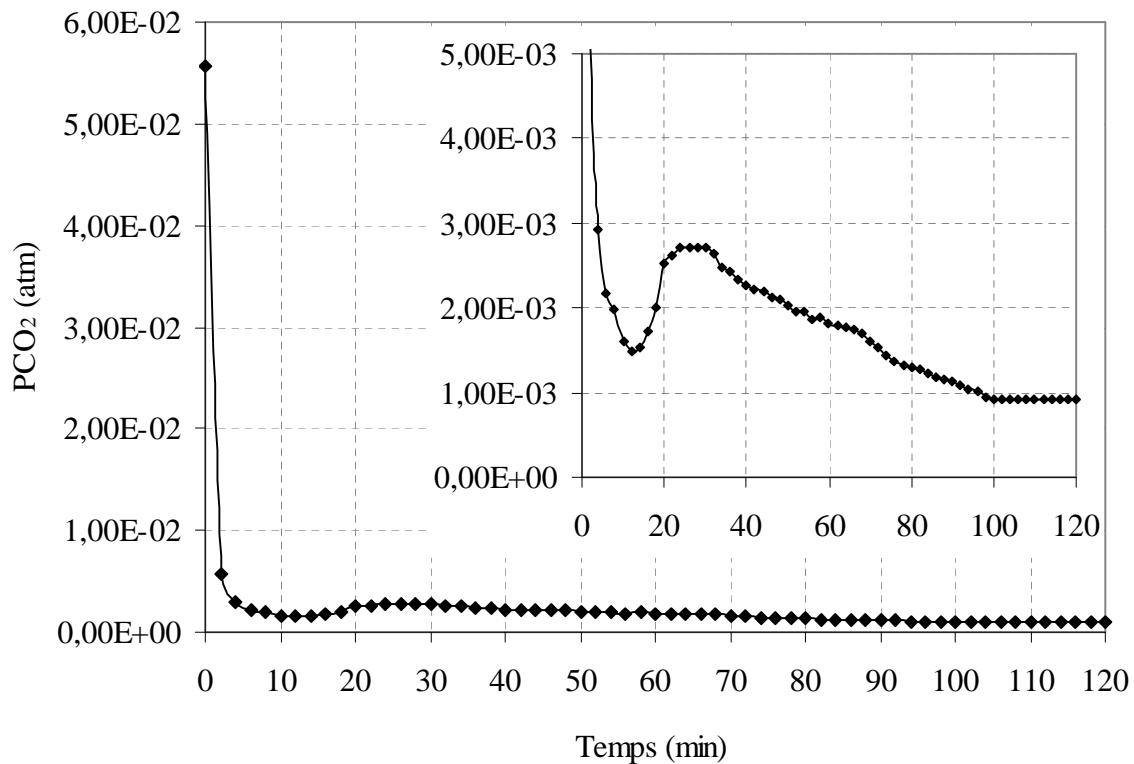


Figure II.4.1.5. Courbe de variation de PCO<sub>2</sub> en fonction du temps pour la solution calco-carbonique pure à 40 °F

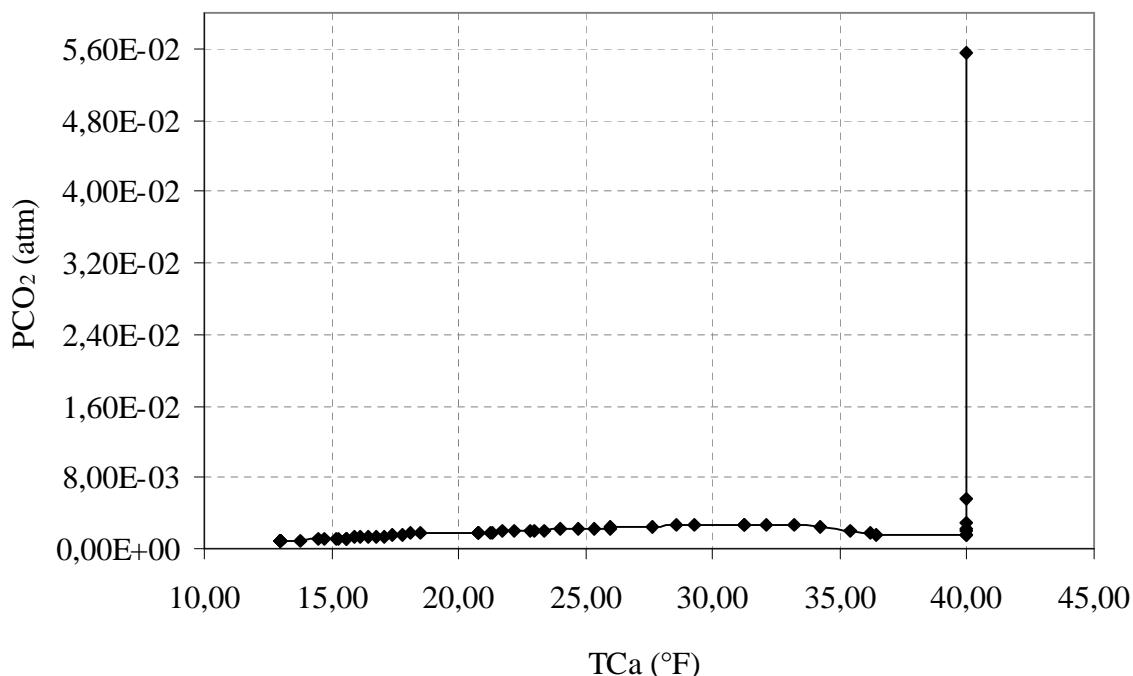


Figure II.4.1.6. Chemin de saturation d'un essai dans le plan (TCa, PCO<sub>2</sub>)

On peut, à propos de cet essai, faire les observations suivantes :

- ✓ L'augmentation du pH en fonction du temps, qui est très rapide pendant les premières minutes, atteint une valeur maximale égale à 8.56 après 12 minutes et accuse ensuite une chute qui est légèrement faible au début (0,02 unité de pH).
- ✓ La variation du pH reflète les deux réponses cumulées du transfert de gaz à l'interface gaz/liquide et de réaction chimique en phase liquide. Aucune évolution du TCa n'est perceptible avant que la chute du pH ne débute.
- ✓ La précipitation débute lorsque le pH commence à chuter après avoir atteint sa valeur maximale qui est égale à 8.56 (pH cible).
- ✓ La pression de CO<sub>2</sub> (Figure II.4.1.5) passe par un maximum ( $2,71 \cdot 10^{-3}$  atm) juste après le point de décrochement de la précipitation puis elle chute de nouveau signalant que la germination s'amorce avant que le dégazage ne soit complet.
- ✓ Le TCa commence à diminuer en même temps que le pH indiquant le début de la précipitation. Nous remarquons que le temps de germination déduit de la courbe TCa = f(t) est égale à celui déduit de la courbe pH = f(t). Une légère différence entre ces deux valeurs est parfois observée. Les premiers germes sont difficiles à détecter par dosage volumétrique qui se fait toutes les deux minutes.

- ✓ Au début de la précipitation de  $\text{CaCO}_3$ , la vitesse de précipitation est relativement importante (chute importante de TCa). Elle diminue ensuite progressivement quand on s'approche des conditions d'équilibre.

#### II.4.2. Essai de reproductibilité

Une série d'essais de reproductibilité a été faite sur l'eau calco-carbonique pure pour déterminer la valeur du temps de germination expérimental ainsi que la valeur des constantes cinétiques  $K_{DC}$  et  $K_{RC}$  de modèle diffusionnel et de modèle de Reddy par rapport à la calcite respectivement.

Ces essais ont été effectués dans les conditions suivantes :

- ✓  $\text{TCa} = 40 \text{ }^{\circ}\text{F}$ .
- ✓ Température =  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- ✓ Gaz utilisé : air de  $\text{PCO}_2 = 3.10^{-4} \text{ atm}$ .
- ✓ Débit du gaz = 8 l/min.
- ✓ Nature de la cellule : Verre.
- ✓ Volume de la solution :  $500 \text{ cm}^3$ .
- ✓ Durée de l'expérience : 120 min.

Les évolutions temporelles du pH, TCa,  $\text{PCO}_2$  et du taux de sursaturation de la calcite ( $\beta_{\text{cal}}$ ) sont représentées sur les figures suivantes :

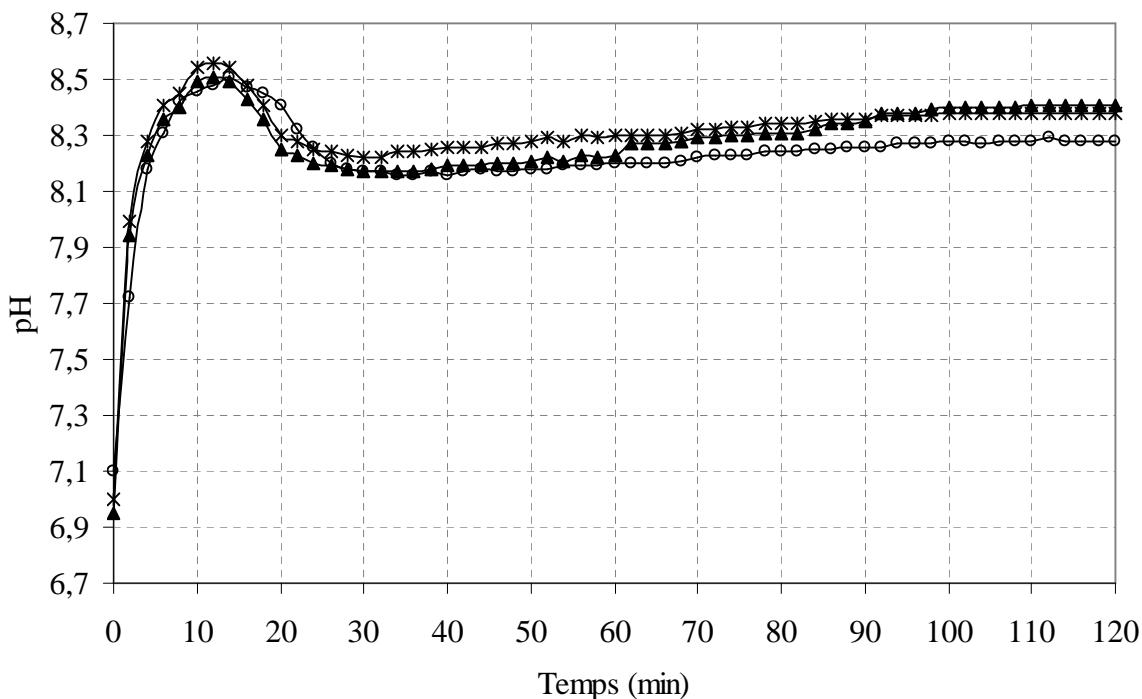


Figure II.4.2.1. Courbe de pH en fonction du temps.

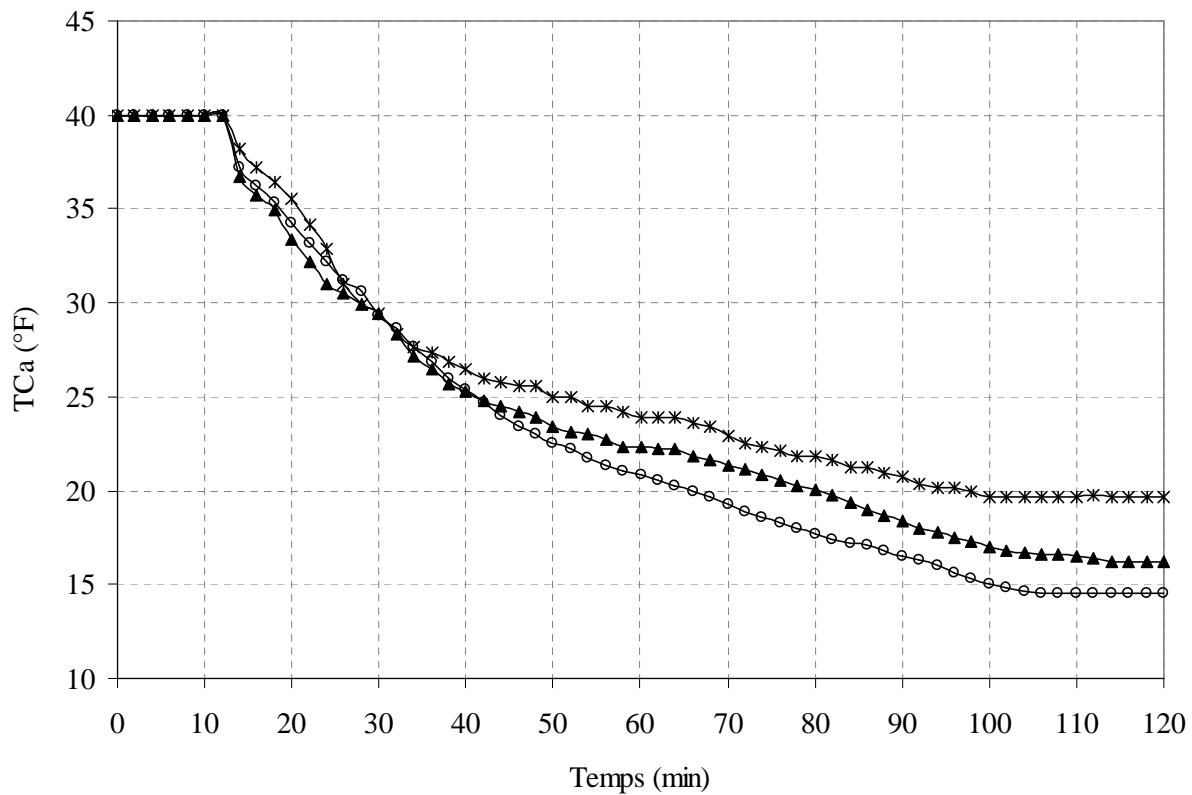


Figure II.4.2.2. Courbe de variation de TCa en fonction du temps.

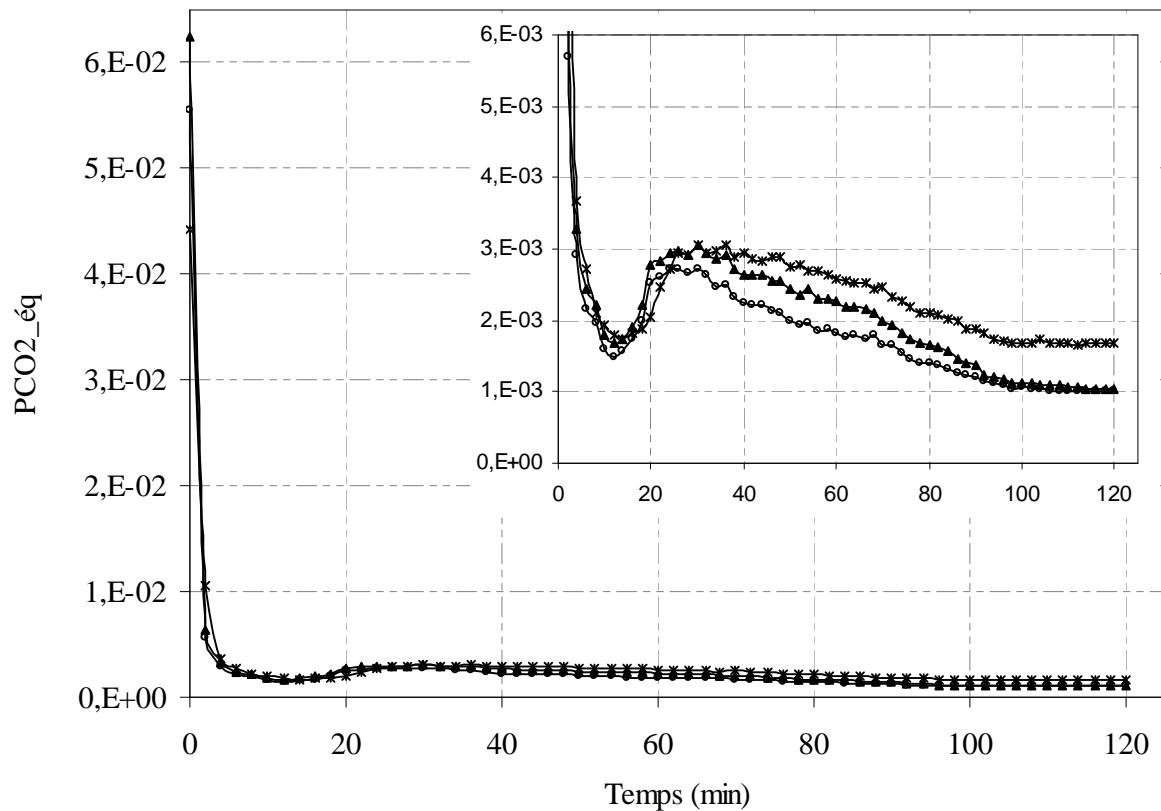


Figure II.4.2.3. Courbe de variation de PCO<sub>2</sub> en fonction du temps.

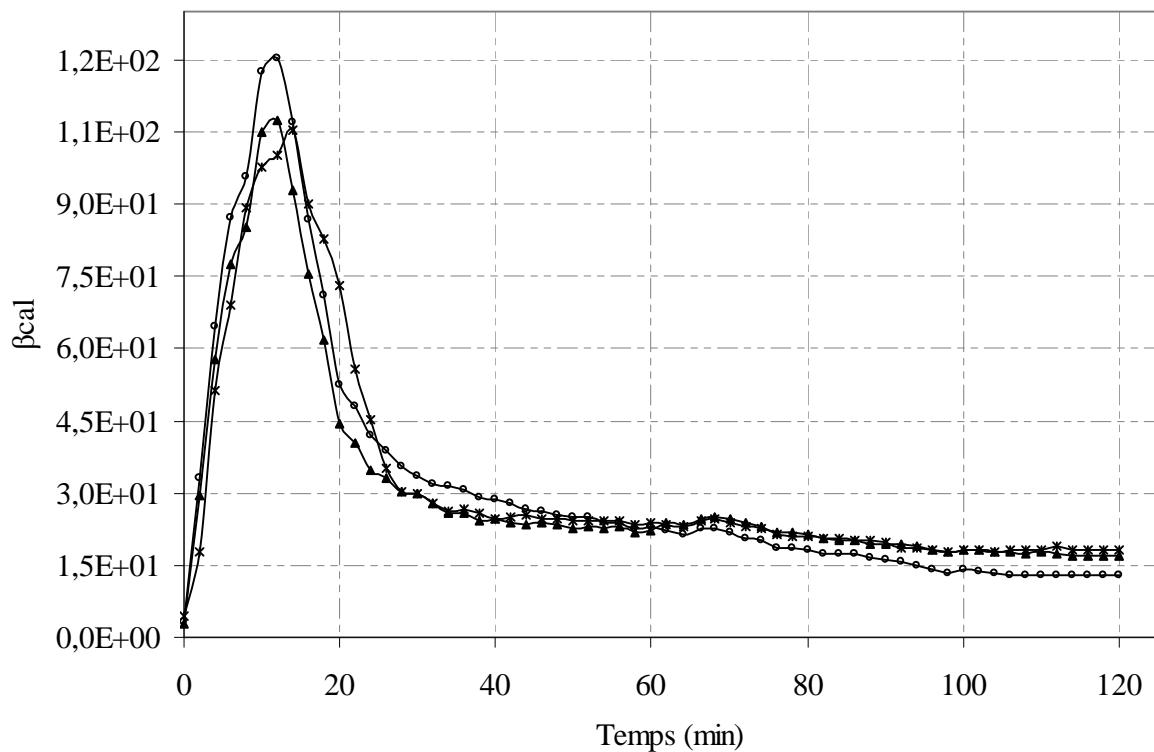


Figure II.4.2.4. Taux de sursaturation de la calcite en fonction du temps.

Sur le tableau (II.4.2.1), nous avons reporté les valeurs du temps de germination qui confirment une bonne reproductibilité de ces essais ( $\Delta T_g = \pm 1\text{min}$ ), ainsi que les valeurs des constantes cinétiques et les coefficients de régression obtenus de la modélisation cinétique par les modèles du premier et du second ordre par rapport à la calcite. On note pour tous ces essais, que la courbe de variation  $T_{\text{Ca}} = f(t)$  est mieux modélisée par un modèle cinétique du second ordre.

Tableau II.4.2.1. Temps de germination ( $T_g$ ) et modélisation cinétique des essais de reproductibilité

Essais	1 <sup>er</sup>	2 <sup>ème</sup>	3 <sup>ème</sup>
$T_g$ (min)	14	16	15
$K_{D\text{calcite}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$9,07 \cdot 10^{-3}$
$R^2$	0,98	0,97	0,97
$K_{R\text{calcite}}$ ( ${}^\circ\text{F}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$8,48 \cdot 10^{-4}$	$6,66 \cdot 10^{-4}$	$4,86 \cdot 10^{-4}$
$R^2$	0,98	0,99	0,99

### II.4.3. Etude comparative des eaux sélectionnées

Cette étude a été réalisée sur six échantillons d'eau sélectionnés dont les caractéristiques physico-chimiques sont données au tableau II.1.4 (page 71) [75]. Les évolutions temporelles du TAC, du pH, de la pression de CO<sub>2</sub>, et du coefficient de sursaturation  $\beta$  vis-à-vis de la calcite sont représentées sur les figures II.4.3.1 à II. 4.3.4. L'analyse de ces courbes et la modélisation cinétique conduisent aux valeurs présentées dans le tableau II. 4.2.2.

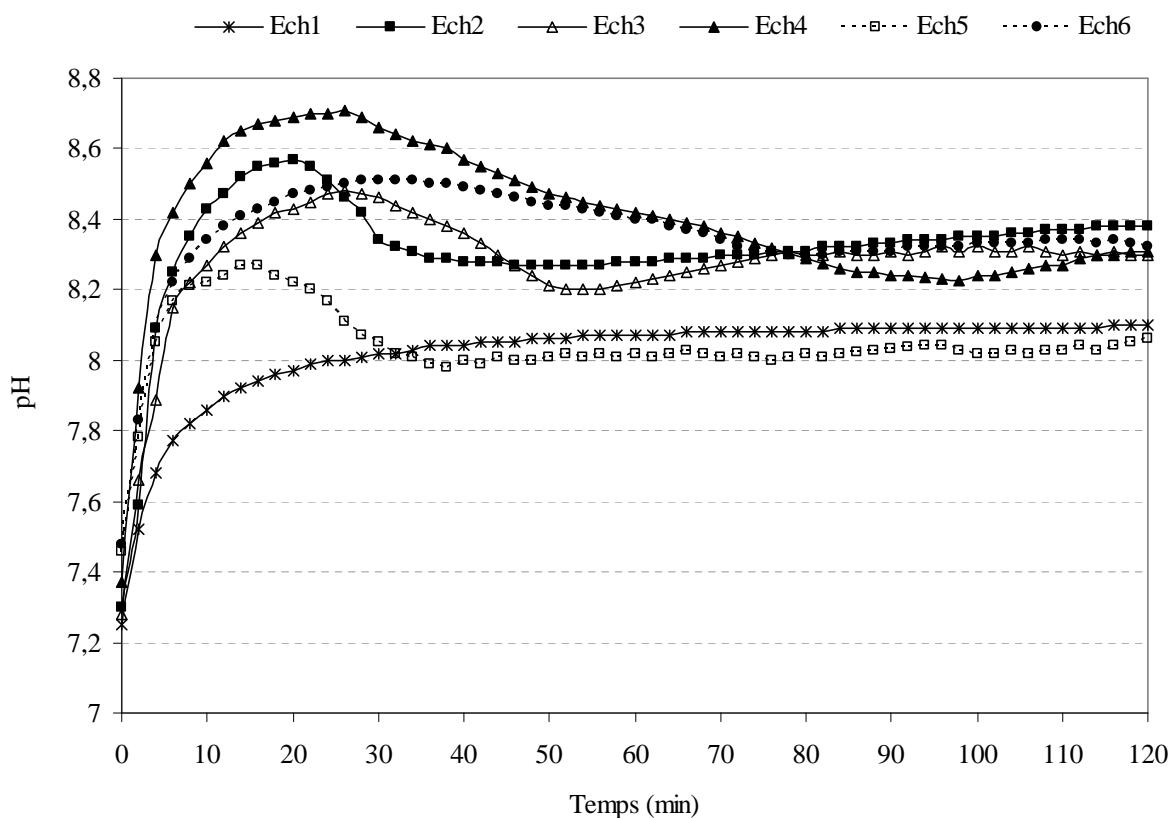
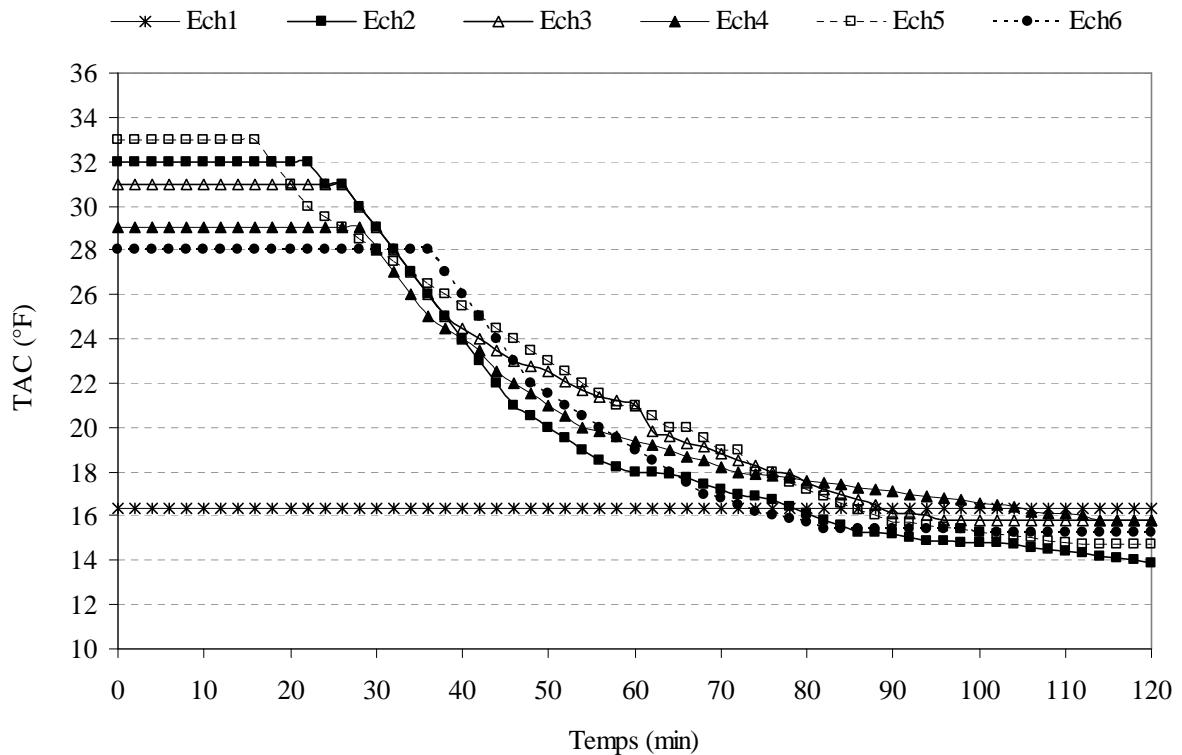
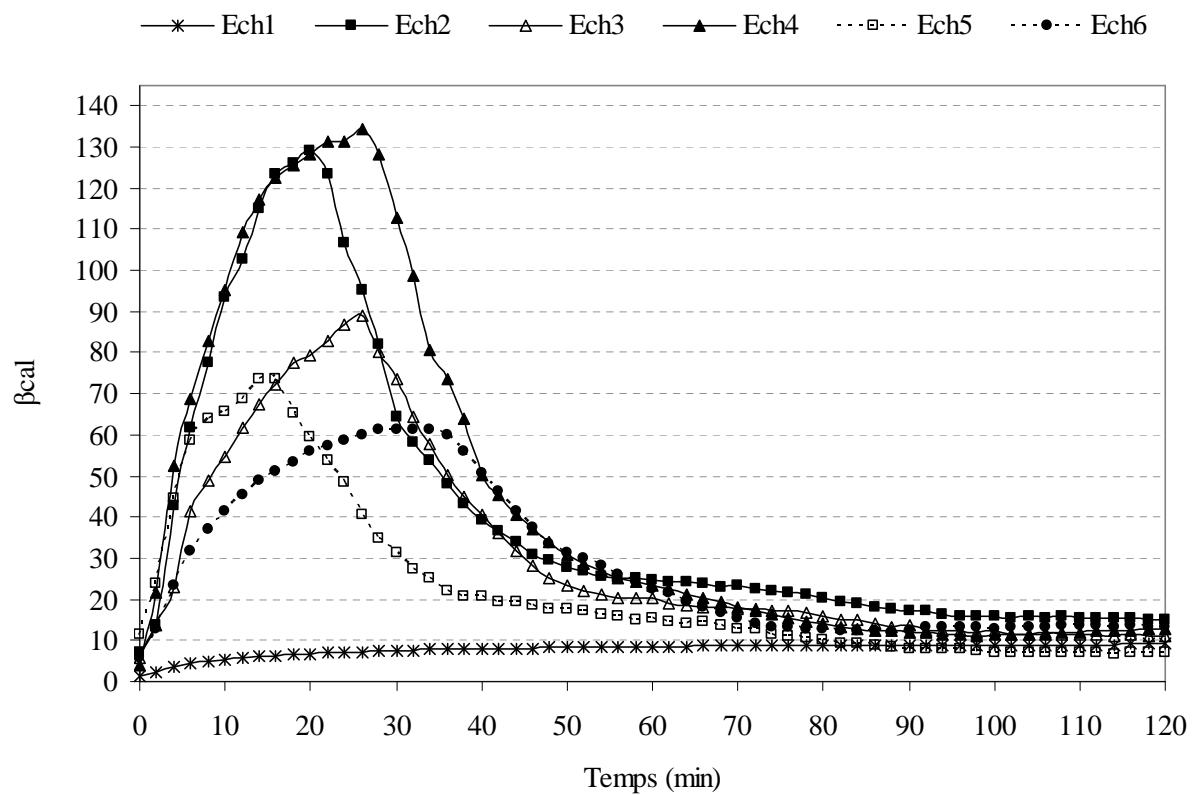


Figure II.4.3.1 : Courbe pH en fonction du temps des eaux sélectionnées de la région agricole de Chtouka.



**Figure II.4.3.2 :** Courbe TCa en fonction du temps des eaux sélectionnées de la région agricole de Chtouka.



**Figure II.4.3.3.** Taux de sursaturation de la calcite en fonction du temps des eaux sélectionnées de la région agricole de Chtouka.

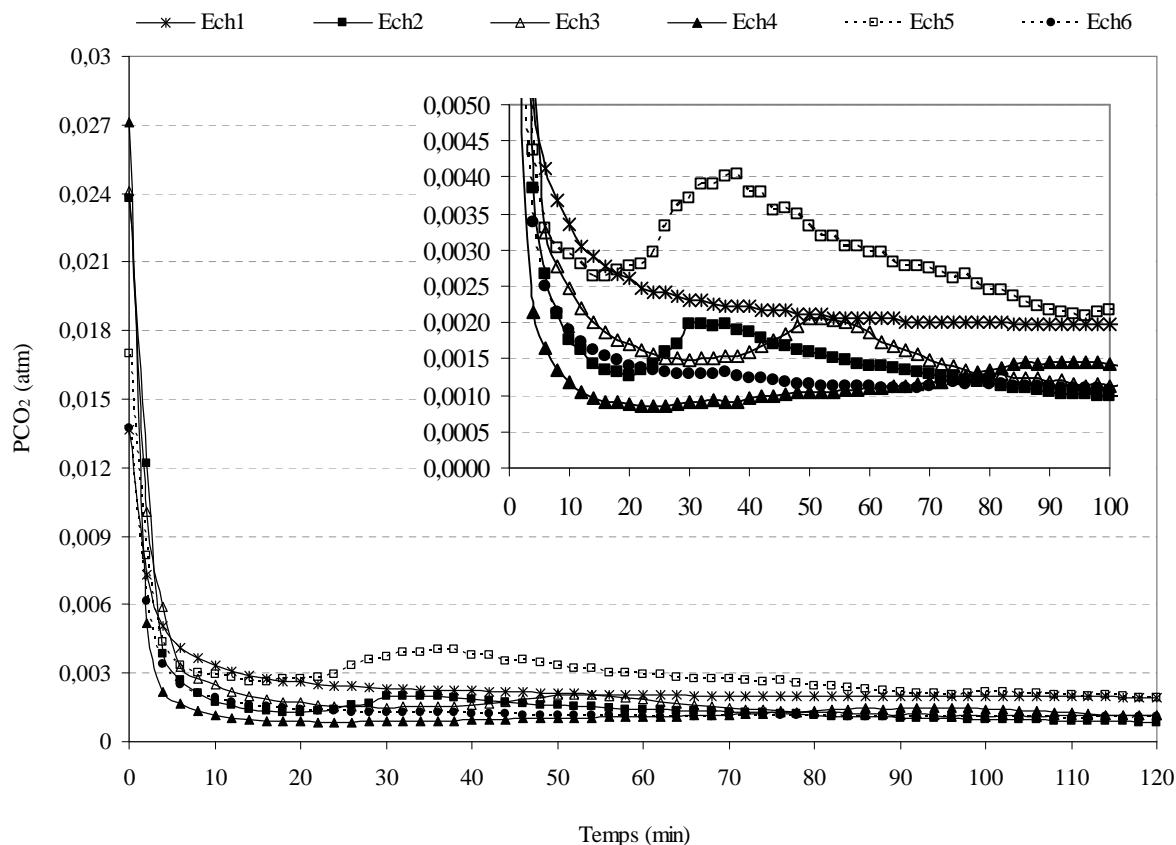
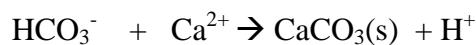


Figure II.4.3.4. Courbe de variation de PCO<sub>2</sub> en fonction du temps des eaux sélectionnées de la région agricole de Chtouka.

L'évolution du pH représentée en figure II.4.3.1 est la même pour les eaux n° 2,3,4,5 et 6. Elle est très rapide au début. Le dégazage par l'air augmente le pH (transfert de CO<sub>2</sub> de la phase liquide à la phase gazeuse). Aucune évolution de la concentration en Ca<sup>2+</sup> n'a été observée. Cet état de métastabilité cesse brusquement et se manifeste par une chute de pH qui est en relation avec la libération de protons au moment où la précipitation de CaCO<sub>3</sub> débute selon la réaction suivante :



Au début de la réaction, la libération du proton H<sup>+</sup> l'emporte sur le dégagement de CO<sub>2</sub> entraînant ainsi une chute brusque du pH. Cette baisse de pH se poursuit jusqu'à un certain temps, qui dépend de la nature de l'échantillon, où la tendance s'inverse et le pH se remet à croître.

La variation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'eau par rapport à celle de l'équilibre est comparable pour les eaux n° 2, 3, 4, 5 et 6 (figure II.3.3.4). Chaque courbe comporte trois parties :

- ✓ Phase de dégazage où le taux de sursaturation augmente mais on n'a pas encore de précipitation,
- ✓ Début de la précipitation marquée par une hausse de la pression partielle de CO<sub>2</sub> due à une vitesse de précipitation importante qui l'emporte sur la vitesse de dégazage [55],
- ✓ Fin de la précipitation où la vitesse de dégazage l'emporte sur celle de la précipitation. Après avoir atteint un maximum, la PCO<sub>2</sub> commence à décroître progressivement.

La variation du coefficient de sursaturation ( $\beta$ ) vis-à-vis de la calcite est comparable pour les eaux n° 2, 3, 4, 5 et 6. Chaque courbe comporte ainsi trois parties :

- ✓ Phase de dégazage où  $\beta$  augmente mais on n'a pas encore de précipitation,
- ✓ Début de la précipitation marquée par une chute du coefficient de sursaturation  $\beta$ ,
- ✓ Fin de la précipitation où  $\beta$  tend vers une valeur constante.

La précipitation est mieux modélisée par le modèle de Reddy pour toutes les eaux entartrantes. La vitesse de précipitation de CaCO<sub>3</sub> augmente avec le TCa .

Tableau II.4.2.2. Temps de germination (Tg), pH de germination (pHg), coefficient de sursaturation vis-à-vis de la calcite ( $\beta_{\text{calcite}}$ ) et vitesse de précipitation des eaux sélectionnées.

N° d'identification	Tg (min)	PHg	$\beta_{\text{calcite}}$	Diffusionnel calcite		Reddy calcite	
				K <sub>D</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>R</sub> (°F <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	-	-	-	-	-	-	-
2	20	8,57	129,00	1,05. 10 <sup>-2</sup>	0,899	6,74. 10 <sup>-4</sup>	0,954
3	26	8,48	88,88	1,10. 10 <sup>-2</sup>	0,976	6,58. 10 <sup>-4</sup>	0,993
4	26	8,71	134,48	6,94. 10 <sup>-3</sup>	0,880	4,40. 10 <sup>-4</sup>	0,932
5	16	8,27	73,62	1,02. 10 <sup>-2</sup>	0,976	6,20. 10 <sup>-4</sup>	0,985
6	34	8,51	61,44	1,08. 10 <sup>-2</sup>	0,890	7,32. 10 <sup>-4</sup>	0,924

L'analyse des ces paramètres cinétiques montrent qu'à l'exception de l'eau de la région de ait Melk (n°1) ; toutes les autres eaux sont très entartrantes (temps de germination faible). En effet, nous avons remarqué le colmatage chimique de la plupart des goutteurs avant même la fin de la saison de la micro-irrigation. Il est à noter que l'évaluation du pouvoir entartrant par la méthode LCGE confirme pratiquement le résultats obtenu par la méthode LPL. Cependant, à l'opposé de cette dernière, la méthode LCGE tient compte de la présence dans l'eau de certaines substances telles que la matière organique qui peut influencer le caractère entartrant de ces eaux [5,76,81]. En effet, cette matière organique provient des algues qui constituent des inhibiteurs naturels d'entartrage [76].

## **II.5 Conclusion**

La méthode de Legrand-Poirier-Leroy nous a permis la détermination de la position des eaux sélectionnées par rapport à l'équilibre calco-carbonique. Ainsi, nous avons montré qu'à l'exception de l'eau n° 1 qui est de type agressive, toutes les autres eaux sont entartrantes.

On dispose, avec la méthode L.C.G.E, d'une technique d'évaluation du pouvoir entartrant aisée à mettre au point, car elle repose sur le simple dégazage de la solution par un gaz de travail de PCO<sub>2</sub> connue. Elle nous a permis de confirmer le caractère entartrant des eaux d'irrigation, mis en évidence par la méthode LEGRAND-POIRIER-LEROY, ainsi que le classement des pouvoirs entartrants des eaux sélectionnées.

Le caractère entartrant des eaux du Grand Agadir nous a incité à mettre en œuvre des moyens de lutte contre le phénomène d'entartrage. Cette étude, présentée dans le chapitre suivant, a été faite au moyen de la technique : "L.C.G.E.".

**Chapitre III : Inhibition chimique de l'entartrage des eaux  
d'irrigation de la région de Chtouka**

### **III.1 Introduction**

Pour prévenir la précipitation de carbonate de calcium rencontré au niveau des systèmes d'irrigation localisée, nous nous sommes limités dans notre étude aux procédés chimiques préventifs. Ce traitement consiste à injecter en continu des inhibiteurs chimiques en faible quantité dans la conduite de transport d'eau d'irrigation.

Pour l'application agricole, il faut utiliser des inhibiteurs d'entartrage facilement assimilables par les plantes. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes limités à des produits qui peuvent jouer à la fois le rôle d'inhibiteurs d'entartrage et aussi de fertilisants. Dans notre présente étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de l'effet de trois engrains à base de phosphate, Les inhibiteurs testé sont le Mono-Ammonium Phosphate de nom commercial MAP, le Di-Ammonium Phosphate connu sous le nom commercial DAP et le Superphosphate Simple de nom commercial SSP qui sont des produits disponibles sur le marché local et utilisés actuellement comme des engrais. Ils se présentent sous forme solide de couleur blanche. Il sont utilisés après leurs dissolutions dans l'eau.

Vu la complexité de la composition des eaux naturelles utilisées en micro-irrigation , nous avons étudié l'efficacité de quelques inhibiteurs sur l'eau calco-carbonique pure à 40 °F (TCa proche de celui des eaux d'irrigation) en premier lieu puis sur une eau réelle. L'étude a été effectuée à la température de 25 °C. En procédant toujours par teneurs croissantes, la quantité désignée de tartrifuge, pour chaque essai, a été introduite avant le déclenchement de la manipulation. Dans tous les cas, la présence de tartrifuge ne modifie pas les valeurs du TCa et du TAC mesurées avant le début de l'expérience. L'effet anti-tartre de cet inhibiteur est évalué au moyen de la technique LCGE.

### **III.2 Inhibition de l'entartrage par trois engrais à base de phosphate**

#### **III.2.1. L'engrais de nom commercial MAP**

Le "MAP" ou bien Mono-Ammonium Phosphate ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) est un engrais pulvérulent complexe, il contient 11% d'azote sous forme ammoniacale et 55% d'anhydride phosphorique ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Les résultats obtenus à partir des données expérimentales des essais sur l'eau calco-carbonique pure additionnée des quantités croissantes en MAP réalisées à 25 °C sont représentés sur les figures III.2.1 à III.2.4. L'analyse de ces courbes et la modélisation cinétique conduisent aux valeurs présentées dans le tableau III.2.1

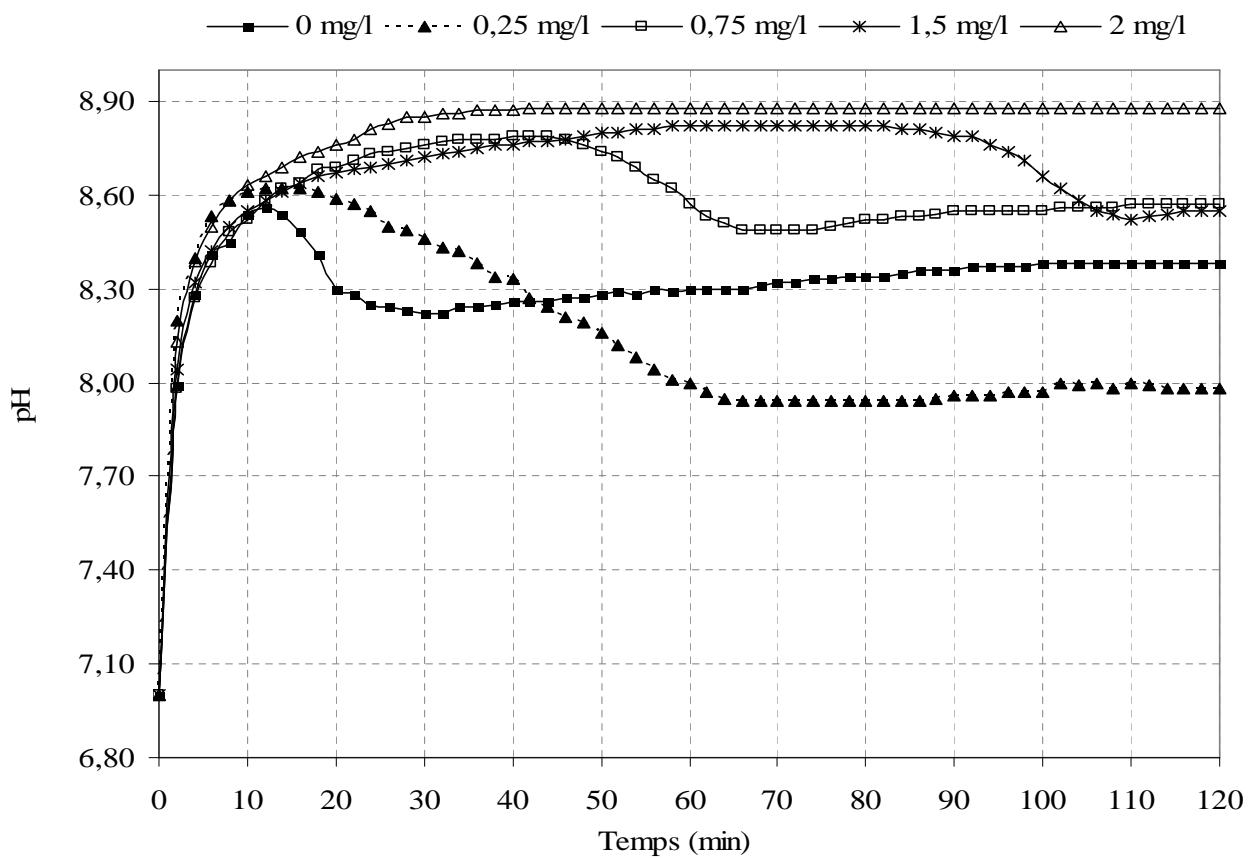


Figure III.2.1. Courbes pH en fonction du temps des essais avec le tartrifuge MAP.

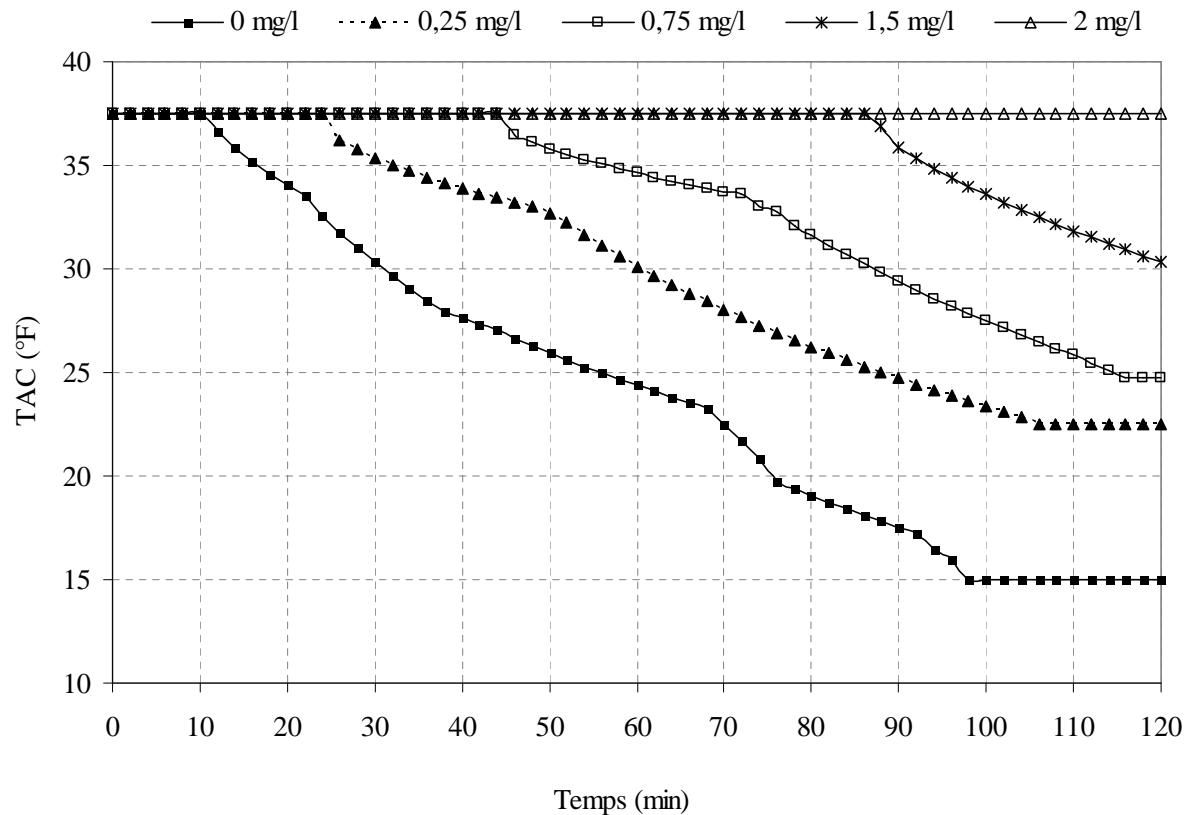


Figure III.2.2. Variation du TAC en fonction du temps des essais avec le tartrifuge MAP.

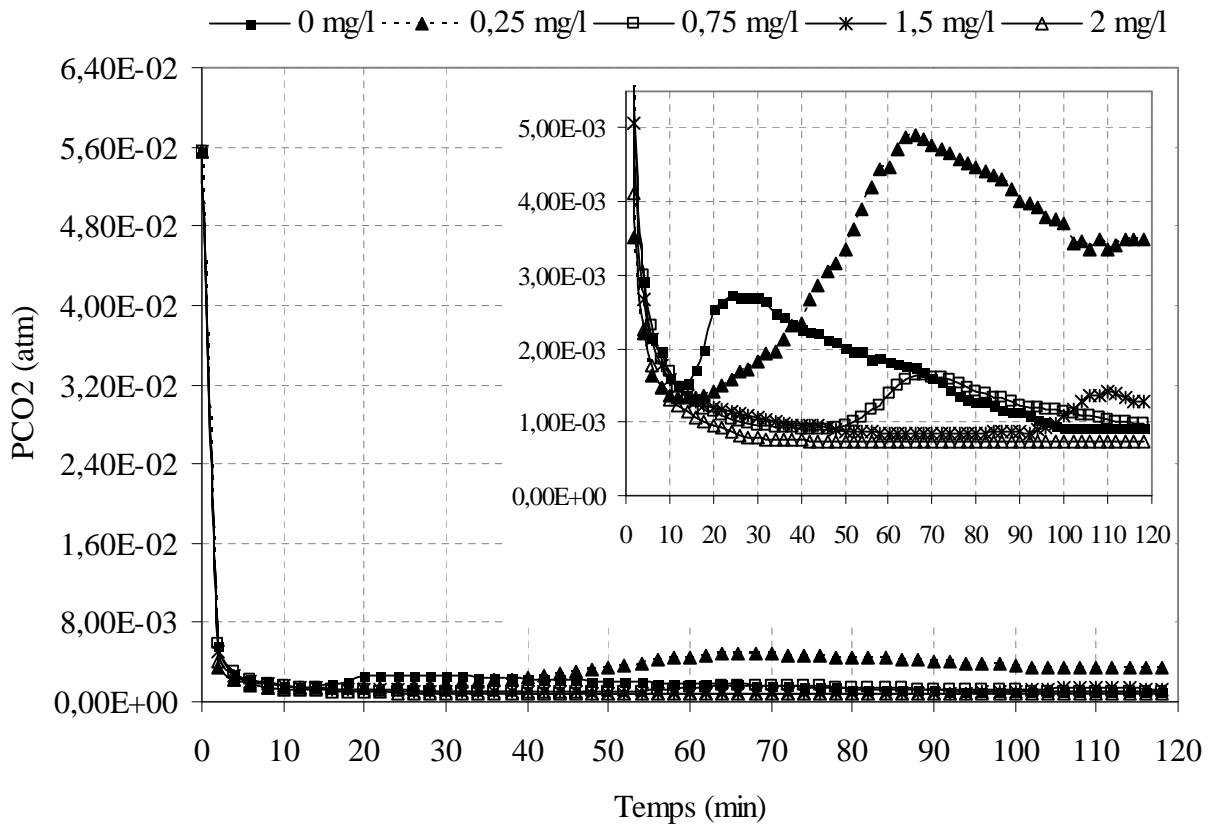


Figure III.2.3. Variation du PCO<sub>2</sub> en fonction du temps des essais avec le tartrifuge MAP

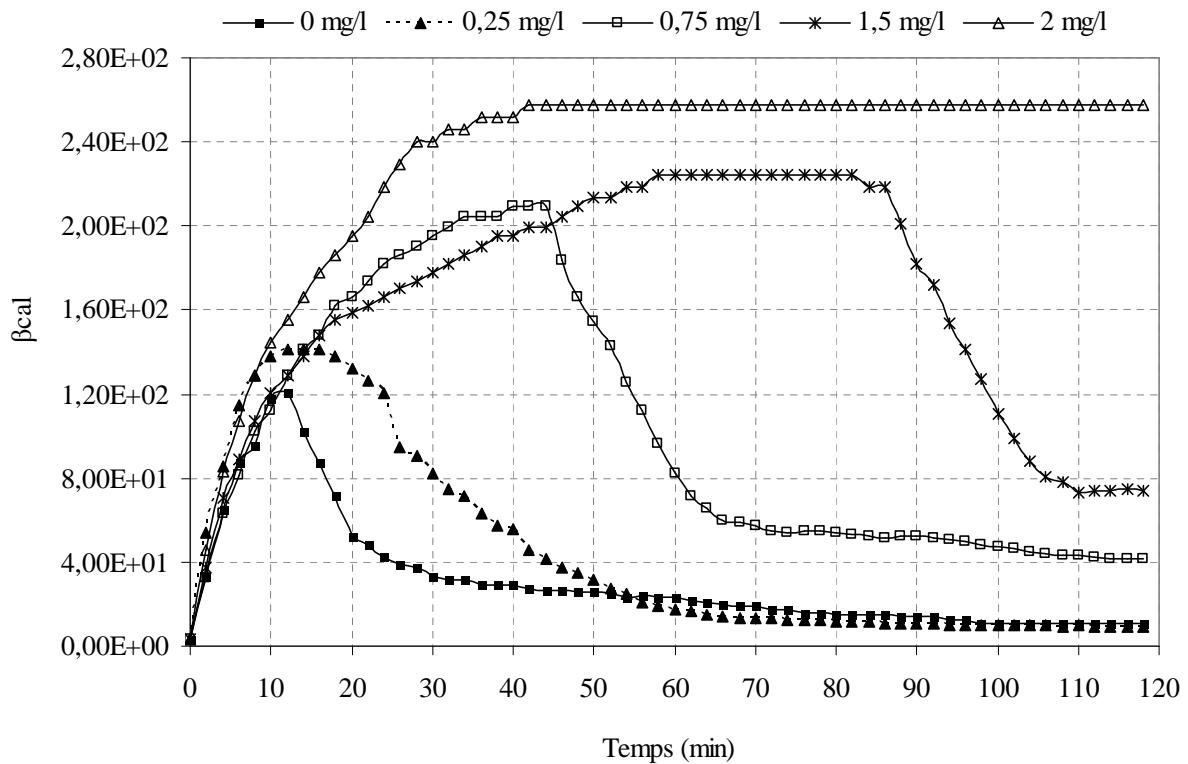


Figure III.2.4. Variation du Taux de sursaturation  $\beta_{\text{cal}}$  en fonction du temps des essais avec le tartrifuge MAP

Tableau III.2.1 : Temps de germination (Tg), pH de germination (pH<sub>g</sub>), coefficient de sursaturation vis-à-vis de la calcite ( $\beta_{\text{calcite}}$ ) et vitesse de précipitation de solution calco-carbonique à 40 °F additionnée des quantités croissantes de MAP.

Concentration de MAP en mg/L	Tg (min)	pH <sub>g</sub>	$\beta_{\text{cal}}$	Diffusionnel calcite		Reddy calcite	
				K <sub>D</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>R</sub> (°F <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0	12	8,56	120,39	1,41.10 <sup>-2</sup>	0,991	0,84. 10 <sup>-3</sup>	0,98
0,25	16	8,62	141,35	1.10 <sup>-2</sup>	0,987	0,46.10 <sup>-3</sup>	0,989
0,75	44	8,79	209,07	0,99.10 <sup>-2</sup>	0,877	0,46.10 <sup>-3</sup>	0,924
1,5	82	8,82	224,03	0,71.10 <sup>-2</sup>	0,823	0,24.10 <sup>-3</sup>	0,847
2	-	-	-	-	-	-	-

L'analyse de ces résultats a permis de relever les constatations suivantes :

- ✓ Le temps de germination augmente avec la concentration en tartrifuge. A partir des concentrations supérieures ou égales 2 mg/L (concentration efficace) l'inhibition devient totale et on n'observe plus de précipitation pendant la période de l'essai.
- ✓ Le pH au point de germination de l'eau traitée augmente avec la concentration de l'inhibiteur, il passe de 8,56 pour 0 mg/L à 8,82 pour 1,5 mg/L. La chute du pH se manifeste nettement pour l'essai sans inhibiteur, alors que pour des concentrations croissantes cette chute devient moins remarquable. On obtient un palier avant la précipitation, ce qui prouve que la durée de la phase de germination dépasse celle de dégazage.
- ✓ Pour la pression de CO<sub>2</sub>, après le point de décrochement de la précipitation, elle passe par un maximum puis elle accuse de nouveau une chute signalant que la germination s'amorce avant que le dégazage ne soit complet.
- ✓ Le taux de sursaturation au moment de la germination subit une augmentation après introduction du tartrifuge. Elle varie ensuite de 120,39 pour l'essai à 0 mg/L jusqu'à 224,03 pour 1,5 mg/L en tartrifuge.
- ✓ La précipitation suit un modèle diffusionnel pour l'essai sans inhibiteur. Elle est modélisée par le modèle de Reddy pour des essais avec l'inhibiteur.

### III.2.2. L'engrais de nom commercial DAP

Le Di-Ammonium Phosphate  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ou bien le DAP est un engrais granulé complexe contenant 18% d'azote sous forme ammoniacale et 46% d'anhydride phosphorique ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Les résultats des essais menés avec le DAP sont représentés sur les figures III.2.5 à III.2.8. L'analyse de ces courbes et la modélisation cinétique conduisent aux valeurs présentées dans le tableau III.2.2.

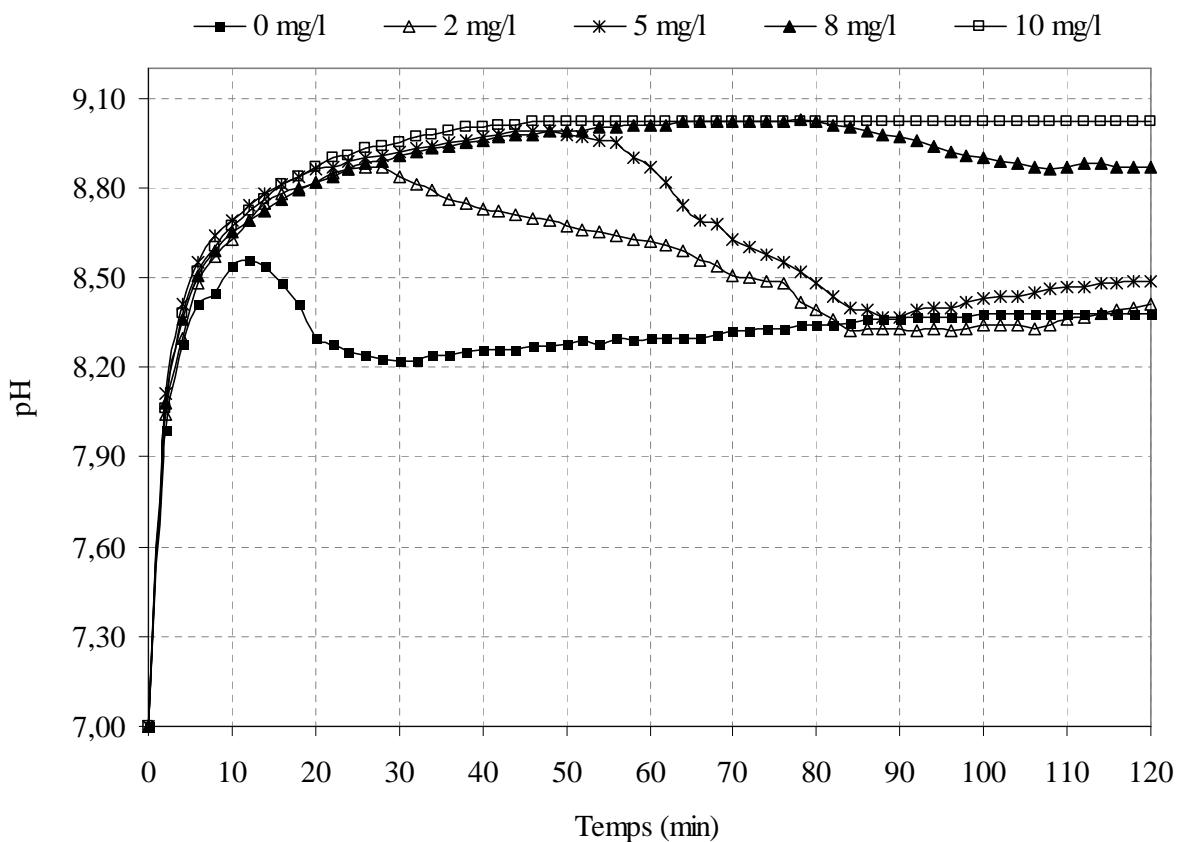


Figure III.2.5.. Courbes pH en fonction du temps des essais avec le tartrifuge DAP.

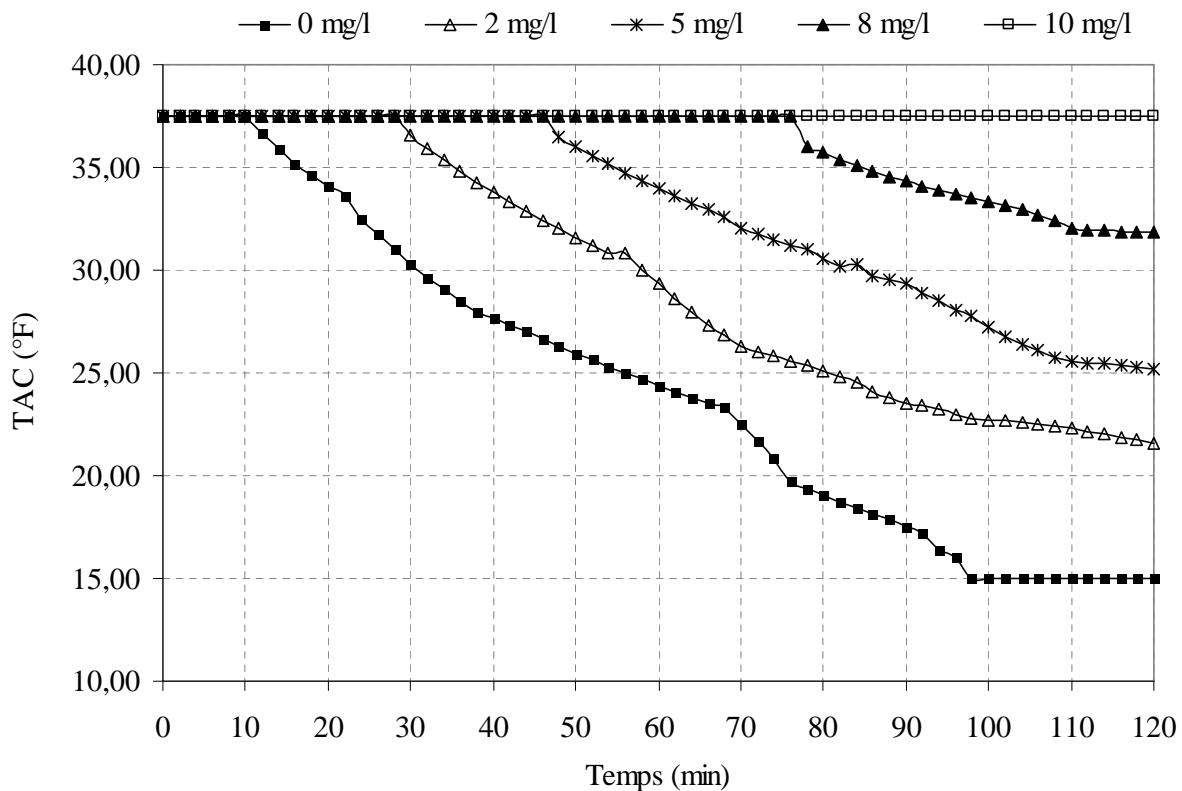


Figure III.2.6. Variation du TCA en fonction du temps des essais avec le tartrifuge DAP.

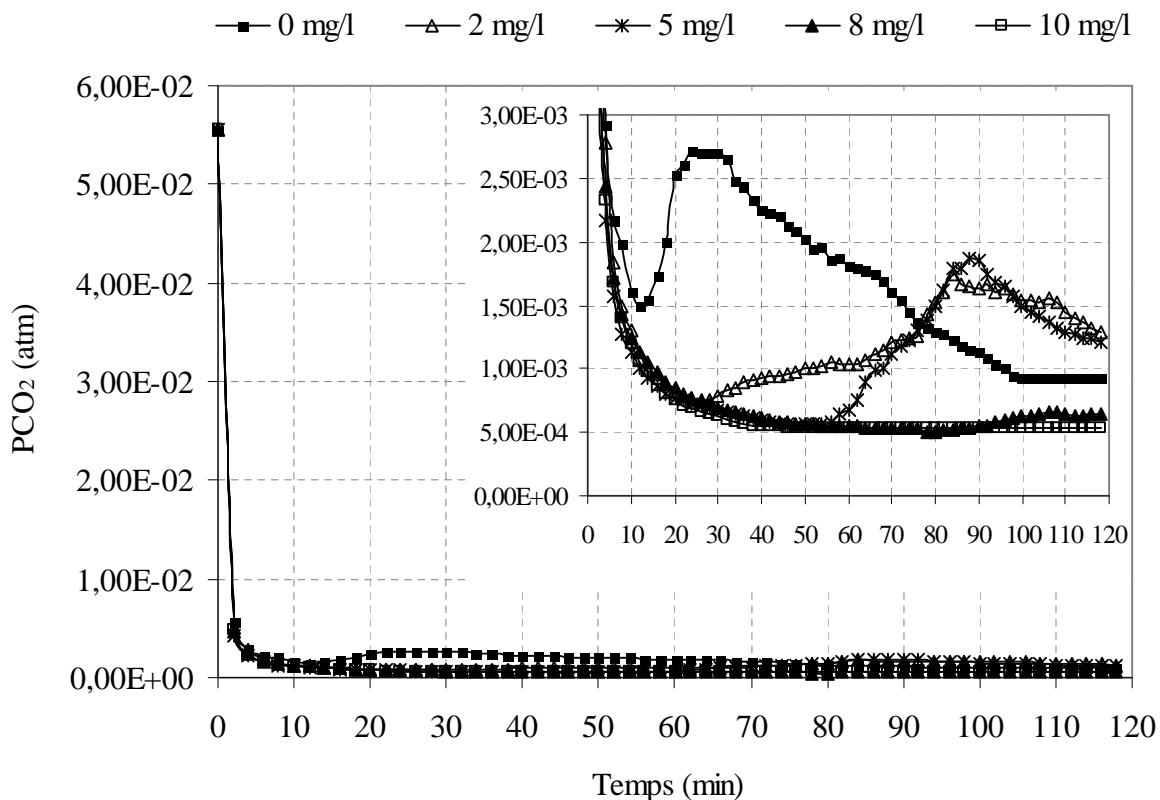


Figure III.2.7. Variation du PCO<sub>2</sub> en fonction du temps des essais avec le tartrifuge DAP.

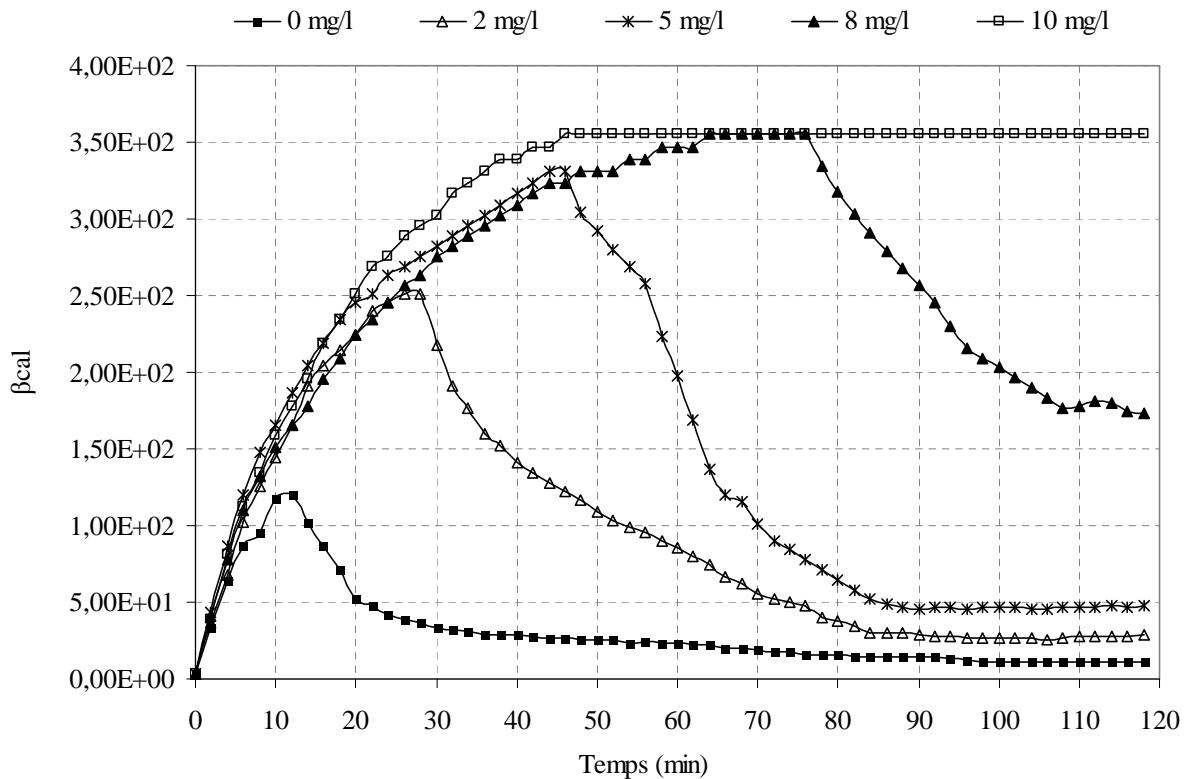


Figure III.2.8. Variation du coefficient de sursaturation  $\beta_{\text{cal}}$  en fonction du temps des essais avec le tartrifuge DAP

Tableau III.2.2. Temps de germination (Tg), pH de germination (pHg), coefficient de sursaturation vis-à-vis de la calcite ( $\beta_{\text{calcite}}$ ) et vitesse de précipitation de solution calco-carbonique à 40 °F additionnée de quantités croissantes de DAP.

Concentration de DAP en mg/L	Tg (min)	pH	$\beta_{\text{cal}}$	Diffusionnel calcite		Reddy calcite	
				$K_D$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_R$ (°F <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$
0	12	8,56	120,39	1,4.10 <sup>-2</sup>	0,991	8,4.10 <sup>-4</sup>	0,980
2	28	8,87	251,36	6,46.10 <sup>-3</sup>	0,982	2,64.10 <sup>-4</sup>	0,988
5	46	8,99	331,36	5,54.10 <sup>-3</sup>	0,947	2,02.10 <sup>-4</sup>	0,966
8	76	9,02	355,06	4,23.10 <sup>-3</sup>	0,945	1,37.10 <sup>-4</sup>	0,955
10	-	-	-	-	-	-	-

A partir de l'examen de ces paramètre on constate que :

- ✓ La valeur critique du pH des solutions traitées augmente avec la concentration de l'inhibiteur, il passe de 8,56 pour 0 mg/L à 9,02 pour 8 mg/L. La chute du pH se manifeste toujours nettement pour l'essai sans inhibiteur, alors que pour des concentrations croissantes cette chute devient moins remarquable. A une concentration de 10 mg/L on n'observe plus de précipitation pendant la période de l'essai (concentration efficace).
- ✓ Le TAC commence à diminuer en même temps que le pH indiquant le début de la précipitation. Il est à noter que les premiers germes sont difficiles à détecter par dosage volumétrique réalisé à deux minutes d'intervalle.
- ✓ Le temps de germination augmente parallèlement avec la concentration en inhibiteur jusqu'à 10 mg/L où l'inhibition devient totale (concentration efficace).
- ✓ La pression de CO<sub>2</sub> manifeste la même évolution que dans le cas précédent.
- ✓ La même évolution est également observée pour le coefficient de sursaturation au moment de la germination, avec des valeurs de même ordre de grandeur, que dans le cas de l'engrais DAP.
- ✓ Les quantités croissantes en DAP provoquent une diminution de la vitesse d'entraînement. Cette diminution est de 99 % pour une teneur en tartrifuge de 8 mg/L par rapport à l'essai témoin respectivement. La précipitation suit un modèle diffusionnel pour un essai sans inhibiteur est mieux modélisé par un modèle de Reddy pour les essais avec l'inhibiteurs.

### **III.2.3. L'engrais de nom commercial SSP**

Le Superphosphate Simple ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (SSP)) est un engrais qui contient 18% d'anhydride phosphorique ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Il est soluble dans l'eau.

Les Figures III.2.9 à III.2.13 représentent les résultats obtenus de l'étude de l'effet de l'engrais SSP sur une eau calco-carbonique à 40 °F. L'analyse de ces courbes et la modélisation cinétique conduisent aux valeurs présentées dans le tableau III.2.3

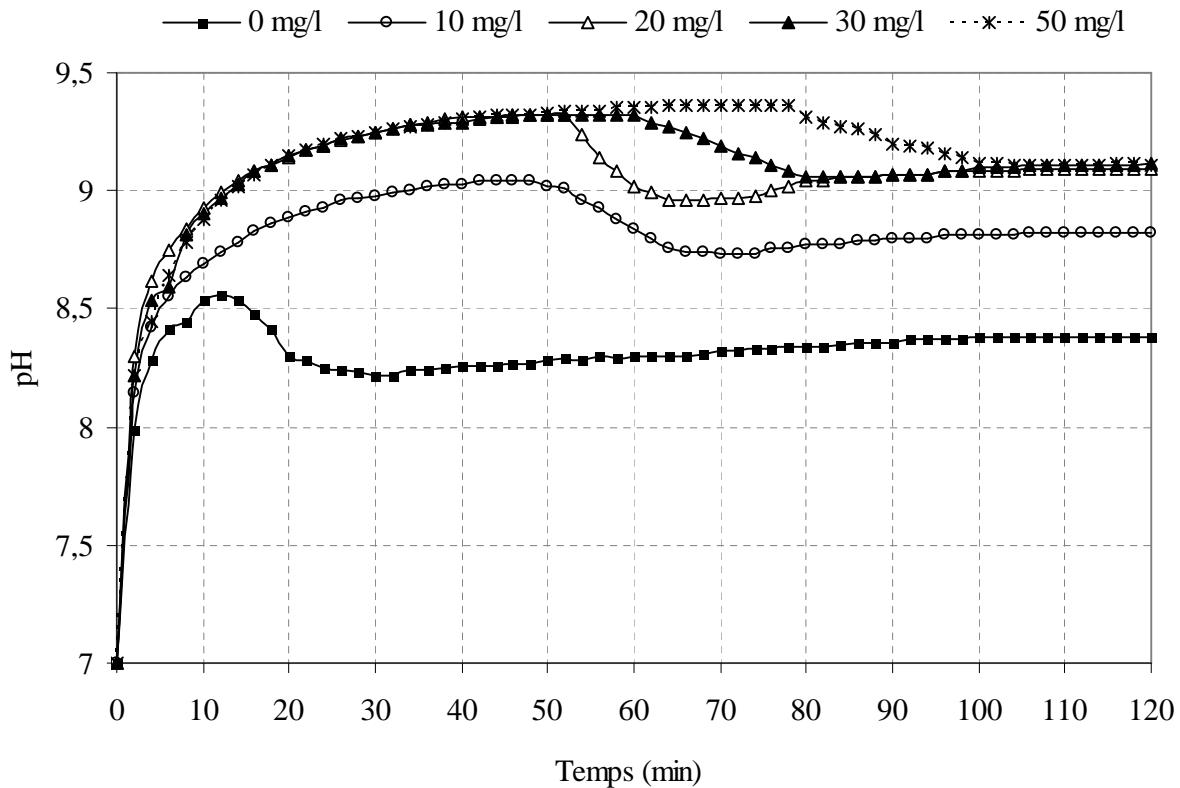


Figure III.2.9. Courbes pH en fonction du temps des essais avec le tartrifuge l'engrais de nom commercial SSP

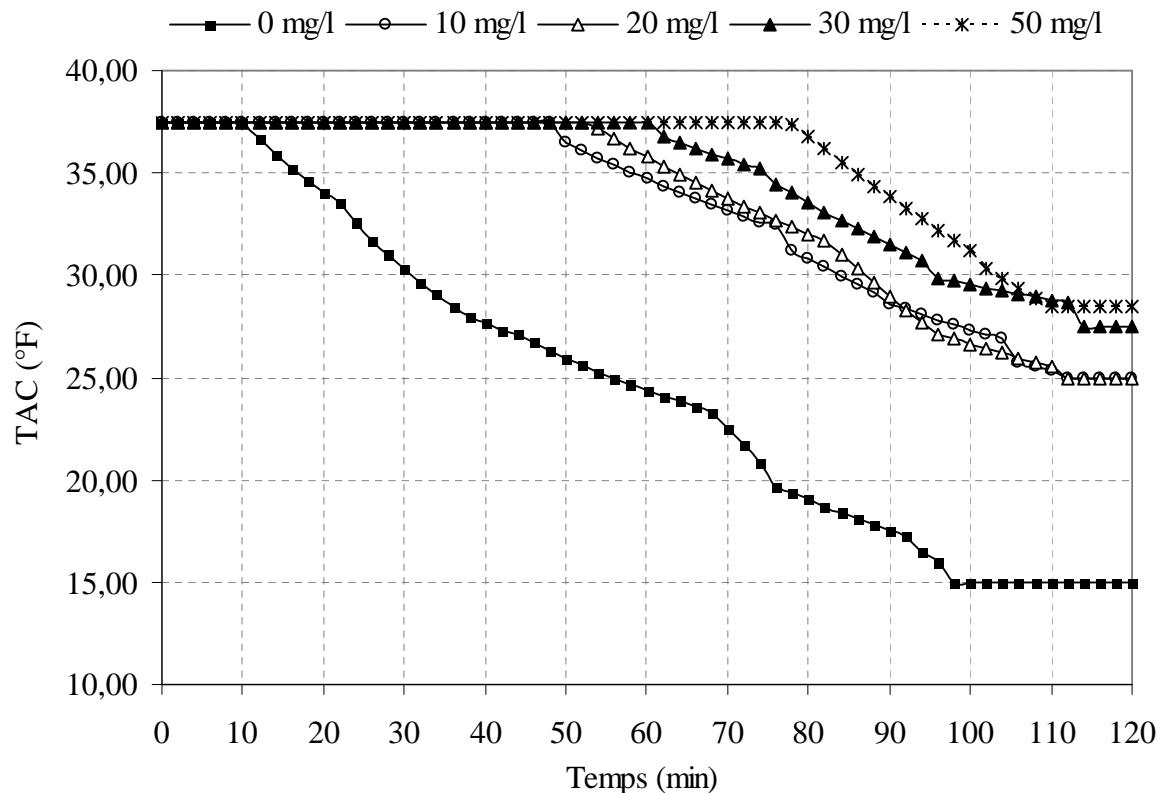


Figure III.2.10 Variation du TAC en fonction du temps des essais avec le tartrifuge engrais de nom commercial SSP

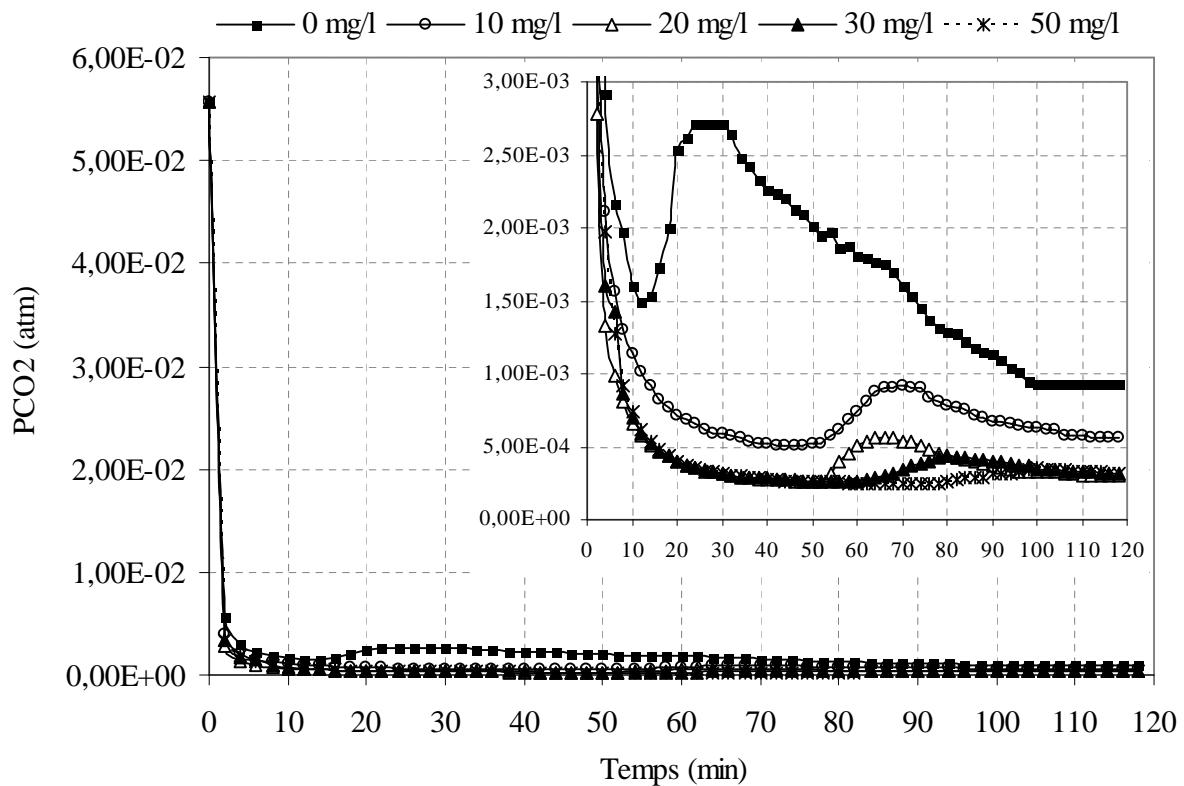


Figure III.2.11. Variation du la PCO<sub>2</sub> en fonction du temps des essais avec le tartrifuge engrais de nom commercial SSP.

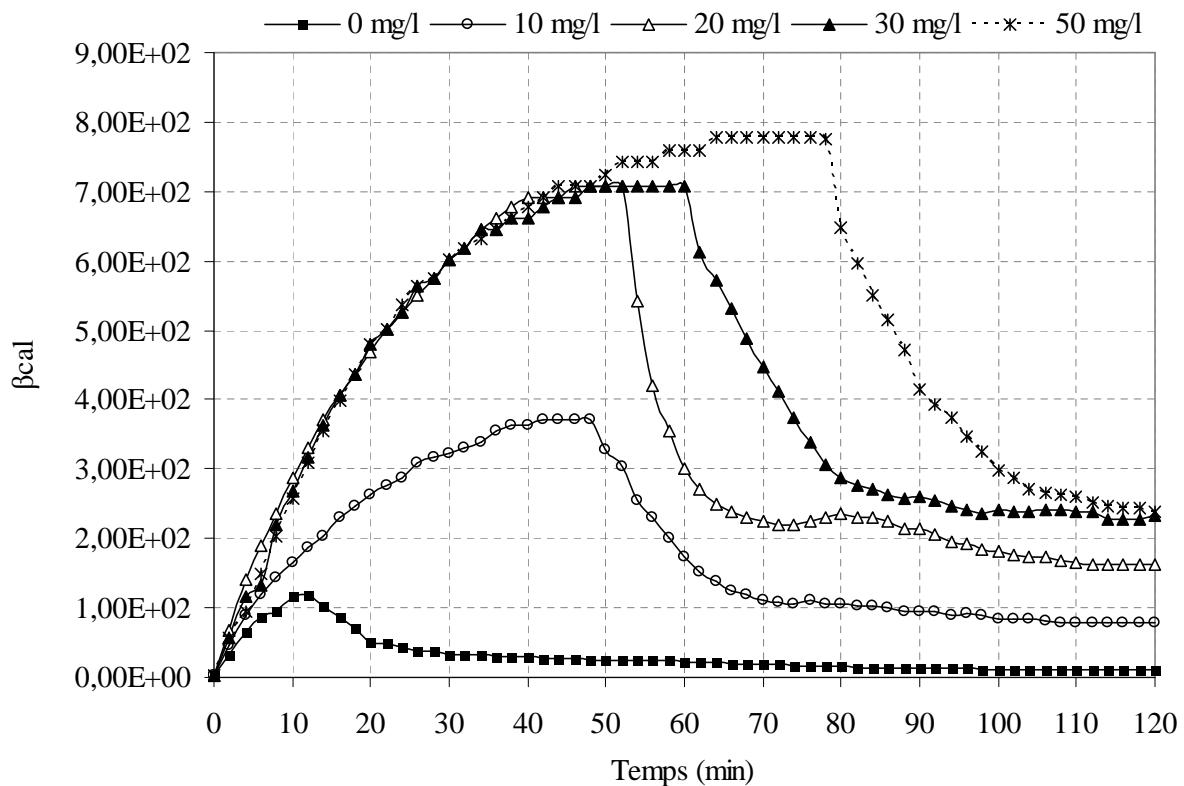


Figure III.2.12 Variation du coefficient de sursaturation en fonction du temps des essais avec le tartrifuge engrais de nom commercial SSP.

Tableau III.2.3. Temps de germination (Tg), pH de germination (pHg), coefficient de sursaturation vis-à-vis de la calcite ( $\beta_{\text{calcite}}$ ) et vitesse de précipitation de solution calco-carbonique à 40 °F additionnée des quantités croissantes de SSP.

Concentration de l' SSP en mg/L	Tg (min)	pH	$\beta_{\text{cal}}$	Diffusionnel calcite		Reddy calcite	
				$K_D$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_R$ (°F <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$
0	12	8,56	120,39	1,41.10 <sup>-2</sup>	0,991	8,00.10 <sup>-4</sup>	0,980
10	48	9,04	371,79	1,18.10 <sup>-2</sup>	0,977	5,16.10 <sup>-4</sup>	0,989
20	52	9,32	708,00	9,67.10 <sup>-3</sup>	0,990	3,76.10 <sup>-4</sup>	0,994
30	60	9,32	708,00	7,88.10 <sup>-3</sup>	0,990	2,74.10 <sup>-4</sup>	0,992
50	78	9,36	774,64	7,87.10 <sup>-3</sup>	0,966	2,70.10 <sup>-4</sup>	0,969

Les essais effectués à l'aide de cet engrais ont montré un effet inhibiteur d'entartrage moins important que dans les deux cas précédents. On note que :

- ✓ L'évolution de pH est la même que dans les cas précédents. La valeur critique du pH des solutions traitées augmente avec la concentration de l'inhibiteur, il passe de 8,56 pour 0 mg/L à 9,36 pour 50 mg/L.
- ✓ Le temps de germination évolue lentement avec la concentration en engrais. Cette évolution est très lente à partir d'une concentration de 15 mg/L. On remarque que, par rapport aux engrais MAP et DAP, le superphosphate simple agit à des concentrations très élevées.
- ✓ La pression de CO<sub>2</sub> chute brusquement pendant la phase de dégazage, et après la germination il devient en équilibre avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique.
- ✓ La précipitation suit toujours un modèle diffusionnel pour un essai sans inhibiteur est mieux modélisée par un modèle de Reddy pour des essais avec l'inhibiteur.

#### III.2.4. Comparaison de l'efficacité des engrais phosphatés

Au regard des résultats obtenus dans la précédente étude, les engrais MAP et DAP agissent à des concentrations très faibles par rapport au cas de l'engrais SSP. Nous avons donc comparé l'efficacité des deux premiers inhibiteurs. Pour cela, nous avons tracé, pour chacun de ces deux engrais, la courbe TCa = f(t) de la solution calco-carbonique à 40 °F

additionnée de 2 mg/L en engrais. Les courbes obtenues sont rassemblées dans la figure III.2.13.

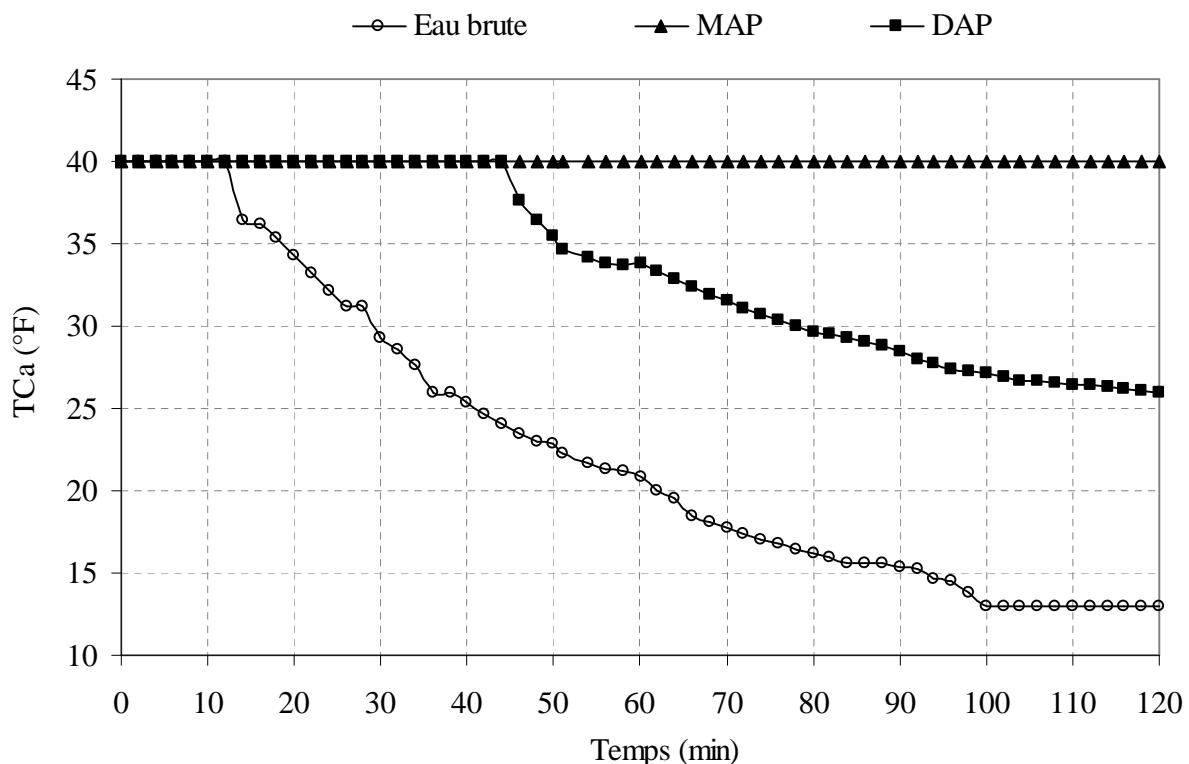


Figure III.2.13. Comparaison de l'efficacité de quelques inhibiteurs d'entartrage.

On constate que l'efficacité, traduite par l'augmentation du temps d'entartrage, croît selon la séquence suivante :

$$\text{DAP} < \text{MAP}$$

Sur le Tableau III.2.4, nous avons reporté la teneur en groupement actif  $\text{HPO}_4^{2-}$  pour 0.1 ppm de chaque inhibiteur.

Tableau III.2.4. Teneur en  $\text{HPO}_4^{2-}$  pour 0.1 ppm de chaque inhibiteur.

	MAP	DAP
$[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot 10^{-4}$ (mmol/l)	8,7	5,5

On remarque que la teneur en  $\text{HPO}_4^{2-}$  augmente selon la séquence précédente, ce qui prouve que l'efficacité de ces inhibiteurs est directement liée à la teneur en groupement actif  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

L'effet tartrifuge des ions orthophosphates, en particulier l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ , est dû à son adsorption superficielle sur les cristaux de la calcite selon REDDY [82] et BERNER [83]. SIMKISS [84] a précisé que l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  est susceptible de se substituer localement à  $\text{CO}_3^{2-}$  dans l'architecture cristalline de la calcite. Cette substitution perturbe le champ électrostatique du fait de la différence de valence entre les deux ions ce qui empêche la formation d'une nouvelle couche d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et par conséquent bloque la croissance du cristal. STUMM et al. [85] ont signalé de leurs côté la possibilité, dans une plage de pH comprise entre 6.8 et 8.3, de croissance épitaxique d'apatite sur la calcite ce qui va aussi dans le sens d'une possibilité de substitution des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  par  $\text{PO}_4^{3-}$  au niveau de la surface d'implantation du nouveau cristal sur la calcite et confirme la compatibilité dimensionnelle des deux espèces ioniques.

Dans le cas des orthophosphates utilisés ici, le groupement phosphate est introduit sous forme de monohydrogénophosphate. Les faibles quantités introduites n'ont pas d'influence significative sur le pH de la solution. Cependant, le dégazage provoque une basification du milieu, ce qui stabilise l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  qui peut se substituer à  $\text{CO}_3^{2-}$  [84]. Le champ électrostatique est évidemment localement perturbé (l'ion phosphate porte trois charges (-) au lieu de deux pour l'ion carbonate). L'empilement des couches successives de calcite est perturbé et la croissance des germes s'en trouve arrêtée.

### **III.2.3. Application aux eaux naturelles**

Dans la précédente étude, nous avons montré que l'engrais MAP agit à des concentrations très faibles par rapport aux cas des engrains DAP et SSP. C'est donc le plus efficace vis à vis de la précipitation du carbonate de calcium. Ainsi, dans notre présente étude, nous nous sommes intéressés à l'influence de cet engrais sur les eaux naturelles. Cette étude a été effectuée sur l'eau la plus entartrante qui est l'eau de la région de Biougra (n° 5), au moyen de la LCGE, à une température de 25 °C.

Les figures III.3.1 à III.3.4 représentent les courbes LCGE de l'eau naturelle additionnée des quantités croissantes en MAP.

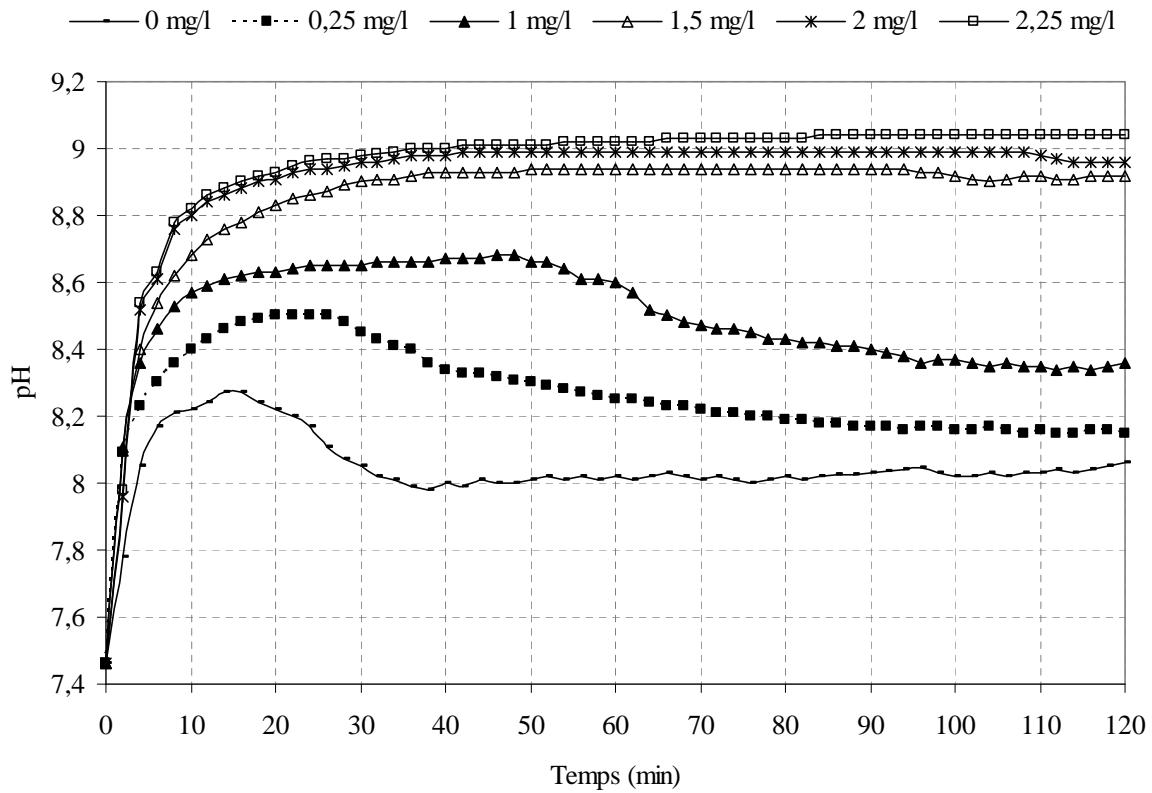


Figure III.3.1. Courbes pH en fonction du temps des essais avec une eau naturelle additionnées des concentrations croissantes en MAP

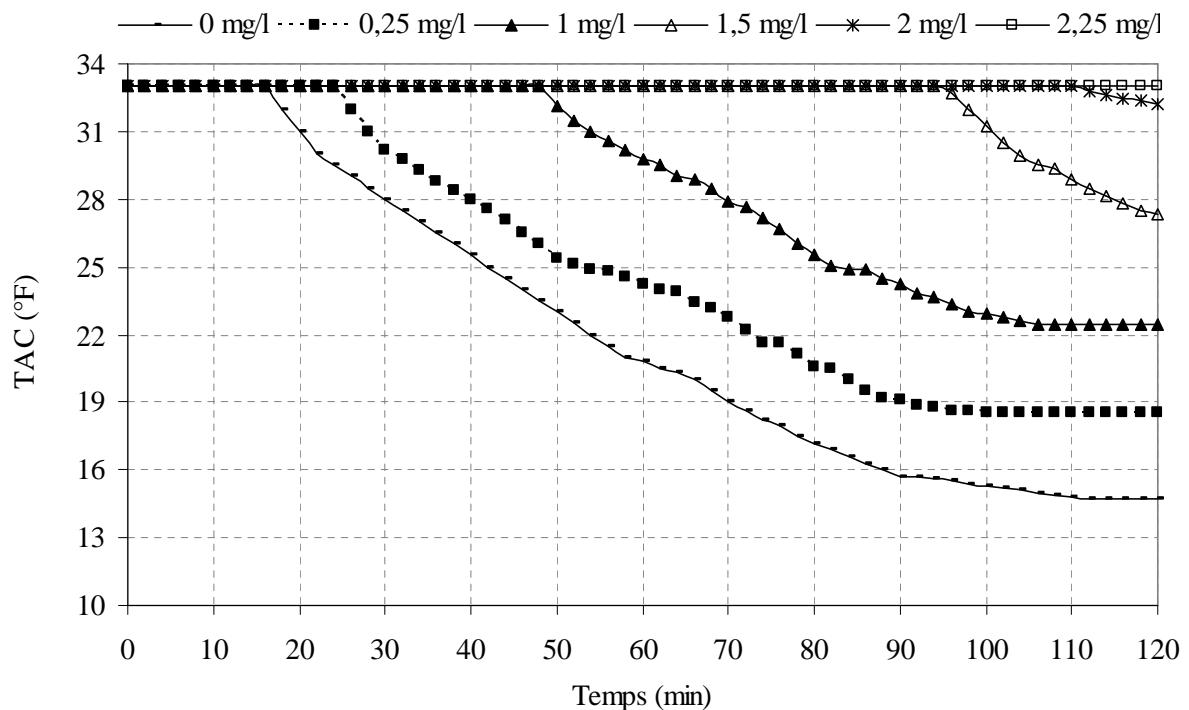


Figure III.3.2. Courbes TAC en fonction du temps des essais avec une eau naturelle additionnées des concentrations croissantes en MAP

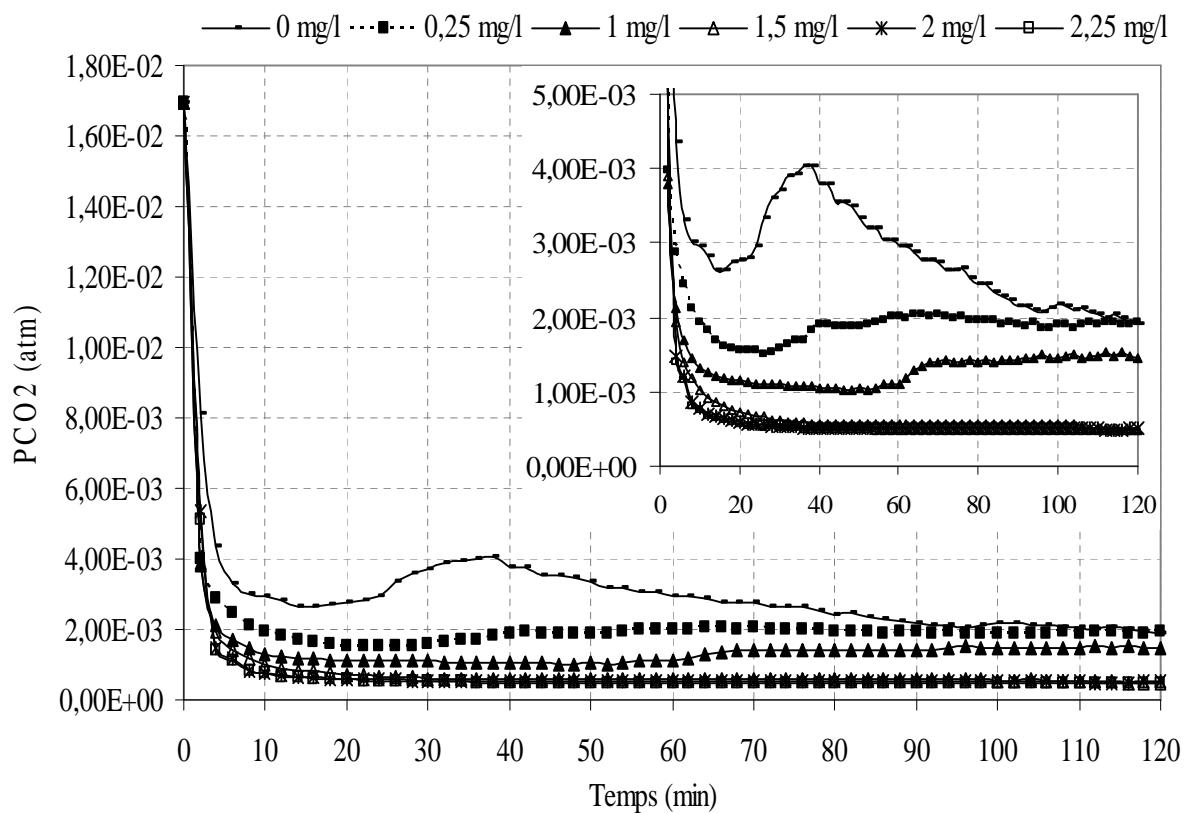


Figure III.3.3. Variation du la  $\text{PCO}_2$  en fonction du temps des essais avec une eau naturelle additionnées des concentrations croissantes en MAP

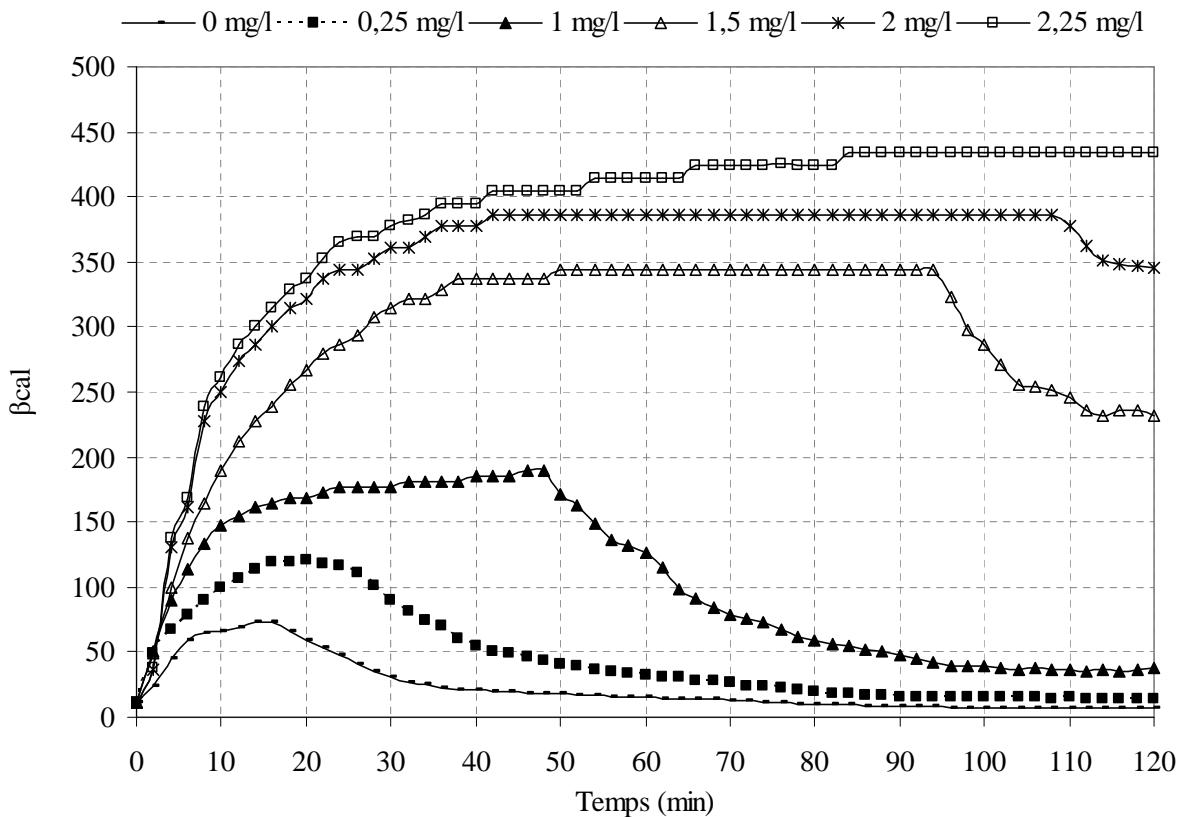


Figure III.3.4 Variation du coefficient de sursaturation en fonction du temps des essais avec une eau réelle additionnées des concentrations croissantes en MAP

Tableau III.3.1. Temps de germination (Tg), pH de germination (pHg), coefficient de sursaturation vis-à-vis de la calcite ( $\beta_{\text{calcite}}$ ) et vitesse de précipitation d'une eau naturelle additionnée des quantités croissantes de MAP.

Concentration de MAP en mg/L	Tg (min)	pHg	$\beta_{\text{cal}}$	Diffusionnel calcite		Reddy calcite	
				$K_D$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>R</sub> (°F <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0,00	16	8,27	73,62	1,14.10 <sup>-2</sup>	0,997	6,74.10 <sup>-4</sup>	0,988
0,25	26	8,5	120,31	8,89.10 <sup>-3</sup>	0,994	4,56.10 <sup>-4</sup>	0,987
1,00	48	8,68	189,23	8,03.10 <sup>-3</sup>	0,992	3,53.10 <sup>-4</sup>	0,994
1,50	94	8,94	344,35	7,91.10 <sup>-3</sup>	0,956	3,10.10 <sup>-4</sup>	0,970
2,00	110	8,99	386,36	2,11.10 <sup>-3</sup>	0,980	7,39.10 <sup>-5</sup>	0,981
2,25	-	-	-	-	-	-	-

En effet, nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur chimique, les courbes de précipitation du carbonate de calcium subissent des modifications :

- ✓ Le temps de germination se trouve en nette augmentation par rapport à l'essai témoin. L'entartrage est totalement inhibé pour une concentration 2,25 mg/L, dans les conditions de l'expérience.
- ✓ La vitesse d'entartrage diminue en fonction de la teneur de l'inhibiteur introduite dans la solution.
- ✓ Le pH au point de germination de l'eau traitée augmente avec la concentration de l'inhibiteur, il passe de 8,27 pour 0 mg/L à 8,99 pour 2 mg/L. La chute du pH se manifeste nettement pour l'essai sans inhibiteur, alors que pour des concentrations croissantes cette chute devient moins remarquable. On obtient un palier avant la précipitation, ce qui prouve que la durée de la phase de germination dépasse celle de dégazage.
- ✓ Pour la pression de CO<sub>2</sub>, après le point de décrochement de la précipitation, elle passe par un maximum, puis elle accuse de nouveau une chute signalant que la germination s'amorce avant que le dégazage ne soit complet.
- ✓ Le taux de sursaturation au moment de la germination subit une augmentation après introduction du tartrifuge. Elle varie ensuite de 73,62 pour l'essai à 0 mg/L jusqu'à 386,36 pour 2 mg/L en tartrifuge.

- ✓ La précipitation suit un modèle diffusionnel pour l'essai sans inhibiteur. Elle est modélisée par le modèle de Reddy pour des essais avec l'inhibiteur.

### III.4 Conclusion

La méthode LEGRAND-POIRIER-LEROY nous a permis la détermination de la position des eaux d'irrigation de la région de Chtouka par rapport à l'équilibre calco-carbonique. La technique LCGE, basée sur la formation accélérée de dépôt de carbonate de calcium sous l'effet d'un dégazage de l'eau étudiée, nous a permis d'évaluer le pouvoir entartrant de ces eaux d'irrigation.

En effet l'application de cette technique sur une eau calco-carbonique pure (40 °F), nous a permis essentiellement de mettre en évidence le caractère inhibiteur d'entartrage des engrains phosphatés utilisés comme des fertilisants chez les agriculteurs de la région de Chtouka.

Trois engrains à base de phosphate ont été testés pour l'inhibition chimique de l'entartrage : MAP, DAP et SSP. Les résultats expérimentaux nous ont permis de conclure que le temps de germination dans le cas de la solution calco-carbonique à 40 °F est de 12 minutes sans inhibiteur, l'ajout de 2mg/L de MAP à ce dernier permet de ne pas avoir la précipitation du carbonate de calcium durant les 120 minutes de la manipulation. C'est-à-dire l'inhibition totale de l'entartrage. Pour le DAP l'inhibition totale est obtenue avec une concentration égale à 10 mg/L. Dans le cas de l'engrais de nom commercial SSP, le temps de germination évolue lentement avec la concentration en engrais. Cette évolution est très lente à partir d'une concentration de 15 mg/L, l'inhibition totale n'a pas eu lieu même avec une concentration de 50 mg/L.

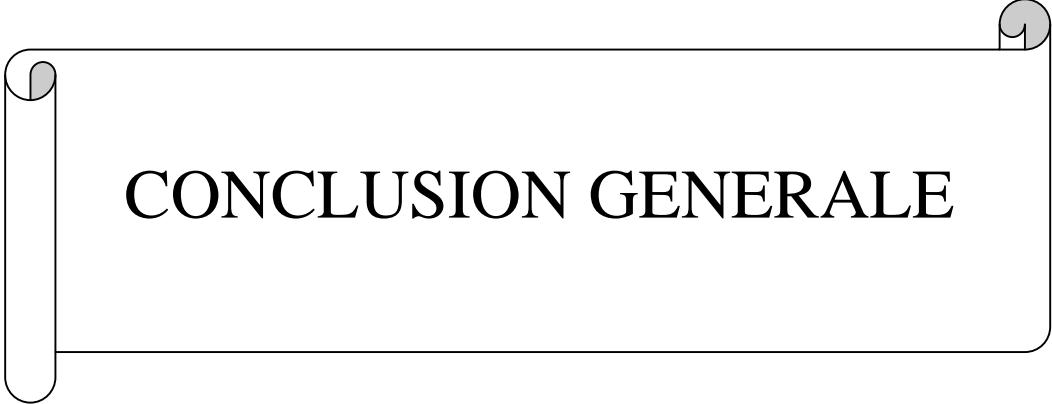
L'étude effectuée sur l'eau naturelle la plus entartrante de la région a montré que 2,25 mg/L de l'engrais MAP inhibe totalement la précipitation du carbonate de calcium dans les conditions de l'expérience.

A partir des résultats obtenus on conclut que l'efficacité de ces inhibiteurs augmente avec la teneur en groupement actif  $\text{HPO}_4^{2-}$ , ce qui rend ce dernier responsable de la lutte contre l'entartrage.

Ces engrains de synthèse permettent la stabilisation d'une eau incrustante, dont les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques induisent effectivement la précipitation de carbonate de calcium. Ces engrains chimiques retardent la phase de germination. Ils peuvent même agir dans la phase de croissance en bloquant des sites actifs essentiellement par

adsorption sur des germes de carbonate de calcium présents.

La précipitation suit toujours un contrôle diffusionnel pour des essais sans inhibiteur et est mieux modélisée par un modèle de Reddy pour des essais avec l'inhibiteur.



## **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Durant la dernière décennie, les agriculteurs dans la région agricole du Grand Agadir utilisent essentiellement les eaux souterraines pour leurs besoins en irrigation. L'usage intensif de ces ressources naturelles provoque un épuisement de la nappe phréatique. De ce fait, les agriculteurs sont appelés à adopter, pour irriguer leurs cultures, des technologies permettant une utilisation rationnelle de l'eau, telle que le goutte à goutte, qui assure un apport d'eau directement à la zone racinaire et une bonne fertilisation. Cependant, un manque d'uniformité de l'irrigation localisée a été observé et il est dû au colmatage chimique des goutteurs. Ce problème affecte directement les revenus des producteurs et limite le potentiel de production des cultures. Toutes ces constatations nous ont incités, dans un premier temps, à la caractérisation physico-chimique des eaux de cette région et à la détermination de leurs pouvoirs entartrants. Nous avons ensuite, dans un deuxième temps, mis en évidence des méthodes peu onéreuses visant à empêcher le colmatage des goutteurs.

La caractérisation physico-chimique des eaux d'irrigation de la région de Chtouka a permis de conclure que ces eaux conviennent pour l'irrigation et sont de type dure. La représentation de Piper a montré la prédominance de deux faciès chimiques: bicarbonaté-calcique et bicarbonaté-sodique. L'identification des dépôts de tartre recueillis sur les parois internes des distributeurs et des goutteurs d'eau prouve que le tartre est constitué à plus de 98% de carbonate de calcium.

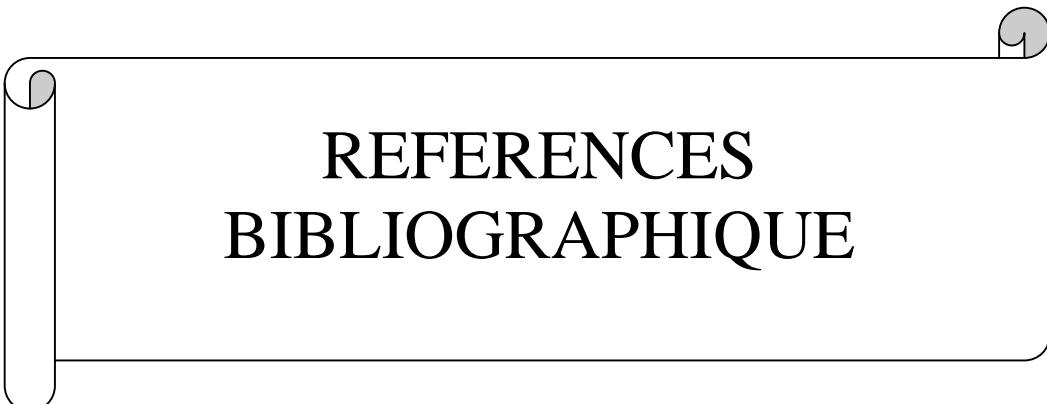
La représentation de LEGRAND-POIRIER-LEROY nous a permis de déterminer la position des eaux d'irrigation par rapport à l'équilibre calco-carbonique. Exceptée l'eau de Ait Melk (n°1), qui est agressive, toutes les autres ont été trouvées calcifiantes.

Les méthodes "MDC" et "LCGE", basées sur la formation de carbonate de calcium sous l'effet d'un dégazage de l'eau étudiée, ont été adoptées et nous ont permis l'évaluation des pouvoirs entartrants des eaux d'irrigation de la région de Chtouka.

Pour remédier au colmatage chimique des goutteurs, nous avons appliqué la méthode "LCGE" pour mettre en évidence l'effet inhibiteurs de quelques composés phosphatés utilisés actuellement par les agriculteurs comme des fertilisants. Cette étude a été effectuée sur l'eau calco-carbonique pure de TH égale à 40°F et sur l'eau la plus entartrante de la région de Chtouka. Trois composés à base de phosphate ont été étudiés: le mono-ammonium phosphate (MAP), le di-ammonium phosphate (DAP) et le superphosphate simple (SSP). Les résultats expérimentaux obtenus nous ont permis de conclure que le MAP est le tartrifuge le plus

efficace. L'inhibition totale de l'entartrage est obtenue, dans le cas de l'eau à 40°F, avec une concentration de 2 mg/L. L'application de cet inhibiteur à l'eau la plus entartrante de la région de Chtouka a montré les mêmes constatations obtenus avec l'eau carbonique pure, mais avec une concentration efficace de 2.25 mg/L.

En perspective, nous comptons valoriser les résultats de ce travail de recherche aux près des agriculteurs de la région du Grand Agadir en les incitant à utiliser ces engrains pas seulement comme des fertilisants mais aussi comme des inhibiteurs d'entartrage des conduites de transport des eaux d'irrigation. Nous comptons également utiliser le savoir faire acquis dans le domaine de la caractérisation de l'entartrage et de son inhibition pour explorer d'autre secteurs confrontés par ce phénomène d'entartrage tel que le secteur industriel.



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] W. LIN ; Thèse de Doctorat; Paris 6 ; 1991.
- [2] A. IEVENS, M. STRAUMANIS, Z. Physik, 1940,116,194]
- [3] LOUIS ALBINGRE, YANN LEPETICORPS ; Institut Chimie et Matière Condensée de Bordeaux ; les cahiers de l'ADF -N °12 -13 -1<sup>er</sup> trimestre 2002
- [4] L. LEGRAD, G. POIRIER et P. LEROY; Equilibre carbonique et calco-carbonique dans les eaux naturelles ; Ed. Eyrolles ; Paris ; 1981.
- [5] K. WALHA; Thèse de Doctorat; Université de Sfax; 1999.
- [6] R. Audubert, "Les ions en solutions", P.U.F Paris 1955, Tome 1, p.90.
- [7] G. CHARLOT; Les réactions chimiques en solution aqueuse et la caractérisation des ions; 7<sup>ème</sup> édition, Masson; Paris; 1983.
- [8] H. Roques, "fondements théoriques du traitement chimique des eaux", Technique et documentation, Lavoisier ; Paris, 1990 ; Vol. I et II.
- [9] W. LIN, "Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et de sa modification par un procédé électrolytique". Th. Doct. (1991). Univ. Pierre et Marie Curie.
- [10] M. ROLA. « Contribution à l'étude des mécanismes de l'entartrage ; recherche d'une germination homogène par ensemencement » ; Thèse de doctorat, INSA, Toulouse, 1994
- [11] C. HORT, A. MARTIN-DOMINGUEZ, M. ROLA, et H. ROQUES, "contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage". 4<sup>ème</sup> Partie : Etude de l'étape de germination. Tribune de l'eau N° 6/95, Novembre-Décembre 1995].
- [12] W. KELVIN; Proc. Roy. Soc. Edinbourg; 1870; 7; p. 60.
- [13] M. VOLMER, A. WEBER; Z. Phys. Chem.; 1926; 119; p. 277.
- [14] J. W. GIBBS; Collected Works; Vol. I; Thermodynamics; Yale University Press; New Haven ; 1948.
- [15] M. KAHLWEIT; Phys. Chem.; Ed. Eyring Henry Academic; 1975; Vol. 7; pp. 975-698.
- [16] C. TARITZ; Thèse de Doctorat; Paris V; 1990.

## REFERENCES BILBIOGRAPHIQUES

---

- [17] O. SÖHNEL et J. W. MULLIN; Journal of Crystal Growth; 1982; Vol. 60; pp. 239-250.
- [18] P. LEROY; La Tribune de l'Eau; 1994; n° 47/567; pp. 37-42.
- [19] L. LEGRAND et P. LEROY; La Technique de l'Eau et de l'Assainissement; 1979; n° 394; pp. 19-25.
- [20] O. STERN; Zu Electrochemie; 1924; Vol. 30; p. 508.
- [21] W. STUMM et J. J. MORGAN; Aquatic Chemistry; Ed. N. Y.; Wiley-interscience Publication; 1981; 2<sup>ème</sup> Edition; p. 780.
- [22] T. M. RIDDICK; Ed. Zeta-meter Inc.; Livingston Publishing Company; Wynnewood; Pennsylvania; 1968; Vol. I; p. 372.
- [23] C. HORT; Thèse de Doctorat; I.N.S.A. de Toulouse; 1994.
- [24] L. LEGRAND, P. LEROY; Prévention de la corrosion et de l'entartrage dans les réseaux de distribution d'eau; CIFEC; Neuilly; 1995.
- [25] R. ROSSET, "Procèdes antitarbre, mythe ou réalité" l'Actualité Chimique, janvier-février 1992, p.125-148.
- [26] W. LIN, P. COMBAZ, C. HEBERT et C. PERICHON; L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances; 1995; n° 180; 4p.
- [27] J. C CHOSSAT, "Entretien en micro-irrigation" 2<sup>ème</sup> edition Cemagref 1995, p-46.
- [28] E. GANIMARS, P. KOUTSOUKOS, "The cristallisation of calcite in the presence of orthophosphate", Journal of Colloid and Interface Science, 1987, 116 (2), p. 423-440.
- [29] Bulletin Technique MONSANTO 53-46 (F) ME-1; Les séries des phosphonates, Dequest 2000 et 2006; 1988.
- [30] A. KHALIL, P. SASSIAT, C. COLIN, C. MEIGNEN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et R. ROSSET, C.R. Acad. Sci. Paris t. 314, Série II, 1992, p. 259-263.
- [31] A. KHALIL, C. COLIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et R. ROSSET, "Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement par impédancemétrie et microscopie électronique à balayage" C.R. Acad. Sci. Paris t. 316, Série II, 1993, p. 19-24.

## REFERENCES BILBIOGRAPHIQUES

---

- [32] M. ZIDOUNE, A. KHALIL, P. SAKYA, C. COLIN, et R. ROSSET, C.R. Acad. Sci. Paris t. 315, Série II, 1992, p. 795-799.
- [33] R. ROSSET, M. ZIDOUNE, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, G. MAURIN, H. PERROT, C.R. Acad. Sci. Paris t. 322, Série II, 1992, p. 335-341.
- [34] F. HUI, P. CARCIA-CAMACHO, R. ROSSET; "Propriétés, chimie analytique et impact sur l'environnement des polycarboxylates utilisés dans les détergents", Analysis; 1995; 23; pp. 58-65.
- [35] A.S. Manzola et M. Ben Amor " Étude des équilibres des phases du carbonate de calcium : influence des compagnons de cristallisation " J. Phys. IV (2001) Vol. 11 pp. 175-182.
- [36] I. Ben Salah, M. Mouldi Tlili et M. Ben Amor ; "Influence des sels étrangers au système CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et des inhibiteurs d'entartrage sur l'adhérence du carbonate de calcium à de l'acier inoxydable" ; Journal européen d'hydrologie ; 2010 ;Vol. 41, N° 1, pp 51-66
- [37] H. EL FIL, Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, 1999.
- [38] M. ZIDOUNE, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, Paris, 1996.
- [39] K. WALHA, Thèse de Doctorat, Université de Sfax, 1999.
- [40] R. JAOUHARI, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Rabat, 2000.
- [41] T. OGINO, T. SUZUKI et K. SAWADA; Geochimica et Cosmochimica Acta; 1987; vol. 51; pp. 2757-2767.
- [42] A. DRIOUICHE; Thèse d'ETAT; Université Cady Ayad; Marrakech; 2001.
- [43] A. Hadfi, M. Elhadek, A. Driouiche. "The evaluation of the scaling power: The method of controlled degassing". Phys. Chem. News 49 (2009) 88-92.
- [44] P. COMBAZ; IX<sup>th</sup> Cooling Water and Spraying Pond Symposium, International Association for Hydraulics Research, Institut Von Karman, Rhode-Sainte-Genèse, Belgique; 1994; 20-23 september.
- [45] J. DELEVAL, L. DUVIVIER et J. P. HOSDAIN; IX<sup>th</sup> Cooling Water and Spraying Pond Symposium, International Association for Hydraulics Research, Institut Von Karman, Rhode-Sainte-Genèse, Belgique; 1994; 20-23 september.

## REFERENCES BILBIOGRAPHIQUES

---

- [46] N. COUFFIN, L. DEDIEU, A. MARTIN-DOMINGUEZ et H. ROQUES; Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage ; 3<sup>ème</sup> partie : "Evaluation de risque d'entartrage par la méthode du pH critique" Tribune de l'eau; N° 5/95 ; Septembre-Octobre 1995; Vol. 48; pp. 3-12.
- [47] J. TILLMANS et O. HEUBLEIN; Über die Khlensäuren Kalkangreifende Kohlensäure der natürlichen Wasser. Gesundheits Ingenieur; 1912; Vol. 34; pp. 669-677.
- [48] J. TILLMANS et P. HIRSCH; Zu Anorganische Allgemeine Chemie; 1929; Vol. 58; pp. 33-52.
- [49] W. F. LANGELIER; Journal of American Water Work Association; 1948; Vol. 38; pp. 169-178.
- [50] J. HALLOPEAU; Terres et Eau; 1960; Vol. 35; pp. 2-30.
- [51] L. LEGRAND et G. POIRIER; Chimie des eaux naturelles; Ed. Eyrolles; Paris; 1976.
- [52] L. LEGRAND et P. LEROY; T. S. M. L'eau; 76<sup>ème</sup> année; n° 8-9; pp. 465-476.
- [53] R. ROSSET, M. ZIDOUN, C. COLIN; C. R. Acad. Sci. Paris; 1993; t. 316; Série II; pp. 1711-1715.
- [54] H. ROQUES; Thèse d'Etat; Toulouse; 1964.
- [55] L. DEDIEU, C. HORT, A. MARTIN DOMINGUEZ, M. ROLA et H. ROQUES; Tribune de l'eau; 1994; Vol. 47; pp. 3-19.
- [56] C. HORT, A. MARTIN DOMINGUEZ, C. RABUT et H. ROQUES; Tribune de l'eau; 1995; Vol. 48; pp. 31-46
- [57] L. DUVIVIER; Rapport interne EDF; 28 avril 1993 et Rapport Laborélec 23 décembre 1986.
- [58] J. BRIQUET; Tribune de l'eau; 1986; Vol. 39; pp. 19-32.
- [59] VOIGT; Lehrbuch de Kristallphysick; Stuttgart 1928.
- [60] T. NOMURA, T. NAGAMURNE; Analytica Chimica Acta; 1989; 115; p. 323.
- [61] T. NOMURA, O. HATTORI; Analytica Chimica Acta; 1989; 155; pp. 231-234
- [62] A. KHALIL, P. SASSIAT, C. COLIN, C. GARNIER, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et R. ROSSET; C. R. Acad. Sci. Paris; 1992; Série II; 314; p. 145.

## REFERENCES BILBIOGRAPHIQUES

---

- [63] M. FERREUX, F. REMY, A. VIDONNE; Techniques, Sciences, Méthodes-L'eau; 1996; 86; pp. 201-203.
- [64] C. DESLOUIS, G. GABRIELLI, M. KEDDAM, A. KHALIL, R. ROSSET, B. TRIBOLLET and M. ZIDOUN; Electrochimica Acta; 1997; Vol. 42; n° 8; pp. 1219-1233.
- [65] M. BEN AMOR; Thèse d'Etat; Faculté des Sciences de Tunis; 1992.
- [66] Situation hydrologique du bassin hydraulique du Souss Massa du 1<sup>er</sup> Septembre 2007 au 31 Août 2008.
- [67] Said AHKOUK, Impact des fertilisants agricoles et du mode d'irrigation sur la qualité des eaux souterraines en zones irriguées sous climat semi-aride : cas de la plaine des Chtouka, bassin du Souss-Massa, Maroc, Th. Doct. (2004). Univ. Ibn Zohr
- [68] J. RODIER "L'analyse de l'eau". 8e édition, DUNOD, Paris, 1996
- [69] [http://www.lha.univ-avignon.fr/Fichiers/Setup\\_Diagrammes.exe](http://www.lha.univ-avignon.fr/Fichiers/Setup_Diagrammes.exe)
- [70] W. LIN, "Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et de sa modification par un procédé électrolytique". Th. Doct. (1991). Univ. Pierre et Marie Curie.
- [71] JOUENNE C. A.; Traité de céramiques et matériaux minéraux ; Ed. Septima, (1990)
- [72] ZANZOUN H.; Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Université Hassan II, Casablanca (1995)
- [73] TURKI F., Thèse Sci., Université Louis Pasteur, Strasbourg (1987)
- [74] HOUMBA P., Thèse Sci., Université Louis Pasteur, Strasbourg (1987)]
- [75] A. Hadfi, H. Eddaoudi, M. El Hadek, A. Ghorbel, A. Driouiche "Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux d'irrigation de la région agricole du grand Agadir", Phys. Chem. News 57 (Janvier 2011) 44-50
- [76] R. Rosset, M. Ben Amor, et A. Ghorbel,. "Caractérisation du pouvoir incrustant des eaux d'irrigation du cap bon par chronoélectrogravimétrie". *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 35, Série II b, (1997) p. 727-732
- [77] F. NGUYEN, "Contribution à l'étude de procédés inhibiteurs de l'entartrage : Procédés chimiques, procédés physiques par microélectrolyse". Th. Doct., (1996). Univ. Paris 6.
- [78] J. MAYET "La pratique de l'eau " ; PERMO ; 2ème édition ; le Moniteur : 1994.

## **REFERENCES BILBIOGRAPHIQUES**

---

- [79] B. RAISTRICK; Disc. Faraday Soc.; 1949; 5; p. 234.]
- [80] M. NEFZI; D.E.A ; Faculté des Siences de Tunis; 1998.
- [81] K. WALHA, M. BEN AMOR et R. ROSSET; Journal de la Société Chimique de Tunisie; Décembre 1997; Volume IV; N°2; pp.111-128.
- [82] M. M. REDDY; J. Crystal Growth; 1977; 41; p. 287.
- [83] A. BERNER; Actes du Congrès "Cristallisation - Déformation - Dissolution des carbonates"; Bordeaux; 17-18 Novembre 1980; p. 33.
- [84] K. SIMKISS; Biol. Rev.; 1964; 39; p. 487.
- [85] W. STUMM et J. O. LECKIE; Proc. 5 th Intern. Water Poll. Research Conf.; San Francisco; 1970; pp.3-26.

## ANNEXE

### **Détermination de l'alcalinité par la méthode volumétrique :**

#### **Définition :**

- ✓ L'alcalinité d'une eau correspond à la présence des hydrogénocarbonates carbonates et hydroxydes.
- ✓ Le titre alcalimétrique ou TA mesure la teneur de l'eau en alcalis libres et en carbonates alcalins caustiques.
- ✓ Le titre alcalimétrique complet ou TAC correspond à la teneur de l'eau en alcalis libres, carbonates et hydrogénocarbonates.

#### **Principe :**

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

#### **Réactifs :**

- Acide chlorhydrique ou sulfurique N/50
- Solution phénolphtaléine dans l'alcool à 0.5%
- Solution méthylorange à 0.5%
- Eaux distillée

#### **Mode opératoire :**

##### **Détermination du TA :**

Prélever 100 ml d'eau à analyse dans un erlenmeyer. Ajouter 1 à 2 gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine. Une coloration rose doit alors se développer. Dans le cas contraire le TA est nul, ce qui se produit en général pour les eaux naturelles dont le pH est inférieur à 8,3. Verser en suite doucement l'acide dans l' erlenmeyer à l'aide de la burette, en agitant constamment, et ceci jusqu'à décoloration complète de la solution (pH=8,3).

Soit V le nombre de millilitres d'acide utilisés pour obtenir le virage.

**Détermination du TAC :**

Utiliser l'échantillon traité précédemment ou le prélèvement primitif s'il n'y a pas eu de coloration. Ajouter 2 gouttes de solution de méthylorange et titrer de nouveau avec le même acide jusqu'au virage du jaune au jaune orangé ( $\text{pH}=4,3$ ). S'assurer qu'une goutte d'acide en excès provoque le passage de la coloration du jaune orangé au rose orangé ( $\text{pH}=4$ ). Soit  $V'$  le nombre de millilitres d'acide N/5 versés depuis le début du dosage. Retrancher de ce volume 0,5 ml, quantité d'acide nécessaire pour le virage de l'indicateur, qui est un peu plus faible que 1 pH de neutralisation exacte de l'hydrogénocarbonate.

**Expression des résultats :****TA :**

- $\frac{V}{5}$  exprime le titre alcalimétrique en milliéquivalents par litre.
- $V'$  exprime le titre alcalimétrique en degrés Français (en effet,  $1^{\circ}\text{F}$  correspond à 10 mg de carbonate de calcium ou à 0,2 mé/l).

**TAC :**

- $\frac{V' - 0,5}{5}$  exprime le titre alcalimétrique complet en milliéquivalents par litre.
- $V' - 0,5$  exprime le titre alcalimétrique complet en degrés Français.

## Dosage de calcium par absorption atomique

### Principe :

Cette méthode physique d'analyse utilise la propriété qu'ont les atomes neutres d'absorber à une certaine longueur d'onde un quantum d'énergie.

### Matériel spécial :

Spectromètre d'absorption atomique équipé d'une lampe à cathode creuse de calcium et d'un ensemble nébuliseur brûleur air-acétylène.

### Réactifs :

- ✓ Acide chlorhydrique ( $d=1,19$ )
- ✓ Solution étalon de calcium à 0,1 g/l :
  - Carbonate de calcium séché à 180 °C .....0,250 g
  - Eau distillée.....50 ml
  - Acide chlorhydrique concentré q.s.p. dissoudre
  - eau distillée .....1000 ml
- ✓ Solution de chlorure de strontium à 2,73 g/l (1,5 g de strontium par litre).

### Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de fioles jaugées numérotées, introduire successivement :

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV	V	VI
Solution étalon de calcium à 0,1 g/l (ml)...	0	0,5	1	2	5	10	15
Acide chlorhydrique (ml) .....	1	1	1	1	1	1	1
Solution de chlorure de strontium (ml) .....	100	100	100	100	100	100	100
Correspondance en milligrammes de calcium par litre.....	0	0,5	1	2	5	10	15

Effectuer les lectures comme pour le mode opératoire.

**Mode opératoire :**

Acidifier par 1 ml d'acide chlorhydrique un échantillon de 100 ml d'eau. Porter à l'ébullition. Après refroidissement, ramener au volume initial. Diluer à l'aide de la solution de chlorure de strontium de façon à amener les teneurs dans les limites de la courbe d'étalonnage. Eventuellement, rajouter de l'acide chlorhydrique de façon à obtenir une concentration de 1 %. Nébuliser la solution dans une flamme air-acétylène réductrice en intercalant de l'eau distillée entre chaque échantillon. Effectuer les lectures à la longueur d'onde de 442,7 nm.

**Expression des résultats :**

Les résultats sont exprimés en milligrammes de calcium par litre d'eau.

## Dosage de magnésium par absorption atomique

### Principe :

Cette méthode physique d'analyse utilise la propriété qu'ont les atomes neutres d'absorber à une certaine longueur d'onde un quantum d'énergie.

### Matériel spécial :

Spectromètre d'absorption atomique équipé d'une lampe à cathode creuse de magnésium et d'un ensemble nébuliseur brûleur air-acétylène.

### Réactifs :

- ✓ Acide chlorhydrique ( $d=1,19$ )
- ✓ Solution étalon de magnésium à 0,1 g/l :

Attaquer 0,1 g de métal pur (99 %) bien décapé et divisé en petits fragments par 1 à 2 ml d'acide sulfurique ( $d= 1,83$ ) additionné d'acide chlorhydrique et d'environ 25 ml d'eau. parfaire l'attaque en chauffant légèrement après dissolution du métal, évaporer jusqu'à apparition de fumées blanches sulfuriques; reprendre le résidu par l'eau distillée et étendre à 1 litre dans une fiole jaugée. 1 ml contient 0,1 mg de magnésium.

- ✓ Solution de strontium à 1,5 g/l :
  - Chlorure de strontium.....2,73 g
  - Eau distillée.....1000 ml

### Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml numérotées, introduire successivement :

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV
Solution étalon de magnésium à 0,1 g/l (ml)...	0	0,5	1	2	3
Acide chlorhydrique (ml) .....	1	1	1	1	1
Solution de chlorure de strontium (ml) .....	100	100	100	100	100
Correspondance mg/L de magnésium.....	0	0,5	1	2	3

Effectuer les lectures comme pour le mode opératoire.

**Mode opératoire :**

Acidifier par 1 ml d'acide chlorhydrique un échantillon de 100 ml d'eau. Porter à l'ébullition. Après refroidissement, ramener au volume initial. Diluer à l'aide de la solution de chlorure de strontium de façon à amener les teneurs dans les limites de la courbe d'étalonnage. Eventuellement, rajouter de l'acide chlorhydrique de façon à obtenir une concentration de 1 %. Nébuliser la solution dans une flamme air-acétylène réductrice en intercalant de l'eau distillée entre chaque échantillon. Effectuer les lectures à la longueur d'onde de 285,1 nm.

**Expression des résultats :**

Les résultats sont exprimés en milligrammes de magnésium par litre d'eau.

## Détermination de la dureté ou titre hydrotimétrie par complexométrie (EDTA)

### Définition :

La dureté ou titre hydrotimétrique d'une eau correspond à la somme des concentrations en cations métalliques à l'exception de ceux des métaux alcalins et de l'ion hydrogène. Dans la plupart des cas la dureté est surtout due aux ions calcium et magnésium auxquels s'ajoutent quelquefois les ions fer, aluminium, magnésium et strontium.

La dureté est encore appelée dureté calcique et magnésienne ou consommation de savon. Elle s'exprime en milliéquivalents de concentration en  $\text{CaCO}_3$ . Elle est aussi souvent donnée en degré français.

- ✓ La dureté totale ou titre hydrotimétrie TH qui est la somme des concentrations calcique et magnésienne.
- ✓ La dureté calcique qui correspond à la teneur globale en sels de calcium.
- ✓ La dureté magnésienne qui correspond à la teneur globale en sels de magnésium.

### Principe :

Les alcalino-terreux présents dans l'eau amenés à former un complexe du type chélate par le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétracétique. La disparition des dernières traces d'éléments libres à doser est décelée par le virage d'un indicateur spécifique. En milieu convenablement tamponné pour empêcher la précipitation du magnésium, la méthode permet de doser la somme des ions calcium et magnésium.

### Réactifs :

- ✓ Solution de noir d'ériochrome T dans l'alcool éthylique absolu à 0,4 % (à conserver à l'abri de la lumière).
- ✓ Solution tampon :
  - Chlorure d'ammonium.....34 g
  - Ammoniaque ( $d=0,925$ ).....285 ml
  - Tartrate double de potassium et sodium.....200 g
  - Eau distillée .....1000 ml

## ✓ Solution d'EDTA N/5 :

- Sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique.....4 g
- Chlorure de magnésium ( $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ ).....0,1 g
- Eau distillée.....1000 ml

Vérifier le titre de la solution à l'aide de la solution étalon, l'ajuster de façon que 1 ml corresponde à 0,4 mg de calcium.

## ✓ Solution étalon de calcium à 0,4 g/l :

- Carbonate de calcium pur et sec.....1 g
- Acide chlorhydrique dilué au demi.....quelques gouttes
- Eau distillée.....1000 ml

Introduire le carbonate de calcium dans une fiole jaugée, ajouter de l'eau distillée et quelques gouttes d'acide chlorhydriques dilué au demi jusqu'à dissolution complète. Ajuster le volume à 1 litre avec de l'eau distillée.

**Mode opératoire :**

Prélever 100 ml d'eau à analyser. Chauffer la prise d'essai à une température d'environ 60 °C. Ajouter 5 ml de solution tampon (pH 9,5-10) et une quinzaine de gouttes d'indicateur coloré. Versé la solution d'EDTA jusqu'au virage du rouge vineux au bleu vert. Soit V le volume de solution d'EDTA versé.

**Expression des résultats :**

Pour une prise d'essai de 1000 ml la dureté totale, exprimée en degrés français sera égale à V et à  $2V/10$  milliéquivalents.

## Dosage du sodium et du potassium par spectrométrie de flamme

### Principe :

Lorsque les atomes d'un élément sont excités par une flamme, ils émettent des radiations de longueur d'onde déterminée dont l'intensité peut être mesurée par spectrométrie.

La concentration initiale du cation à doser est déduite de la valeur absolue de l'intensité de l'émission spectrale mesurée.

### Appareillage :

Il existe différents appareils permettant la spectrométrie de flamme. Pour chacun d'eux, se rapporter à sa notice d'utilisation. Pour le dosage du sodium adapter un phototube sensible aux radiations comprises entre 400 et 625 nm. Le potassium est dosé à l'aide d'un phototube sensible aux radiations comprises entre 625 et 1000 nm.

### Réactifs :

- ✓ Solution étalon de sodium à 0,5 g/l :

▪ Chlorure de sodium pur, desséché.....	1,2717 g
▪ Eaux bidistillée.....	1000 ml

Le chlorure de sodium utilisé sera préalable desséché en portant au rouge-sombre jusqu'à poids constant. Conserver cette solution dans un flacon pyrex ou en chlorure de polyvinyle.

- ✓ Solution étalon de potassium 0,5 g/l.

▪ Chlorure de potassium.....	0,9551 g
▪ Eaux bidistillée.....	1000 ml

- ✓ Solution tampon de radiation pour le sodium.

Saturer successivement une certaine quantité d'eau distillée en chlorure de calcium, potassium et magnésium. Filtrer la solution après saturation.

- ✓ Solution tampon de radiation pour le potassium.

Saturer successivement une certaine quantité d'eau distillée en chlorure de calcium, sodium et magnésium. Filtrer la solution après saturation.

**Mode opératoire :****Pour le sodium :**

Calculer la teneur approximative de l'eau en  $\text{Na}^+$  à l'aide du taux en ion  $\text{Cl}^-$ . Soit X cette teneur en milligrammes de  $\text{Na}^+$  par litre ( $N' < X < N$ ).

Dans une série de 4 tubes à essais numérotés, introduire successivement :

Numéro des tubes	I	II	III	T
Solution étalon de sodium à 0,5 g/l.....	N	N'	0	0
Eaux bidistillée.....	25	25	-	25
Eaux à analysée.....	-	-	25	-
Correspondance en mg/L de sodium.....	X+10	X-10	X	0
Solution tampon de radiation (ml).....	1	1	1	1

Agiter vigoureusement. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 585 nm après avoir réglé le maximum de transmittance de l'appareil sur le tube I.

Soustraire de valeurs lues pour les trois premiers tubes, la valeur indiquée pour le tube témoin. Tracer la courbe d'étalonnage. En déduire la concentration X de l'eau analysée.

**Pour le potassium :**

Dans une série de 4 tubes à essais numérotés, introduire successivement :

Numéro des tubes	I	II	III	T
Solution étalon de potassium à 0,5 g/l (ml).....	0,25	0,25	0	0
Eaux bidistillée (ml).....	25	25	-	25
Eaux à analysée (ml).....	-	-	25	-
Correspondance en mg/L de sodium.....	10	5	Y	0
Solution tampon de radiation (ml).....	1	1	1	1

Agiter vigoureusement. Faire la lecture au spectromètre à la longueur d'onde de 766,5 nm après avoir réglé le maximum de transmittance de l'appareil sur le tube I.

Soustraire de valeurs lues pour les trois premiers tubes, la valeur indiquée pour le tube témoin. Construire la courbe d'étalonnage. En déduire la concentration Y de l'eau analysée.

**Expression des résultats :**

Les courbes donnent directement les teneurs en sodium et en potassium exprimées en milligrammes par litre d'eau.

## Détermination de la teneur en nitrate par spectrophotométrie visible

### Principe :

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique.

### Réactifs :

- ✓ Solution de salicylate de sodium à 0,5 % à renouveler toutes les 24 heures.
- ✓ Acide sulfurique concentré ( $d=1,84$ ).
- ✓ Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium :
  - Hydroxyde de sodium ..... 400 g
  - Tartrate double de sodium et de potassium ..... 60 g
  - Eau distillée ..... 1000 ml

Faire dissoudre les sels dans de l'eau. Laisser refroidir et compléter à 1000 ml.

- ✓ Solution de dichlorhydrate N-1 naphtylénediamine à 0,1 %
- ✓ Solution mère étalon d'azote nitrique à 0,1g/l :
  - Nitrate de potassium anhydre ..... 0,722 g
  - Eau distillée ..... 1000 ml
  - Chloroforme (pour conserver) ..... 1ml
- ✓ Solution fille étalon d'azote nitrique à 0,005 g/l :

Amener 50 ml de la solution mère à 1000 ml avec de l'eau distillée.

### Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de capsules de 60 ml, introduire successivement :

Numéro des capsules	T	I	II	III	IV
Solution fille étalon d'azote nitrique à 0,005 g/l	0	1	2	5	10
Eau distillée (ml)	10	9	8	5	0
Correspondance en mg/L d'azote nitrique	0	0,5	1	2,5	5
Solution de salicylate de sodium (ml)	1	1	1	1	1

Evaporer à sec au bain-marie ou dans une étuve portée à 75-80 °C (ne pas surchauffer, ni chauffer trop longtemps). Laisser refroidir.

Reprendre le résidu par 2 ml d'acide sulfurique concentré en ayant soin de l'humecter compétamment. Attendre 10 minutes, ajouter 15 ml d'eau bidistillée puis 15 ml de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm. Soustraire des densités optiques lues pour les étalons, la valeur relevée pour le témoin. Construire la courbe d'étalonnage.

**Mode opératoire :**

Introduire 10 ml d'eau dans une capsule de 60 ml (pour des teneurs en azote nitrique supérieures à 10 mg/L, opérer une dilution). Alcaliniser faiblement avec la solution d'hydroxyde de sodium. Ajouter 1 ml de solution salicylate de sodium puis poursuivre le dosage comme pour la courbe d'étalonnage. Préparer de la même façon un témoin avec 10 ml d'eau bidistillée. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm et tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

**Expression des résultats :**

Pour une prise d'essai de 10 ml, la courbe donne directement la teneur en azote nitrique exprimée en milligrammes par litre d'eau. Pour obtenir la teneur en nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), multiplier ce résultat par 4,43.

## Dosage des chlorures par méthode de Mohr

### Principe :

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent.

### Réactifs :

- ✓ Acide nitrique pur.
- ✓ Carbonate de calcium pur.
- ✓ Solution de chromate de potassium à 10 %.
- ✓ Solution de nitrate d'argent N/10.

### Mode opératoire :

Introduire 100 ml d'eau à analyser, préalablement filtrée, dans un erlenmeyer de 250 ml. Ajouter 2 à 3 gouttes d'acide nitrique pur puis une pincée de carbonate de chaux et 3 gouttes de solution de chromate de potassium à 10 %.

Verser alors au moyen d'une burette la solution de nitrate d'argent jusqu'à apparition d'une teinte rougeâtre, qui doit persister 1 à 3 minutes.

Soit V le nombre de millilitres de nitrate d'argent N/10 utilisés.

### Expression des résultats :

Pour une prise d'essai de 100 ml :

- ✓  $V \times 10 \times 3,55$  donne la teneur en chlorures exprimée en milligrammes de  $\text{Cl}^-$  par litre d'eau.
- ✓  $V \times 10 \times 5,85$  donne la teneur en chlorures exprimée en milligrammes de NaCl par litre d'eau.

## Dosage des sulfates par gravimétrie

### Principe :

Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sont précipités à l'état de sulfate de baryum et évalués gravimétriquement.

### Réactifs :

- ✓ Solution d'acide chlorhydrique à 10 %.
- ✓ Solution de chlorure de baryum à 10 %.
- ✓ Solution de nitrate d'argent à 10 %.
- ✓ Acide nitrique pur.
- ✓ Alcool éthylique pur.
- ✓ Ether.

### Mode opératoire :

Introduire 100 ml d'eau à analyser dans un bêcher. Ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique à 10 %. Chauffer jusqu'à ébullition tumultueuse en agitant constamment pour éviter les projections. Faire tomber goutte à goutte 20 ml de la solution de chlorure de baryum à 10 %. Prolonger l'ébullition pendant 10 minutes sans interrompre l'agitation. Laisser reposer. S'assurer que la précipitation est complète par l'addition d'une petite quantité de chlorure de baryum.

Décanter le liquide surnageant encore chaud en le laissant écouler le long d'un agitateur au dessus du filtre sans cendres, lisse, placé sur un entonnoir de Joulie. Entraîner le moins possible de précipité au cours de cette opération. Laver le précipité resté dans le bêcher avec de l'eau bouillante. Agiter. Laisser déposer 5 minutes. Décanter à nouveau sur le filtre. Pour finir, entraîner le précipité sur le filtre, en détachant, avec un agitateur muni d'un bout de caoutchouc, les parcelles de sulfate adhérant aux parois du bêcher. Laver le précipité à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent (élimination de l'excès de chlorure de baryum).

Laver une dernière fois à l'alcool puis à l'éther. Porter le filtre et l'entonnoir à l'étuve à 110 °C jusqu'à dessiccation complète.

Reverser délicatement le filtre au dessus d'une capsule de platine préalablement tarée après avoir été portée au rouge et refroidie dans un dessiccateur. Tapoter légèrement le filtre pour faire tomber les particules adhérant au filtre. Saisir la pointe du filtre entre les mors d'une pince métallique et calciner au dessus de la capsule en laissant tomber la pointe avant que la flamme ne l'atteigne. Laisser refroidir.

Ajouter 2 à 3 gouttes d'acide nitrique. Evaporer doucement en évitant les projections, de préférence au bain-marie. Calciner. Laisser refroidir dans un dessiccateur et peser. Soit P le poids de sulfate de baryum trouvé.

### **Expression des résultats :**

Pour une prise d'essai de 100 ml :

- ✓  $P \times 10 \times 0,42016$  donne la teneur en sulfates exprimée en milligrammes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par litre d'eau.
- ✓  $P \times 10 \times 0,41155$  donne la teneur en sulfates exprimée en milligrammes de  $\text{SO}_4^{2-}$  par litre d'eau.
- ✓  $P \times 10 \times 0,34301$  donne la teneur en sulfates exprimée en milligrammes de  $\text{SO}_3^{2-}$  par litre d'eau.

## Résumé

La région d'Agadir est caractérisée par un climat sec, variant de l'aride atténué par les influences océanique à l'hyper aride. La rareté des ressources en eau dans cette région incite les agriculteurs à utiliser des méthodes d'irrigation économiques. Ainsi, à partir des années 90, le secteur agricole dans la région du Souss a connu une évolution importante portant sur l'utilisation de la méthode d'irrigation localisée ou goutte à goutte. Cependant, cette méthode a généré des difficultés qui ont constituées des contraintes au développement agricole de cette région. On cite le manque d'uniformité de l'irrigation localisée, qui engendre la baisse de la production agricole, qui est dû au colmatage chimique des goutteurs. L'analyse physico-chimique des eaux de cette région montre que les teneurs en calcium et en magnésium de ces différentes eaux sont très élevées. Le titre hydrotimétrique atteint 118 °F. Le titre alcalimétrique complet se situe entre 14 et 45 °F. Le classement de ces eaux pour l'évaluation du risque du colmatage, en fonction de leur dureté, montre que 90% des eaux de cette région agricole sont des eaux dures. L'identification des dépôts de tartre recueillis sur les parois internes des distributeurs de ces eaux d'irrigation a été effectuée à partir de leur analyse chimique et de leur examen par diffraction des rayons X prouvent que le tartre est constitué à plus de 98% de carbonate de calcium. La caractérisation du pouvoir entartrant, par la méthode de dégazage contrôlé (LCGE), de quelques eaux d'irrigation sélectionnées parmi les eaux échantillonnées a été également effectuée et prouve également le caractère entartrant de ces eaux.

Pour remédier au colmatage chimique des goutteurs, nous avons appliqué la méthode "LCGE" pour mettre en évidence l'effet inhibiteurs de quelques composés phosphatés utilisés actuellement par les agriculteurs comme des fertilisants. Cette étude a été effectuée sur l'eau calco-carbonique pure de TH égale à 40°F et sur l'eau la plus entartrante de la région de Chtouka. Trois composés à base de phosphate ont été étudiés: le mono-ammonium phosphate (MAP), le di-ammonium phosphate (DAP) et le superphosphate simple (SSP). Les résultats expérimentaux obtenus nous ont permis de conclure que le MAP est le tartrifuge le plus efficace. L'inhibition totale de l'entartrage est obtenue, dans le cas de l'eau à 40°F, avec une concentration de 2 mg/L, L'application de cet inhibiteur à l'eau la plus entartrante de la région de Chtouka a montré les mêmes constatations obtenus avec l'eau carboniquement pure, mais avec une concentration efficace de 2,25 mg/L.