

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique

Université M'Hamed Bougara de Boumerdès

Faculté des Sciences



*Mémoire de Master*

*Spécialité : Chimie*

Option : Chimie et Environnement

*THEME :*

*Inhibition de l'entartrage par l'extrait de  
feuilles d'olivier*

*Présenté par :*

**Elkouadi Nora**

Soutenu publiquement le **22 / 06 / 2016** devant le jury composé de :

<b>Mr</b>	<b>BOUNOUGHAZ. M</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>
<b>M<sup>me</sup></b>	<b>MOUSSAOUI. S</b>	<b>MCB</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>M<sup>me</sup></b>	<b>BOUDIEB. N</b>	<b>MAA</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>M<sup>me</sup></b>	<b>GHEMMIT. N</b>	<b>MCA</b>	<b>Encadreur</b>

**Promotion : 2015-2016**



## Remerciements

Ce travail de mémoire de Master a été réalisé au sein de Laboratoire de recherche Traitement et Mise en Forme des Polymères **LTMFP** de la Faculté de Sciences de L'ingénieur à L'université M'HAMED BOUGARA de BOUMERDES.

Mes premiers remerciements vont à ma Directrice de ce mémoire **M<sup>me</sup> GHEMMIT. N** qui m'a témoigné son soutien et sa confiance et qui m'a prodigué un enseignement toujours judicieux et rigoureux durant toutes les phases de la réalisation de cet humble mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

J'adresse mes sincères remerciements à **Mr BOUNOUGHAZ. M**, Professeur au Département de Chimie, Faculté des Sciences, l'UMBB d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier **Mes dames BOUDIEB. N** et **MOUSSAOUI. S** qui sont respectivement Maître assistante et Maître de conférences au Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Boumerdes d'avoir accepté d'examiner ce présent travail.

Pour finir, je ne saurais oublier de remercier tous ceux qui m'ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel.



*Je dédie ce modeste travail à,*

***A mon père et à ma mère,**  
Aucun mot ne saurait témoigner de grands égards à mes  
parents.*

*Je souhaite que Dieu préserve une longue  
vie et le sourire pour lui.*

***A mes sœurs Ghania, Halima, Amel et Aicha et leurs maries,**  
Pour leurs patiences avec moi, leurs soutiens, leur affection et  
leurs encouragements.*

***A mes frères Kamel, Mourad, Mustapha, Ridha,***

***A mes neveux et mes nièces***

***Au mes amis, Hanane, Nadjet, Souhila, Samia et Yasmine,**  
Pour leurs sourires et leur compagnie enviable. Une pensée  
particulière à ces moments délicieux passés ensemble et à leurs  
lots de bêtises.*

*Sans citer de noms, que mes cousines, mes amis et mes  
collègues de trouvent en ces quelques mots, l'expression de mes  
plus sincères remerciements, pour avoir m'aider ou tout  
simplement, pour m'avoir écoutée.*

*Nora*

---

# SOMMAIRE

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

## **Partie théorique**

### **Chapitre I : Synthèses bibliographiques.**

<b>I.1. Les eaux naturelles.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.1. Cycle de l'eau.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2. Principaux composants des eaux naturelles.....</b>	<b>4</b>
I.1.2.1. Sels minéraux.....	4
I.1.2.2. Les gaz dissous.....	4
I.1.2.3. Les matières organiques.....	4
<b>I.1.3. Propriétés physico-chimiques.....</b>	<b>4</b>
I.1.3.1. pH .....	5
I.1.3.2. La dureté de l'eau.....	5
I.1.3.3. Alcalinité.....	5
I.1.3.4. Salinité.....	6
I.1.3.5. Température.....	6
<b>I.1.4. Ressources hydrauliques naturelles.....</b>	<b>7</b>
I.1.4.1. Eaux de mer.....	7

---

I.1.4.2. Eaux souterraines.....	8
<b>I.2. Entartrage des eaux naturelles.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2.1. Définition de phénomène d'entartrage.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2.2. Conséquences de l'entartrage.....</b>	<b>9</b>
I.2.2.1. Conséquences hydrauliques.....	10
I.2.2.2. Conséquences bactériologiques.....	10
I.2.2.3. Conséquences technologiques.....	10
I.2.2.4. Conséquences thermiques et énergétiques.....	10
<b>I.2.3. Paramètres influençant l'entartrage.....</b>	<b>11</b>
I.2.3.1. Présence de calcaire dans l'eau.....	11
I.2.3.2. Température de l'eau.....	11
I.2.3.3. Influence du pH.....	12
I.2.3.4. Influence de l'ajout d'ions dans l'eau.....	12
I.2.3.5. Influence de la nature de paroi de la canalisation.....	12
<b>I.2.4. Indices d'entartrage.....</b>	<b>14</b>
I.2.4.1. Indice de saturation de Langelier.....	14
I.2.4.2. Indice de stabilité de Ryznard.....	14
<b>I.3. Etude de phénomène d'entartrage par voie électrochimique.....</b>	<b>15</b>
<b>I.3.1. Chronoampérométrie à potentiel imposé (entartrage accéléré) .....</b>	<b>15</b>
<b>I.3.2. Spectroscopie d'impédance complexe.....</b>	<b>16</b>

---

<b>I.3.3. Voltampérométrie.....</b>	<b>18</b>
<b>I.4. Corrosion provenant par les eaux naturelles.....</b>	<b>18</b>
<b>I.4.1. Définition de la corrosion.....</b>	<b>18</b>
<b>I.4.2. Définition d'un inhibiteur de corrosion.....</b>	<b>18</b>
<b>I.4.3. Caractéristiques d'un inhibiteur.....</b>	<b>18</b>
<b>I.4.4. Différents classes d'inhibiteurs.....</b>	<b>19</b>
I.4.4.1. Inhibiteurs organiques.....	19
I.4.4.2. Inhibiteurs minéraux.....	20
I.4.4.3. Inhibiteurs anodiques.....	20
I.4.4.4. Inhibiteurs cathodiques .....	20
I.4.4.5. Inhibiteurs mixtes .....	20
I.4.4.6. Inhibiteurs par adsorption .....	21
I.4.4.7. Inhibiteurs par passivation.....	21
I.4.4.8. Inhibiteurs par précipitation .....	21
<b>I.5. Inhibiteurs verts.....</b>	<b>22</b>
<b>I.5.1. Les feuilles d'oliviers.....</b>	<b>23</b>
I.5.1.1. Définition.....	23
I.5.1.2. Composition des feuilles d'olivier .....	25
<b>I.6. Caractéristiques du Titane .....</b>	<b>28</b>
<b>I.6.1. Présentation .....</b>	<b>28</b>

<b>I.6.2. Propriétés chimiques .....</b>	<b>28</b>
<b>I.6.3. Propriétés physiques .....</b>	<b>29</b>

## **Partie pratique**

### **Chapitre II : Matériels et produits utilisés.**

<b>II.1. Introduction.....</b>	<b>31</b>
<b>II.2. Electrolyte.....</b>	<b>31</b>
<b>II.3. Cellule électrochimique .....</b>	<b>32</b>
<b>II.3.1. Electrodes .....</b>	<b>33</b>
II.3.1.1. Electrode de référence .....	33
II.3.1.2. Electrode auxiliaire ou contre électrode.....	34
II.3.1.3. Electrode de travail .....	34
II.3.1.4. Préparation de l'électrode de titane .....	34
<b>II.3.2. Potentiostat .....</b>	<b>35</b>
II.3.2.1. Principe .....	35
<b>II.4. Préparation de l'extrait de feuilles d'olivier .....</b>	<b>36</b>
<b>II.4.1. Préparation de la solution mère de 100 g/l .....</b>	<b>37</b>
<b>II.4.2. Préparation des solutions filles .....</b>	<b>38</b>
<b>II.4.3. Caractérisation de l'extrait de feuilles d'olivier par</b>	
<b>Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>39</b>

---

II.4.3.1. Principe .....	39
II.4.3.2. Instrumentation de la spectroscopie moyenne infrarouge .....	40
II.4.3.2.1. Spectromètres Infra Rouge à transformée de Fourier non Dispersifs.....	40
 <b>Chapitre III : Résultats et discussions.</b>	
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>42</b>
<b>III.2. Caractérisation du dépôt sans l'extrait de feuilles d'olivier.....</b>	<b>42</b>
<b>III.2.1. Voltamperométrie linéaire (VL) .....</b>	<b>42</b>
<b>III.2.2. Voltampérométrie cyclique .....</b>	<b>43</b>
<b>III.2.3. Chronoamperométrie .....</b>	<b>44</b>
<b>III.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....</b>	<b>46</b>
<b>III.3. Caractérisation de poudre des feuilles d'olivier par FTIR.....</b>	<b>48</b>
<b>III.4. Caractérisation du dépôt avec l'extrait de feuilles d'olivier .....</b>	<b>49</b>
<b>III.4.1. Voltamperométrie linéaire (VL) .....</b>	<b>49</b>
<b>III.4.2. Voltampérométrie cyclique .....</b>	<b>50</b>
<b>III.4.3. Chronoamperométrie .....</b>	<b>51</b>
<b>III.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....</b>	<b>53</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>56</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>59</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>63</b>

<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>65</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>66</b>

## INTRODUCTION

L'eau est l'élément essentiel de vie (l'eau c'est la vie). Elle recouvre plus de 71 % de surface de la terre [1]. Elle rentre dans toutes les compositions de la matière vivante. Elle est aussi responsable et indispensable à toute activité biologique et chimique. Il n'y a que 2,6 % de l'eau douce sur terre; moins de 1% est directement accessible par contre le reste est sous forme de glace. L'importance de l'eau tant du point de vue économique, social, culturel et stratégique n'est plus à démontrer pour aller vers un développement durable [2].

Le phénomène d'entartrage est connu, ne serait ce que par la formation d'architectures tout à fait remarquable comme par exemple les stalactites et leurs homologues les stalagmites, qui sont essentiellement composées de  $\text{CaCO}_3$ , dont le processus résulte de la rupture de l'équilibre calco-carbonique de l'eau naturelle. Les substances en solution, véhiculées par l'eau naturelle, sont susceptibles de former des dépôts au contact des parois des conteneurs, qu'on appelle tartres [3].

Le tartre est le nom donné à un dépôt cristallin adhérent, constitué majoritairement de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , lorsqu'il est formé à partir des eaux de surface. Dans les installations industrielles, le  $\text{CaCO}_3$  est fréquemment associé à des produits de corrosion du fer issus de la circulation de l'eau dans des conduites en acier. Nous soulignons également la présence des co-précipitations avec de la silice et des matières en suspension (sables ou argiles) retrouvées dans les eaux naturelles utilisées pour le refroidissement des installations.

L'entartrage est un phénomène complexe, qui met un temps long à se manifester. Plusieurs techniques électrochimiques, thermiques et chimiques ont été munies pour apprécier le pouvoir entartrant des eaux naturelles dans un temps assez court. Dans ce travail nous nous intéressons beaucoup plus à l'entartrage accéléré de l'eau de robinet par l'utilisation de la technique Chronoampérométrie à potentiel imposé. Elle a été initialement imaginée par Ledion, Leroy et Labbe [4]. Elle consiste à précipiter de manière accélérée du carbonate de calcium sur une électrode portée à un potentiel adéquat pour réduire l'oxygène dissous dans le but de produire des ions hydroxydes et par ricochet d'augmenter le pH interfacial ; nécessaire pour la déposition calcaire. Notre objectif est

d'étudier également le détartrage ou l'inhibition de la formation calcaire par des solutions d'extrait de feuilles d'olivier à différentes concentrations.

Le protocole de notre travail se présente, dans un premier chapitre dont nous proposons d'étudier les différents aspects théoriques : les eaux naturelles, le phénomène d'entartrage, les différentes techniques électrochimiques utilisées pour évaluer la formation du tartre à savoir la voltampérométrie (linéaire et cyclique), la Chronoampérométrie et la Spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous évoquons aussi le phénomène de corrosion ainsi que les inhibiteurs de corrosion : inhibiteurs chimiques et inhibiteurs verts.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental utilisé lors de la réalisation des essais électrochimiques : la voltampérométrie (linéaire et cyclique), la chronoampérométrie et la Spectroscopie d'impédance électrochimique. La composition de l'eau de robinet livrée au sein de l'agglomération de la wilaya de BOUMERDES sera donnée dans cette partie. Le protocole expérimental pour la préparation de l'extrait de feuilles d'olivier et sa caractérisation par FTIR sera détaillé tout au long de ce chapitre.

Enfin le troisième chapitre sera consacré à la discussion des résultats obtenus lors de la formation du dépôt calcaire (tartre) en absence de l'extrait de feuilles d'olivier par les méthodes voltampérométrique et chronoampérométrique; l'effet de la variation de certains paramètres sur la formation du dépôt calcaire sera pris en considération. Par la suite, une étude d'inhibition du dépôt calcaire sera préconisée; dans laquelle nous avons étudié l'influence de la concentration de l'extrait de feuilles d'olivier sur le mécanisme d'inhibition de dépôt.

En fin, nous avons terminé ce mémoire par une conclusion rassemblant tous les résultats obtenus précédemment et des perspectives.

## I.1. Les eaux naturelles:

L'eau est un corps remarquable parmi ceux qui se trouvent naturellement sur terre. Cette importance toute particulière est non seulement due à la quantité élevée d'eau qui se trouve dans l'atmosphère et la croûte terrestre, mais provient également de ses propriétés physiques, chimiques et biochimiques qui lui permettent une vaste utilité dans divers domaines.

Clé du développement durable, la maîtrise de l'eau constitue un défi mondial. La survie de régions entières, notamment en Afrique, dépend de cette ressource stratégique. Cependant, l'eau dont nous disposons dans la nature n'est souvent pas directement utilisable ni pour la consommation humaine ni pour l'industrie car elle n'est pas suffisamment pure [5, 6].

### I.1.1. Cycle de l'eau :

Schématiquement, l'eau évolue entre trois secteurs : les océans (l'hydrosphère), l'atmosphère et les sols (lithosphère). La terre recevant l'énergie solaire, l'hydrosphère chauffée s'évapore, conduisant à la présence d'eau dans l'atmosphère. Cette eau, suite à un refroidissement de l'air, se condense en gouttes ou en cristaux de glace et se retrouve précipitée sous forme de pluie, neige ou grêle sur la lithosphère à la surface de laquelle approximativement un quart pénètre et l'autre quart ruisselle. La moitié restante s'évapore à son tour. Le fonctionnement de ce système conduit à définir différents types d'eau, d'usage et de composition différents (cf. Figure 1) [7].

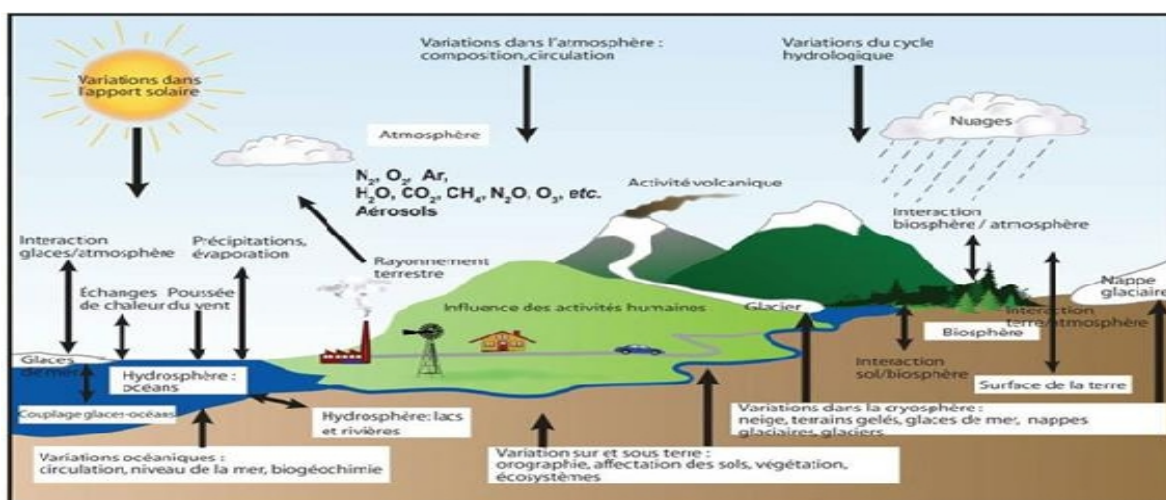


Figure 1: Cycle hydrologique de l'eau.

## I.1.2. Principaux composants des eaux naturelles :

### I.1.2.1. Sels minéraux :

Ce sont essentiellement des composés ioniques, anions et cations, qui proviennent de la dissolution des roches dans l'eau qui circule à leur contact (Cf. Tableau 1).

**Tableau 1** : Les principaux anions et cations contenus dans une eau naturelle [8].

Anions	Cations
Carbonates	Calcium
Bicarbonates	Magnésium
Sulfates	Sodium
Chlorures	Potassium
Nitrates, etc.	Ammonium, etc

### I.1.2.2. Les gaz dissous :

La dissolution des différents gaz dans l'eau est d'une importance capitale pour les eaux naturelles, car les gaz, comme l'oxygène, le gaz carbonique, l'azote, sont indispensables à la vie aquatique. Certains paramètres comme la température, la salinité, la pression ont une influence particulière sur la teneur de ces gaz.

### I.1.2.3. Les matières organiques :

Ce sont, par définition, des composés du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Ces matières proviennent soit de l'érosion des sols, soit de la décomposition de matières animales ou végétales qui se retrouvent dans l'eau [9].

## I.1.3. Propriétés physico-chimiques :

### I.1.3.1.pH :

Le  $\text{pH} = -\log(\text{H}_3\text{O}^+)$ , il exprime l'acidité ou la basicité. La neutralité est acquise pour un pH voisin de 7. En dessous de cette valeur, l'acidité prédomine. Par contre, au dessus de 7 la basicité prédomine [10].

### I.1.3.2. La dureté de l'eau:

La dureté d'une eau est due à la présence d'ions métalliques bivalents, les plus abondants étant les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

- a. **La dureté calcique** : correspond seulement à la présence des ions calcium dans l'eau.
- b. **La dureté magnésienne**: correspond seulement la présence des ions magnésium dans l'eau.
- c. **Le titre hydrométrique TH totale** : est la somme de la dureté calcique et magnésienne.
- d. **La dureté carbonatée ou temporaire** : La dureté carbonatée correspond à la partie de la dureté totale, chimiquement équivalente à la quantité de bicarbonates présents dans une eau
- e. **La dureté non carbonatée ou permanente** : Ce type de dureté est en général associée aux sulfates, chlorures, nitrates. On ne peut pas l'éliminer ou la précipiter par ébullition [11].

### I.1.3.3. Alcalinité :

L'alcalinité d'une eau correspond à la présence d'hydrogénocarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ), des carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), d'ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) [12]. On distingue :

#### a. **Titre alcalimétrique (TA) :**

Le TA mesure la teneur en alcalis (hydroxydes [ $\text{OH}^-$ ]) et la moitié de la teneur en carbonates [ $\text{CO}_3^{2-}$ ] alcalins et alcalino-terreux présents dans l'eau. Il est déterminé par addition de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour observer le virage du phénophtaléine du rouge à l'incolore au  $\text{pH} = 8,3$ . Si le pH est inférieur à 8,3, le TA est nul et l'eau ne contient pratiquement que les hydrogénocarbonates. Le TA s'exprime en degrés français (°F) tel que :

$$\text{TA} = [\text{OH}^-] + 1/2[\text{CO}_3^{2-}] \dots\dots\dots [1]$$

**b. Titre alcalimétrique complet (TAC) :**

Le TAC mesure la teneur d'une eau en alcalis (hydroxydes  $[\text{OH}^-]$ ), en carbonates et en bicarbonates (ou hydrogénocarbonates) alcalins et alcalino-terreux, déterminé par addition de la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour observer le virage du méthylorange (ou hélianthine) du jaune à l'orangé au  $\text{pH} = 4,3$ . En d'autre terme, le TAC représente la somme du TA et de la moitié de la teneur en carbonates restante en solution. Le TAC s'exprime en degrés français ( $^{\circ}\text{F}$ ) tel que :

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

**I.1.3.4. Salinité :**

C'est la quantité totale des sels solubles. Le contrôle de la salinité peut se faire avec une bonne approche en mesurant la résistivité de l'eau.

Résistivité  $> 10000 \Omega \cdot \text{cm}$  : minéralisation très faible.

$5000 \Omega \cdot \text{cm} < \text{résistivité} < 10000 \Omega \cdot \text{cm}$  : minéralisation faible.

$3000 \Omega \cdot \text{cm} < \text{résistivité} < 5000 \Omega \cdot \text{cm}$  : minéralisation moyenne.

$1500 \Omega \cdot \text{cm} < \text{résistivité} < 3000 \Omega \cdot \text{cm}$  : minéralisation moyenne accentuée

$1000 \Omega \cdot \text{cm} < \text{résistivité} < 1500 \Omega \cdot \text{cm}$  : minéralisation importante.

Résistivité  $< 1000 \Omega \cdot \text{cm}$  minéralisation élevée [12].

**I.1.3.5. Température:**

C'est une grandeur physique qui mesure le degré de chaleur d'un corps ou d'un milieu. Il est important de connaître la température de l'eau avec une grande précision. En effet, celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, qui influe sur la conductivité électrique et aussi dans la détermination de la valeur du pH de la solution [13].

### I.1.4. Ressources hydrauliques naturelles

#### I.1.4.1. Eaux de mer :

Ces eaux sont caractérisées par un pH moyen variant entre 7,5 et 8,4 et une salinité importante qui peut varier selon les origines [14, 15]. En ce qui concerne, l'eau de mer méditerranée; sa Salinité totale est de l'ordre de 36,378 g/l [16].

**Tableau 2:** Caractérisations de l'eau de mer [16].

Analyse	Valeur
Ph	7,6
Conductivité électrique Cd	51,6 ms/cm
Dureté totale TH	660 °F
Dureté calcique TH <sub>Ca2+</sub>	300 °F
Dureté magnésienne TH <sub>Mg2+</sub>	360°F
Titre alcalimétrique TA	0,85 °F
Titre alcalimétrique complet TAC	11,5 °F

**Tableau 3 :** Analyse chimique de l'eau de mer [16].

Cations	mg/l	meq/l	Anions	mg/l	meq/l
Ca <sup>2+</sup>	1200	60	Cl <sup>-</sup>	21100	594,37
Mg <sup>2+</sup>	874,8	72			
Fe <sup>2+</sup>	0,03	1,07 103-	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	119,56	1,96
Sr <sup>2+</sup>	9,5	0,22	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	10,2	0,34
Na <sup>+</sup>	9866	428,96	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2963,16	61,73
K <sup>+</sup>	434,5	11,14	SiO <sub>2</sub>	0,045	0
<b>Somme</b>	12384,83	572,321	<b>Somme</b>	24192,965	658,4

**I.1.4.2. Eaux souterraines :**

Les eaux qui ne sont ni évaporées, ni retournées à la mer par ruissellement s'infiltrent dans le sol et le sous sol et s'y accumulent pour constituer les eaux souterraines, dont les principales caractéristiques de ces eaux sont représentées sur le tableau 4 [8].

**Tableau 4:** Caractéristiques des eaux souterraines [17].

<b>Caractéristiques</b>	<b>Eaux souterraines</b>
Température	Relativement constante
Turbidité Matières en suspension (MES)	Faible ou nulle sauf en terrain fissuré
Couleur	Liées surtout aux éléments en solution
Minéralisation globale	Sensiblement constante. En général Nettement plus élevée que dans les eaux de Surface de la même région
Fer et Manganèse dissous	Généralement présent
Gaz carbonique	Agressif souvent présent
Oxygène dissous	Généralement absent
Sulfure d'hydrogène	Souvent présent
Ammoniaque	Présent fréquemment sans être un indice systématique de pollution bactérienne
Nitrates	Teneur parfois élevée
Silice	Teneur souvent élevée
Micropolluants minéraux et organiques	Généralement absents. Subsistent beaucoup plus longtemps en cas de pollution accidentelle
Eléments vivants Caractère eutrophie (développement exagéré des algues)	Ferro bactéries fréquentes  Non

## I.2. Entartrage des eaux naturelles :

### I.2.1. Définition de phénomène d'entartrage [18]:

L'entartrage est un processus qui résulte de la rupture de l'équilibre calco-carbonique de l'eau naturelle. Le tartre est le nom donné à un dépôt cristallin adhérent, constitué majoritairement de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , lorsqu'il est formé à partir des eaux de surface. Dans les installations industrielles, le  $\text{CaCO}_3$  est fréquemment associé à des produits de corrosion du fer issus de la circulation de l'eau dans des conduites en acier, de la silice et des matières en suspension (sables ou argiles) retrouvées dans les eaux naturelles utilisées pour le refroidissement des installations.

Dans l'industrie ce sont surtout les circuits de refroidissement et les chaudières qui sont concernés à cause de la dégradation des coefficients de transfert thermique dû à la formation dans les échangeurs de chaleur de dépôts cristallins. Dans les procédés à membranes, la formation de tartre provoque des colmatages plus ou moins difficiles à éliminer, ce qui dégrade très rapidement les performances.

En exploitation pétrolière et en géothermie, de redoutables problèmes de colmatage des structures géologiques se posent aussi, d'autant plus gênantes qu'une intervention in-situ devient ici très compliquée.

Les formations de tartre sont à l'origine de certaines maladies : calculs rénaux et calcifications du système cardio-vasculaire. Et comment ne pas évoquer les implications géologiques puisque tous les dépôts calcaires apparus au cours des âges géologiques représentant un gigantesque processus d'entartrage développé en milieu marin et qui se perpétue encore de nos jours.

### I.2.2. Conséquences de l'entartrage :

Le tartre, dépôt adhérent, est formé principalement par la précipitation du carbonate de calcium d'environ 90% du précipité global. A l'état alcalin, il est formé principalement des carbonates de calcium et d'hydroxyde de magnésium. Par contre à l'état non alcalin, il est formé de sulfate de calcium sous les trois formes suivantes:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ces trois formes sont beaucoup plus solubles que le carbonate de calcium et

l'hydroxyde de magnésium. Donc, ces tartres ne se forment que dans le cas où la solution serait sursaturée en sulfate de calcium à des températures élevées [19].

### **I.2.2.1. Conséquences hydrauliques :**

L'accumulation d'une épaisseur de tartre dans les équipements conduit à une diminution des sections de passage, ce qui occasionne une augmentation de la résistance hydraulique des réseaux qui conduit dans tous les cas à une augmentation de la dépense énergétique des pompes dans le cas de réseaux fermés ou sur pressés [20].

### **I.2.2.2. Conséquences bactériologiques:**

Il a été démontré que les réservoirs, les réseaux et les points de puisage (tel que les robinets), ainsi que les réseaux d'eau chaude sanitaire entartrés pourraient être favorables à «l'accueil» et à la prolifération de bactéries Légionelles. Ceci conduit à des opérations régulières de détartrage nécessaires avant toute désinfection [20].

### **I.2.2.3. Conséquences technologiques:**

- Blocage des organes de manœuvre des robinetteries,
- Impossibilité d'obtenir de l'étanchéité siège-clapet des robinetteries,
- Blocage des soupapes de sécurité,
  
- Diminution du volume utile des réservoirs,
- Dégradations des états de surface des appareils sanitaires,
- Entraînement de particules en suspension qui peuvent être abrasives [20].

### **I.2.2.4. Conséquences thermiques et énergétiques:**

Les tartres ont des conductivités thermiques très faibles en regard des matériaux utilisés dans la construction des échangeurs de chaleur: acier ou cuivre. Les matériaux ne sont pas tous sensibles à l'entartrage de la même façon. Pour qu'un entartrage puisse se produire il faut :

- ✓ Une précipitation de sels minéraux,
- ✓ Un accrochage des sels aux parois.

Cette dernière phase n'est pas forcément réalisable, ainsi, les matériaux de synthèse qui présentent des coefficients de dilatation très élevés seront relativement peu sensibles à l'entartrage s'ils sont soumis à des variations de température et donc à des dilatations. De même pour les aciers inoxydables de part leur état de surface. L'augmentation dans de fortes proportions des dépôts entraînent une augmentation de la résistance thermique des parois et donc une diminution du coefficient d'échange thermique [20].

### **I.2.3. Paramètres influençant l'entartrage:**

Les paramètres qui contribuent à la formation du tartre sont :

- Présence de calcaire dans l'eau,
- Température de l'eau,
- Influence du pH,
- Influence de l'ajout d'ions dans l'eau,
- Influence de la nature de paroi de la canalisation.

#### **I.2.3.1. Présence de calcaire dans l'eau:**

La présence de sels de calcium et, dans une moindre mesure, de magnésium dans l'eau est le premier facteur qui contribue au caractère entartrant de l'eau. Ainsi, plus la dureté de l'eau est élevée, plus il y a prédisposition de la déposition calcaire (de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  sur les parois en contact avec l'eau). Mais, la présence de sels de calcium dans l'eau n'est pas à elle seule suffisante pour provoquer l'entartrage [21].

#### **I.2.3.2. Température de l'eau:**

La réaction chimique qui provoque la précipitation du carbonate de calcium est largement favorisée par l'élévation de la température qui, en libérant du gaz carbonique, accélère la précipitation du tartre. Il n'y a pas ou très peu d'entartrage sur les canalisations

d'eau froide. En revanche, les circuits d'eaux chaudes sanitaires représentent un terrain favorable à l'entartrage [21].

### **I.2.3.3. Influence du pH:**

D'après l'étude réalisée par Ghemmit-Doulache [22] sur la formation du tartre dans le milieu marin par la méthode de dégazage ; Les vitesses de germination et de croissance cristalline augmentent avec le pH de la solution. Comme première explication de ce phénomène, nous pouvons considérer que la part des ions hydroxydes formés qui réagit avec les ions  $\text{HCO}_3^-$  devient plus importante, et par conséquent la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  croit avec le pH.

L'analyse morphologique montre que le  $\text{CaCO}_3$  précipite sous la variété de vatérite à plus de 90 % pour la solution de  $\text{pH}_{\text{sol}} = 6,04$ . Plus le  $\text{pH}_{\text{sol}}$  augmente, plus la fraction de la calcite devient importante et elle devient majoritaire au  $\text{pH}_{\text{sol}} = 7,27$ .

### **I.2.3.4. Influence de l'ajout d'ions dans l'eau:**

On a pu constater que deux types d'eaux de composition identique et placées dans les mêmes conditions n'avaient pas forcément le même pouvoir entartrant. Le phénomène tient à la présence dans l'eau en quantité infinitésimale susceptible de déclencher le phénomène d'entartrage. Ainsi, la présence dans l'eau d'ions cuivre ou d'ions zinc inhibe la formation de dépôt qui reste en suspension dans l'eau. Les quantités nécessaires sont très faibles, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de microgrammes par litre [21].

Donc, il est admis que les ions étrangers, les impuretés et les molécules organiques qui font partie de la composition de l'eau sont susceptibles de jouer un rôle important aussi bien sur la germination que sur la croissance du carbonate de calcium.

### **I.2.3.5. Influence de la nature de paroi de la canalisation :**

Dans le cas des eaux moyennement ou peu entartrantes, le cuivre peut empêcher l'apparition des premières traces de tartre et bloquer ainsi le développement naturel du

processus d'entartrage. Le cuivre a donc un avantage décisif sur les autres matériaux avec lesquels il y a toujours l'amorçage de l'entartrage.

Dans le cas des eaux très entartrantes, il y a aussi un avantage au cuivre mais d'un autre ordre. Le tartre déposé sur un tube de cuivre contient lui-même des traces de cuivre qui joue le rôle bactéricide vis-à-vis des eaux transportées par la canalisation [21].

Selon les travaux de H. Roques et al [23], la nature du matériau constituant le récipient où a lieu la précipitation du carbonate de calcium a une influence ; on a dans le sens d'une formation plus difficile du tartre :

Acier inoxydable poli < Plexiglas rayé < verre < Plexiglas < polychlorure de vinyle (PVC)

Cet ordre est le même que celui de l'augmentation de l'angle de contact,  $\theta$ , d'une goutte d'eau sur le matériau considéré :

Acier inoxydable ( $\theta$  très faible) < Plexiglas rayé < verre ( $\theta = 27^\circ$ ) < Plexiglas ( $\theta = 66^\circ$ ) < PVC ( $\theta = 78^\circ$ ).

De même, nous soulignons que l'indice d'entartrage varie avec la nature du matériau de l'électrode comme est décrit sur le tableau 5.

**Tableau 5 :** Indice d'entartrage de l'eau de Paris sur différents matériaux d'électrode [23].

Nature de l'électrode	Platine	Acier inoxydable	Cuivre jaune	Cuivre rouge	Zinc	Carbone vitreux
$t_E$ (min)	29	23	29	44,7	27,3	79
$I$ ( $\text{min}^{-1}$ )	34,5	43,5	34,5	22,4	36,6	12,6

Avec

$t_E$  : Temps d'entartrage (min).

$I$  : Indice d'entartrage ( $\text{min}^{-1}$ ).

En effet, la valeur la plus faible de l'indice d'entartrage est obtenu sur de carbone vitreux, ceci est attribué sûrement à son état de surface bien polie et peu favorable à l'adhérence du tartre. Par contre, les aciers inoxydables présentent des indices d'entartrage importants, ce qui explique que la nature de la liaison métal –  $\text{CaCO}_3$  joue un rôle considérable dans l'adhérence du tartre.

## I.2.4. Indices d'entartrage:

### I.2.4.1. Indice de saturation de Langelier:

C'est l'étude de l'équilibre Calco-carbonique d'une eau calcaire; il fait intervenir tous les équilibres qui existent à une température donnée entre les ions  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ , ce qui se ramène à établir une relation entre le pH, le titre hydrométrique calcique, l'alcalinité et la température. L'indice de saturation de Langelier est égale à la différence entre le pH actuel de l'eau et le pH de saturation (pH auquel elle ne serait ni entartrante ni corrosive). Ce pH de saturation  $pH_s$  s'obtient à partir de la température, la dureté calcaire, l'alcalinité au méthylorange ou l'alcalinité complète (TAC) et la teneur en solides totaux dissous [20].

$$Is = pH - pH_s \quad \dots\dots\dots [3]$$

$Is > 0$  la précipitation de  $CaCO_3$ , est possible,

$Is < 0$ , l'eau est corrosive par la présence de l'oxygène dissous.

### I.2.4.2. Indice de stabilité de Ryznard:

Une autre méthode d'évaluation pour prévenir le phénomène d'entartrage d'une eau est l'indice de stabilité de Ryznard. C'est un indice empirique destiné pour déterminer le caractère corrosif ou entartrant des eaux, à partir de pH de saturation de Langelier donné par l'expression suivant [20]:

$$IsR = 2pH_s - pH \quad \dots\dots\dots [4]$$

En effet, les valeurs de l'indice de stabilité de Ryznard sont toujours positives ; elles peuvent être interprétées comme suit :

- ✓  $IsR > 6,5$  : indique une corrosion, plus l'indice est grand, plus la corrosion est anticipée.
- ✓  $IsR < 6,5$  : indique la formation de tartre de  $CaCO_3$ , plus l'indice est faible, plus la quantité de tartre est grande.

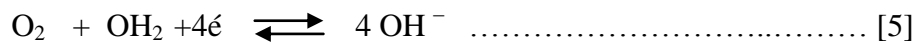
- ✓  $I_{sR} = 5,5$  : donne une quantité considérable de tartre.
- ✓  $I_{sR} \geq 7,5$  : l'eau est corrosive à 60 °C.
- ✓  $I_{sR} \geq 9$  : la corrosion est sérieuse.

### I.3. Etude de phénomène d'entartrage par voie électrochimique :

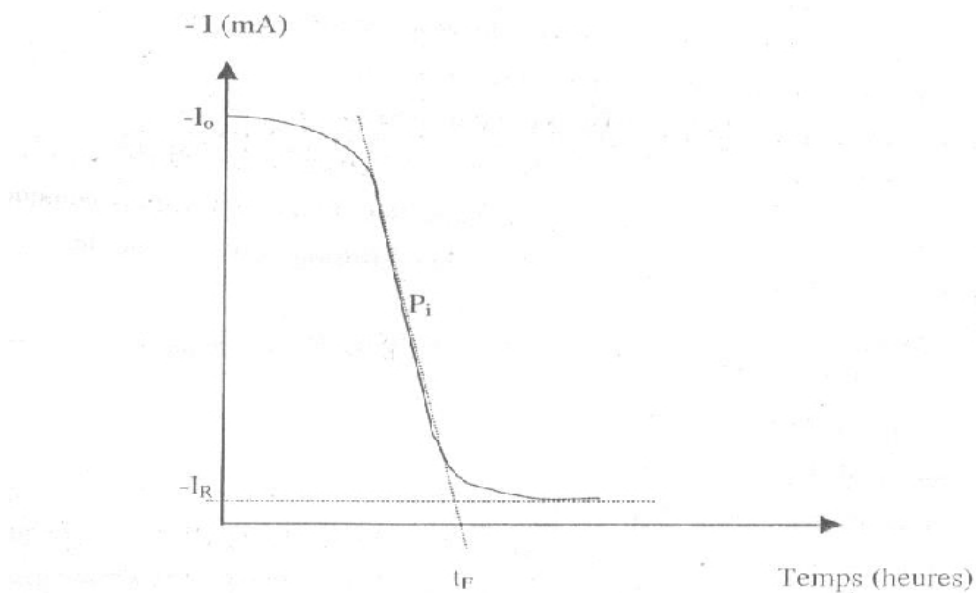
#### I.3.1. Chronoampérométrie à potentiel imposé (entartrage accéléré) :

C'est la méthode la plus ancienne. Elle a été initialement imaginée par Ledion, Leroy et Labbe [19]. Elle consiste à précipiter de manière accélérée du carbonate de calcium à une électrode portée à un potentiel adéquat pour réduire l'oxygène dissous dans le but de produire des ions hydroxyles et par ricochet d'augmenter le pH interfacial ; nécessaire pour la déposition calcaire. Ce potentiel est déterminé à partir de la courbe de polarisation (courbe voltampérométrique ( $I = f(E)$ ) de l'électrode de travail immergée dans l'eau à analyser.

Le dépôt du carbonate de calcium recouvre peu à peu la surface métallique et isole progressivement le métal de l'eau, ce qui entraîne une décroissance du courant de réduction de l'O<sub>2</sub> traversant l'électrode selon :



Une courbe chronoampérométrique typique est montrée sur la figure 2 :



**Figure 2:** Courbe chronoampérométrique. t<sub>E</sub> : temps d'entartrage; I<sub>R</sub> : courant résiduel.

Le temps d'entartrage,  $t_E$ , est défini comme l'intersection de la tangente au point d'inflexion de cette courbe et de l'axe de temps [4]. Il donne une évaluation grossière du pouvoir entartrant des eaux.

### I.3.2. Spectroscopie d'impédance complexe :

Cette technique consiste à mesurer la réponse en courant d'un système électrochimique face à une perturbation du potentiel par un signal sinusoïdal de faible amplitude autour d'une valeur stationnaire de polarisation (mode potentiostatique). La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire, mais déphasée d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel.

Cette technique, mettant en jeu un large domaine de fréquences, va permettre de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leurs constantes de temps. Les phénomènes rapides seront sollicités par les hautes fréquences (cas des transferts de charges) et les phénomènes lents apparaîtront avec les basses fréquences (cas du transport de matière).

En mode potentiostatique, une tension sinusoïdale  $\Delta E(t)$  est superposée à une tension continue de polarisation  $E_0$ .

Le potentiel  $E(t)$  imposé au système s'écrit :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \dots\dots\dots [6]$$

Avec

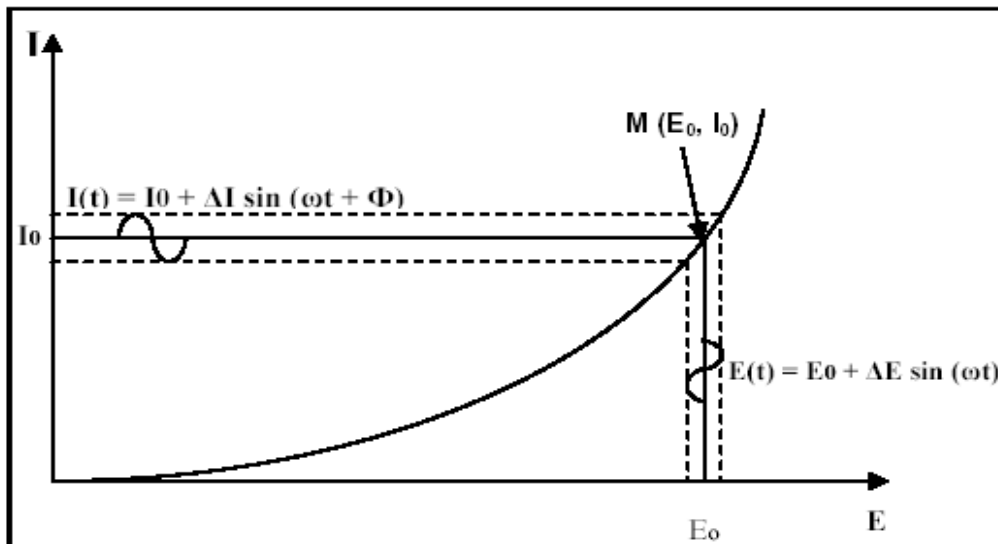
$$\Delta E(t) = \Delta E \cdot \sin(\omega t) \dots\dots\dots [7]$$

Où

$\Delta E$  est l'amplitude du signal (V)

$\omega$  est la pulsation ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) :  $\omega = 2\pi f$

Où  $f$  est la fréquence de perturbation en hertz ( $\text{s}^{-1}$ )



**Figure 3:** Représentation de la modulation du potentiel et de la réponse en courant en un point M de la courbe de polarisation [24].

La représentation de Bode peut également être utilisée. Elle permet d'évaluer le module d'impédance ( $|Z(\omega)|$ ), et son déphasage ( $\varphi$ ), en fonction de la fréquence ( $f$ ) ou de la pulsation ( $\omega$ ) en échelle logarithmique.

Ces diagrammes d'impédance permettent de représenter une cellule électrochimique par des modèles équivalents purement électriques. En effet, l'immersion d'une électrode métallique provoque un transfert de charges électriques entre l'électrode et l'électrolyte ; ces charges s'attirent et se disposent suivant un modèle de double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique chargé. A l'interface, le courant alternatif se compose de deux parties :

- l'une provient de la variation de charge emmagasinée dans la double couche interfaciale : courant capacitif  $I_{dc}$ .

- l'autre provient de la réaction faradique proprement dite, accompagnant le transfert des électrons à travers l'interface : courant faradique  $I_f$  (seul courant mesuré en électrochimie stationnaire).

### **I.3.3. Voltampérométrie :**

La voltampérométrie est une technique électrochimique stationnaire couramment employée, notamment dans l'étude de la dégradation des matériaux. Le principe de la technique consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel (E) sur le système étudié et à mesurer sa réponse (I) en courant. La vitesse de balayage en potentiel utilisée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire. Dans le cas présent, elle a été fixée à 1 mV/S. Le résultat obtenu est alors généralement représenté en traçant la courbe  $I = f(E)$ . Pour comparer différents systèmes, le courant est ramené à une densité de courant correspondante à une surface de 1 cm<sup>2</sup> [24].

## **I.4. Corrosion provenant par les eaux naturelles :**

### **I.4.1. Définition de la corrosion :**

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même. Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [25].

### **I.4.2. Définition d'un inhibiteur de corrosion:**

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par l'association américaine "National Association of Corrosion Engineering (NACE)" est la suivante: "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [24].

### **I.4.3. Caractéristiques d'un inhibiteur :**

Les inhibiteurs doivent être [26]:

- \* Solubles dans les solutions.
- \* Actifs même en faible concentration (de 0,1 à 1 g/l)
- \* Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques Physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.
- \* Être stable aux températures d'utilisation
- \* Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- \* Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- \* Être peu onéreux.

#### **I.4.4. Différents classes d'inhibiteurs :**

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celle-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [26] :

- \* Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteur,
- \* Formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- \* Mécanismes d'action (adsorption et/ ou formation d'un film)

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

##### **I.4.4.1. Inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels: amine (-NH<sub>2</sub>), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>),

sulfonâtes (-SO<sub>3</sub>H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés, les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal [26].

#### **I.4.4.2. Inhibiteurs minéraux :**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc. et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> [26].

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

#### **I.4.4.3. Inhibiteurs anodiques :**

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [26].

#### **I.4.4.4. Inhibiteurs cathodiques :**

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Comme exemple, on peut citer le 2,6 diméthyle équimoleine sur la corrosion d'un acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [26].

#### **I.4.4.5. Inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [26].

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs: ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

#### **I.4.4.6. Inhibiteurs par adsorption :**

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur. Cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimi-sorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons [25].

#### **I.4.4.7. Inhibiteurs par passivation :**

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [25].

#### **I.4.4.8. Inhibiteurs par précipitation :**

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [25].

### I.5. Inhibiteurs verts :

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tel que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement.

Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelles, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [27].

### I.5.1. Les feuilles d'oliviers :

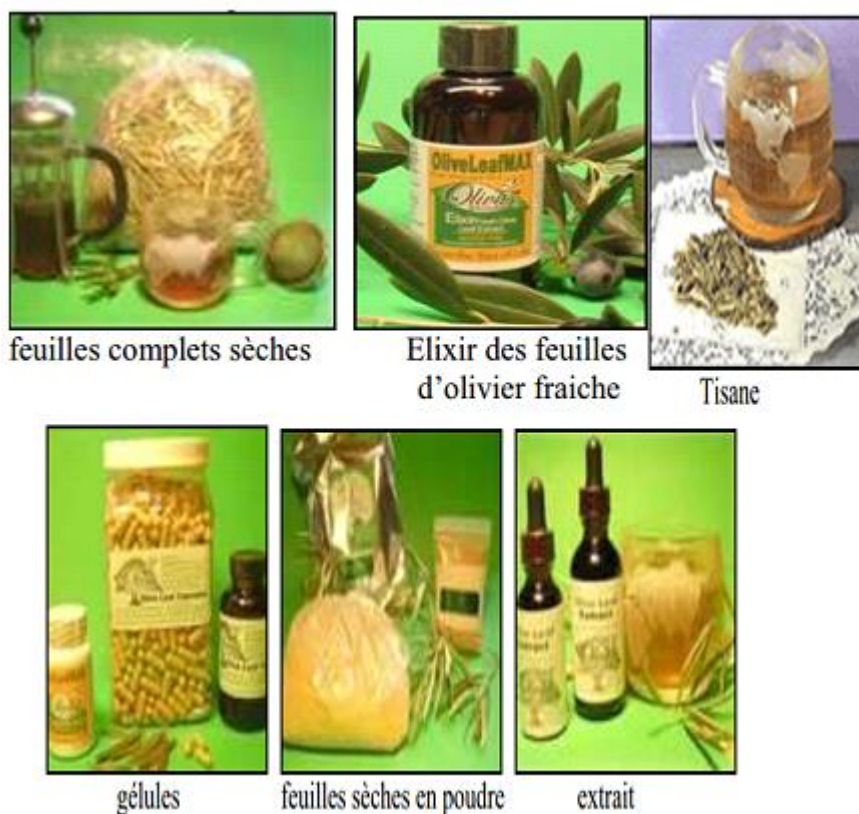


**Figure 4 :** Les feuilles d'oliviers.

#### I.5.1.1. Définition :

Les feuilles d'olivier, biomasse produite en grande quantité dans les pays méditerranéens; ne doivent pas être considérées comme un déchet encombrant, mais comme une richesse qu'on doit utiliser. De nombreux travaux ont été réalisés pour essayer d'utiliser ce sous produit et ainsi améliorer la rentabilité du secteur oléicole.

Historiquement, les feuilles d'olivier étaient totalement orientées vers l'alimentation animale. Toutefois, ils sont aussi utilisés en phytothérapie traditionnelle pour le traitement de certaines maladies tel que la malaria et l'hypertension. Dans cette application, les feuilles d'olivier sont consommées sous forme de tisane. Dans le cadre de la phytothérapie moderne, des compléments alimentaires à base de feuilles d'olivier sont apparus sur le marché. Ces produits sont disponibles en forme de feuilles séchées complet ou en poudres, d'extrait, de gélules ou d'ampoules buvables (Cf. Figure 5). Les producteurs en vendent leurs vertus pour la santé humaine [28].



**Figure 5:** Produits et vertus de l'olivier et ses fruits pour la santé humaine.

Actuellement, et avec l'évolution de la technologie et l'amélioration des connaissances, les domaines d'utilisation des feuilles d'olivier ont été élargie et diversifié. Les feuilles d'olivier sont utilisées pour l'extraction des composés d'intérêt tel que le mannitol, les stérols, les alcools gras, les composés phénoliques, principalement l'oleuropéine, les flavonoïdes et les composés triterpéniques. Outre, les propriétés radio-protectrice et antiviellissement, qui caractérisent les feuilles d'olivier, qui sont prédestinées à des utilisations dans l'industrie cosmétique. Dans ce domaine, les feuilles d'olivier sont utilisées comme ingrédients dans la formulation d'énormément de produits cosmétiques et diététiques, tel que les savons, les crèmes (Cf. Figure 6) [28].



**Figure 6 :** Produits cosmétiques et diététiques.

### **I.5.1.2. Composition des feuilles d'olivier :**

Les feuilles fraîches d'olivier sont caractérisées par une matière sèche aux alentours de 50%, Le tableau 6 montre sa composition chimique globale selon différents auteurs. Cette dernière varie en fonction de nombreux facteurs : variété, conditions climatiques, époque de prélèvement et âge des plantations [29]. Les feuilles sont particulièrement riches en carbohydrates. La matière organique est constituée par des protéines, des lipides, des monomères et polymères phénoliques (tel que les tannins) et principalement par des polysaccharides (tel que cellulose, hémicelluloses). La teneur en protéine est faible dans les feuilles d'olivier. Le tableau 7 présente la composition des feuilles d'olivier en acides aminés, qui est particulièrement diversifié.

De même, la composition en minéraux des feuilles d'olivier est présentée dans le Tableau 8. L'élément minéral le plus abondant dans les feuilles est le fer avec une concentration de 273 g/ Kg de matière sèche [28].

**Tableau 6 :** Composition chimique globale des feuilles d'olivier (exprimé en g par 100 g) selon plusieurs auteurs.

Composition (en %)	Boudhrioua et al, 2009 [30].	Erbay et Icier, 2009 [31].	Martin-Garcia et al. 2006 [32].	Garcia-Gomez et al. 2003 [33].	Fegeros et al, 1995 [34].
Eau	46,2-49,7 a	49,8 a	41,4 a	nd	44,0 a
Protéines	5,0-7,6 a	5,4 a	7,0 b	nd	nd
Lipides	1,0-1,3 a	6,5 a	3,2 b	6,2 b	nd
Minéraux	2,8-4,4 a	3,6 a	16,2 b	26,6 b	9,2 b
Carbohydrates	37,1-42,5 a	27,5 a	nd	nd	nd
Fibres brutes	nd	7,0 a	nd	nd	18,0 b
Cellulose	nd	nd	nd	19,3 b	11,4 b
Hémicellulose	nd	nd	nd	25,4b	13,3 b
Lignine	nd	nd	nd	30,4 b	14,2 b
Polyphénols totaux	1,3-2,3 b	nd	2,5 b	nd	nd
Tannins solubles	nd	nd	nd	nd	0,3 b
Tannins condensés	nd	nd	0,8 b	nd	1,0 b

**a :** Correspond aux valeurs exprimées par rapport à la masse fraîche des feuilles d'olivier.

**b :** Correspond aux valeurs exprimées par rapport à la masse sèche des feuilles d'olivier.

**nd :** Valeur non déterminée.

**Tableau 7 :** Composition en acides aminés des feuilles d'olivier fraîches (exprimé en g par Kg d'azote total) [35].

Acides aminés	Concentration (g/Kg)
Acide aspartique	27,5
Acide glutamique	35,1
Serine	44,5
Glycine	79,6
Histydine	25,4
Arginine	162,0
Threonine	46,8
Alanine	73,8
Proline	84,2
Tyrosine	32,3
Valine	74,8
Méthionine	5,3
Cystéine	1,6
Isoleucine	58,8
Leucine	104
Phénylalanine	51,8
Lysine	19,1
Acides aminés essentiels	547
Acides aminés non essentiels	379
Acides aminés totaux (sans tryptophane)	926

**Tableau 8 :** Composition en minéraux des feuilles d'olivier (exprimé en g par Kg de matière sèche) [34].

Minéraux	Concentration (g/Kg)
Calcium (Ca)	12,7
Phosphore (P)	2,1
Manganèse (Mn)	1,9
Potassium (K)	6,3
Fer (Fe)	273,0
Cuivre (Cu)	10,7
Zinc (Zn)	21,3
Magnésium (Mg)	50,0

## I.6. Caractéristiques du Titane :

### I.6.1. Présentation :

Le titane est un métal léger, blanc argenté et ductile. Il est classé dixième en terme d'abondance. La masse de l'écorce terrestre en contient 0,43% (principalement sous forme d'ilménite  $\text{FeTiO}_3$  et de  $\text{TiO}_2$ ). La production du titane métallique s'élève à environ 200.000 tonnes par an. Les composés du titane ne sont pas toxiques.

La configuration électronique du titane est  $[\text{Ar}]3d^24s^2$ . Il possède trois degrés d'oxydation stables 2,3 et 4 [38].

### I.6.2. Propriétés chimiques :

Sa configuration électronique permet d'avoir un degré d'oxydation maximale stable de valeur + 4. Le titane possède un caractère réducteur important :  $E^0(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -1.63 \text{ V/ENH}$ ,  $E^0(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = -0.37\text{V/ENH}$ ,  $E^0(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}) = -0.1\text{V/ENH}$  et  $E^0(\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}) = -0.95\text{V/ENH}$ .

L'aptitude du titane à se passiver par la formation d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  lui donne une résistance exceptionnelle à la corrosion et aux attaques chimiques. Il résiste parfaitement à tous les milieux naturels (atmosphère, eau de mer) et il est parmi les métaux les plus biocompatibles ; c'est-à-dire il résiste totalement aux fluides corporels [38].

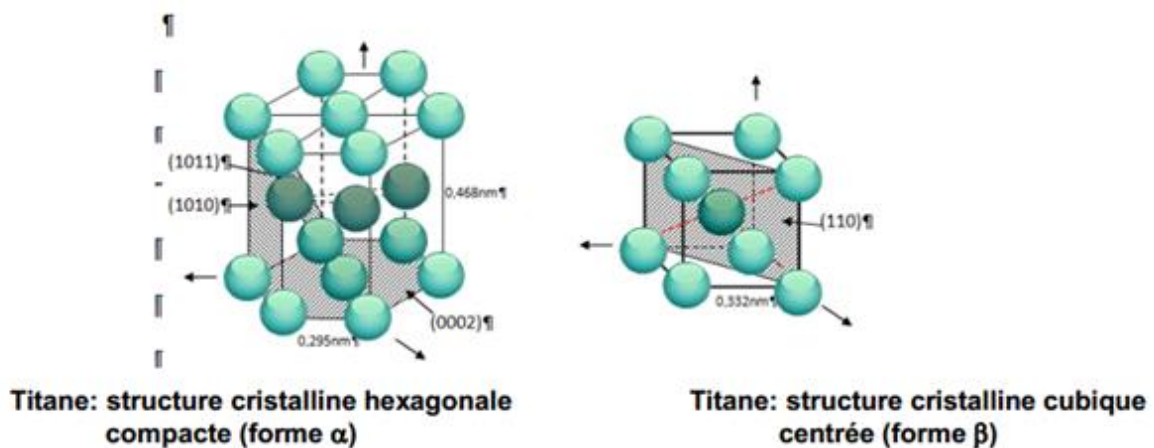
Dans notre cas, la composition chimique de l'électrode de titane que nous avons utilisée est représentée sur le tableau ci-dessous.

**Tableau 9:** Composition chimique de l'électrode de titane de grade 2 [39].

Atome	Pourcentage (%)
Fe	0.3
C	0.1
O	0.25
H	0.015
N	0.03

### I.6.3. Propriétés physiques :

Le Titane peut exister sous deux formes cristallines qui se différencient par la nature du réseau cristallin avec transformation réversible à 882°C. Le Titane peut cristalliser dans le système Hexagonal Compact (HC); c'est le Titane alpha (Ti  $\alpha$ ) qui constitue la forme la plus stable à température ordinaire (Cf. Figure 9). Il peut également cristalliser dans le système cubique centré (CC); c'est le Titane bêta (Ti  $\beta$ ) qui existe aux températures élevées jusqu'au point de fusion. Les formes  $\alpha$  et  $\beta$  constituent deux variétés allotropiques.  $\beta$  étant plus léger que  $\alpha$  [46].



**Figure 7:** Structures cristallines du Titane.

Les propriétés mécaniques du titane varient en fonction de la teneur en impuretés. L'augmentation du pourcentage en Oxygène entraîne une diminution de

l'allongement à la rupture, une augmentation de la résistance à la traction et de la limite élastique à 0,2%. L'Hydrogène est un élément fragilisant entraînant une diminution importante de la résistance au choc.

**Tableau10** : Propriétés physiques du titane [38].

Masse volumique	4,51 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	1670 °C
Conductivité thermique à 20°C	16,7 J/ m.s.°C
Résistivité électrique	47,8.10 <sup>-8</sup> Ω.m
Coefficient de dilatation	8,5.10 <sup>-6</sup> m/°C

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques électrochimiques utilisées pour étudier la formation du dépôt de  $\text{CaCO}_3$  à partir de l'eau de robinet et la composition chimique de cette eau. Le montage expérimental nécessaire pour la réalisation des essais électrochimiques : la cellule électrochimique à trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et électrode auxiliaire) et le Potentiostat.

Le protocole expérimental relatif à la préparation de l'extrait de feuilles d'olivier ainsi que la caractérisation de la poudre de cette dernière par FTIR sera donné dans ce chapitre.

## II.2. Electrolyte

Pour la réalisation de nos expériences, nous avons utilisé l'eau de robinet comme électrolyte pour les essais électrochimiques. Cette eau a été prélevée du robinet de laboratoire LTMFP, de composition illustrée sur le tableau 11.

Tableau 11: Paramètres physico-chimiques de l'eau de robinet(ADE) [36].

Paramètres		Unité	Eau potable		
			Minimale	Maximale	Moyenne
Paramètres Physiques	Température	°C	11.5	16.7	14.1
	pH	/	7.33	7.83	7.58
	Conductivité	µs/cm	645	897	771
	Turbidité	NTU	0.84	1.5	1.17
	Résidu sec	mg/l	372	506	439
	UV	Abs/254			
Minéralisation	TH	°F	24	40	32
	TAC	°F			
	Cl <sup>-</sup>	mg/l	64.91	113.6	89.255
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	38.2	202.2	120.2
	Na <sup>+</sup>	mg/l	47	51	49
	K <sup>+</sup>	mg/l	3.1	3.6	3.35
Paramètres de pollutions	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/l	<0.02	<0.05	0.035
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	<0.02	<0.02	<0.02
	Matière Organique	mgO <sub>2</sub> /l	0.48	0.72	0.6
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	2.6	3.89	3.245
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	<0.02	<0.03	<0.025
Métaux	Fe <sup>2+</sup>	mg/l	0.02	0.03	0.025
	Mn <sup>2+</sup>	mg/l	<0.02	<0.05	<
	Al <sup>3+</sup>	mg/l			
	Seuil de gout	/	0	0	0

### II.3. Cellule électrochimique :

Les expériences sont effectués dans une cellule cylindrique, en verre « PYREX » à une seule paroi. Son volume est de 250 ml, elle est équipée d'un montage à trois électrodes (Cf. Figure 8).



**Figure 8:** Image de la Cellule électrochimique.

### **II.3.1. Electrodes :**

Les différentes électrodes utilisées lors de l'étude de l'entartrage de l'eau de robinet ainsi que l'effet de détartrage de l'extrait de feuilles d'olivier sont :

#### **II.3.1.1. Electrode de référence :**

Il s'agit d'une électrode calomel saturé dans une solution de chlorure de potassium KCl, de marque Radiometer analytical type XR 110 : Hg / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / KCl saturé.

L'électrode de référence est impolarisable, son potentiel est rigoureusement constant. Il est mesuré par rapport à l'électrode à hydrogène. Elle supporte des températures maximales de 60 °C, et un courant allant de -25 mA à + 25 mA [37].

### II.3.1.2. Electrode auxiliaire ou contre électrode:

L'électrode auxiliaire ou la contre électrode est en platine référence «Wire» type B35M110. Placée en face de l'électrode de travail pour assurer le passage du courant.

### II.3.1.3. Electrode de travail :

L'électrode de travail est découpée mécaniquement à partir d'un tube en titane, puis soudée à un fil électrique. L'ensemble est enrobé avec une résine thermodurcissable afin de résister aux milieux corrosifs. Son diamètre est de  $\Phi = 1,3$  cm et sa surface active est  $1,33$  cm<sup>2</sup> (Cf. Figure 9).



**Figure 9 :** Electrode de travail en Titane de grade 2.

### II.3.1.4. Préparation de l'électrode de titane :

Avant de lancer l'expérience, l'électrode en Titane est polie avec du papier abrasif en carbure de silicium SiC 1200 (14 $\mu$ m) à l'aide de Polisseuse Minitex 233 (Cf. Figure 10). Par suite, elle est :

1. Placée dans l'acétone pendant 10 minutes,
2. Placée dans l'alcool éthylique à 40 % pendant 15 minutes,
3. Rincée à l'eau distillée.

Afin de réduire la couche d'oxyde qui se forme à l'air libre sur la surface du titane, un polissage électrochimique du titane est nécessaire pour rendre sa surface plus lisse et plus brillante. La procédure est décrite dans les références [22, 39, 40], pour cela, l'électrode est

polarisée à -2,5 V/ECS pendant 5 minutes. Après on procède au rinçage de l'électrode et sa polarisation au potentiel de travail.



**Figure 10** : Polisseuse Minitex 233 et papier abrasif SiC 1200(14 $\mu$ m).

## II.3.2. Potentiostat :

### II.3.2.1. Principe :

Les mesures électrochimiques réalisées au moyen de l'électrode à disque en titane ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat AUTOLAB piloté par le logiciel Nova 1.7. Ceci nous permet d'enregistrer les courbes de polarisations  $i = f(E)$  et les courbes Chronoampérométriques ainsi que les spectres d'impédance électrochimique à l'aide d'un dispositif expérimental représenté sur la figure 11.

Ce logiciel permet le traitement des données, et l'établissement des relations entre le potentiel, le courant et le temps pour déterminer les différents paramètres électrochimiques.



**Figure 11 :** Potentiostat AUTOLAB piloté par un micro-ordinateur et doté d'un logiciel NOVA 1.7.

#### **II.4. Préparation de l'extrait de feuilles d'olivier :**

Le protocole que nous avons adopté consiste à sécher à l'obscurité une quantité importante des feuilles d'olivier pendant un mois. Ensuite de les broyer à l'aide d'un mortier en porcelaine jusqu'à l'obtention une poudre très fine (Cf. Figure 12) [37].



**Figure 12:** Différentes étapes de préparation de la poudre de l'extrait de feuilles d'olivier.

#### **II.4.1. Préparation de la solution mère de 100 g/l :**

A l'aide d'une balance analytique, on pèse 100 g de poudre obtenue et on l'introduit dans une fiole de 1 L. Par la suite; on ajoute de l'eau distillée et on complète la fiole jusqu'au trait de jauge. L'ensemble est soumis à une agitation magnétique pendant 4 heures (cf. Figure 13).

Après cela, on laisse le mélange au repos pendant 48 heures, dans le but de cueillir le maximum d'extrait de feuilles d'olivier.

En dernière étape, nous avons muni le mélange à une filtration sous vide et nous avons récupéré la solution (cf. figure. 14).



**Figure 13 :** Agitation du mélange de la solution de poudre de feuilles d'olivier.



**Figure 14 :** Filtration sous vide du mélange d'extrait de feuilles d'olivier.

#### II.4.2. Préparation des solutions filles :

A partir de la solution mère, nous avons préparé des solutions filles de 30, 20, 10 et 5 g/l.

A titre d'exemple pour 30 g/l :

$$C_0 V_0 = C_1 V_1 \quad \longrightarrow \quad V_0 = (C_1 V_1) / C_0.$$

$$V_0 = (30 * 250) / 100 = 75 \text{ ml.}$$

Avec

$C_0$  : Concentration de la solution mère qui est 100 g/l,

$V_0$  : Volume à prélever de la solution mère en ml,

$C_1$  : Concentration de la solution fille qu'on veut préparer en g/l,

$V_1$  : Volume pour préparer la solution fille de 250 ml,

### II.4.3. Caractérisation de l'extrait de feuilles d'olivier par Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR) :

#### II.4.3.1. Principe :

La spectroscopie moyenne infra rouge MIR est basée sur l'absorption du rayonnement, dans la région allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , où tout composé organique possède une signature qui lui est propre.

Les bandes d'absorption MIR sont dues essentiellement aux vibrations fondamentales des molécules. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise sera enregistrée.

Plusieurs phénomènes peuvent subvenir lors de l'interaction entre ce type d'énergie (rayonnement MIR) et la matière, dont la modification des distances interatomiques (vibrations de valence ou d'élongation) et les angles de valence (vibrations de déformation). Beaucoup de groupements fonctionnels de composés organiques vont présenter des vibrations caractéristiques. Ainsi, il est possible d'attribuer des absorptions à des entités chimiques spécifiques (exemple : C-H, C=O, N-H). A une matière de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier la matière. Par conséquent, la spectroscopie MIR est très utile pour l'analyse qualitative. Le spectre infrarouge est donc extrêmement important pour l'identification de groupements [28].

### II.4.3.2. Instrumentation de la spectroscopie moyenne infrarouge :

Il existe deux grands types d'appareils. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde [28].

\* Spectromètres dispersifs,

\* Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs).

#### II.4.3.2.1. Spectromètres Infra Rouge à transformée de Fourier non dispersifs :

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre.

La figure 15 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source **A** est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [28].

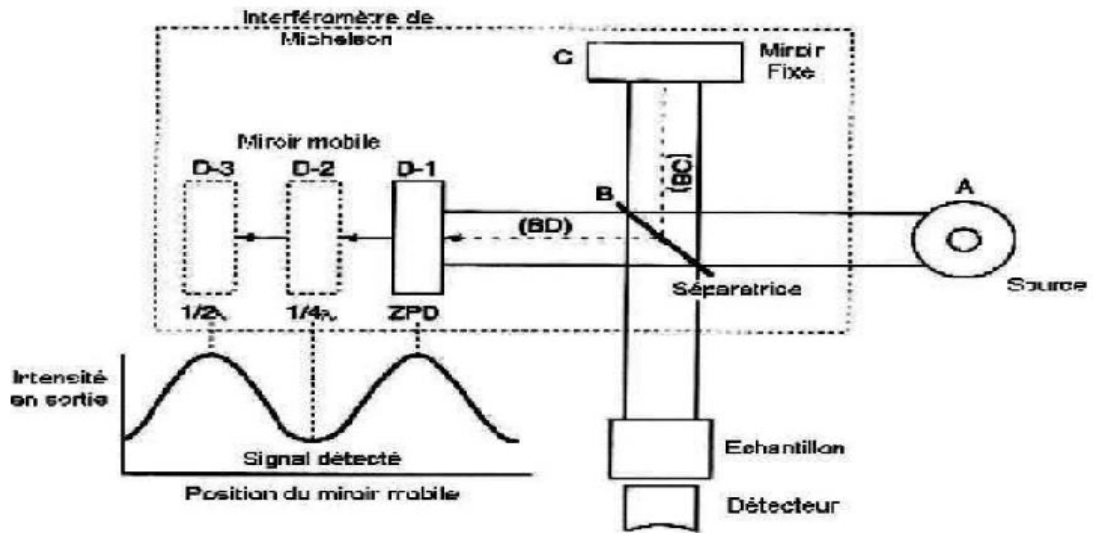


Figure 15 : Schéma du spectromètre IR à transformée de Fourier non dispersifs.

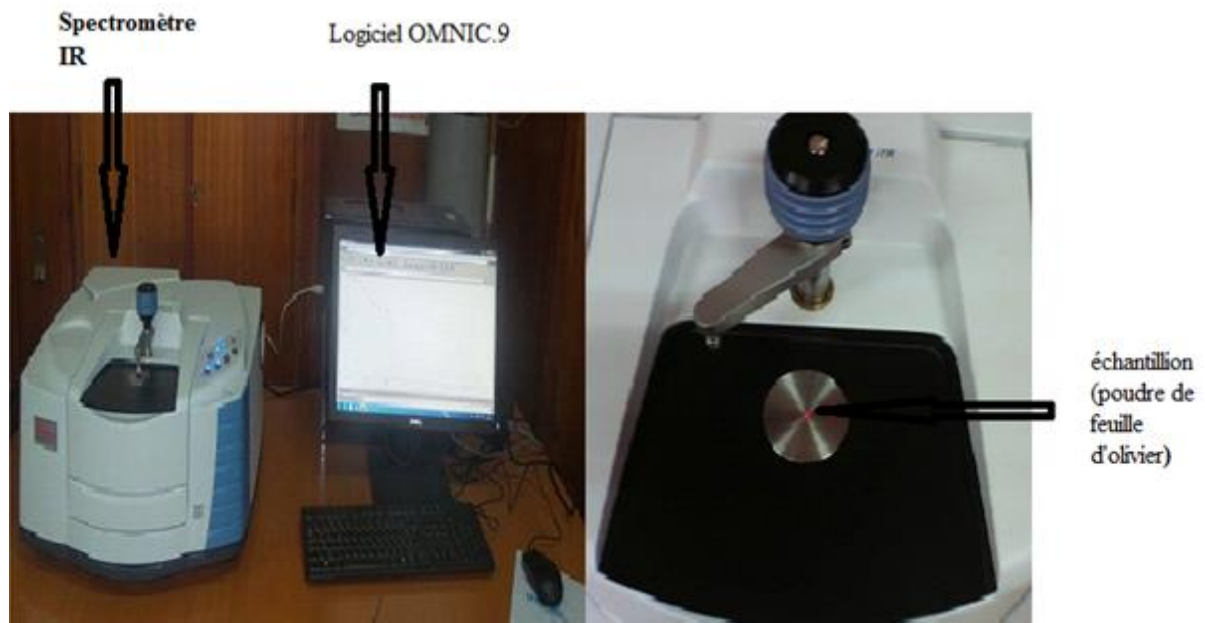


Figure 16: Spectromètre IR (thermo scientific, Nicolet iS10) piloté par un micro-ordinateur et doté d'un logiciel OMNIC.9

### III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons étudier la formation du dépôt  $\text{CaCO}_3$  par les méthodes électrochimiques déjà citées dans le chapitre I. La voltamperométrie linéaire et cyclique nous permettra de déterminer l'intervalle d'obtention du palier de diffusion d'oxygène, le domaine de stabilité de l'interface titane/eau de robinet ainsi que les pics d'oxydation relatif au métal. Le suivi de l'évolution des courbes chronoampérométriques en fonction du temps nous permettra également d'évaluer le temps et l'indice d'entartrage.

Tout au long de ce chapitre, nous décrivons ainsi l'effet anti tartre de l'extrait de feuilles d'olivier par les techniques électrochimiques citées ci-dessus.

### III.2. Caractérisation du dépôt sans l'extrait de feuilles d'olivier :

#### III.2.1. Voltamperométrie linéaire (VL) :

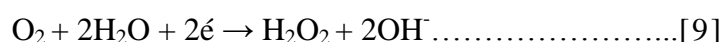
Etant donné que la réduction de l'oxygène dissous est le moteur de l'entartrage électrochimique, nous avons tracé les courbes de polarisations  $I = f(E)$  dans les domaines cathodique et anodique.

La figure 17 représente les courbes de polarisation  $I = f(E)$ , obtenues pour le titane dans un milieu naturel (eau de robinet) à différentes vitesses de balayage. Le domaine de balayage du potentiel est effectué de -2 à + 1 V/ECS.

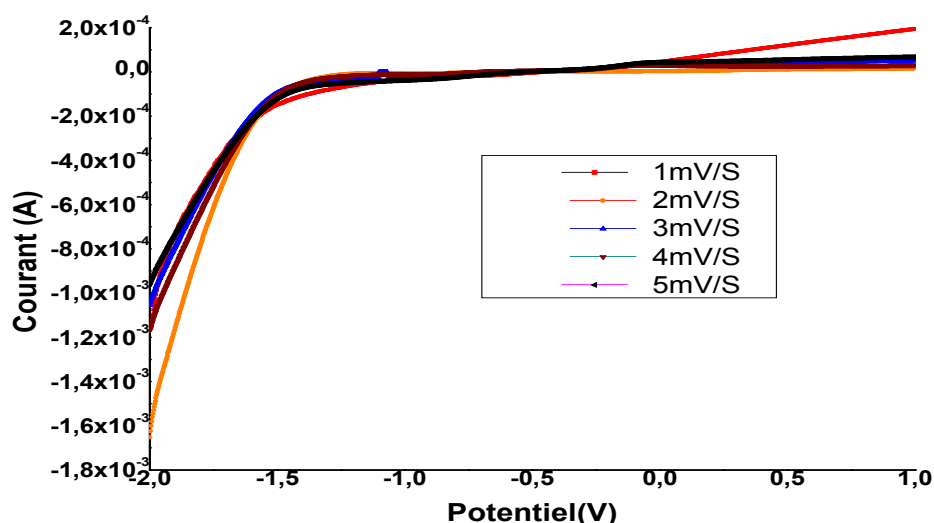
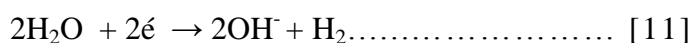
En examinant les courbes, nous constatons qu'elles présentent une vague qui s'étale de -1,1 jusqu'à -1,4 V/ECS par un processus global à 4 électrons. Elle correspond à la réduction de l'oxygène dissous selon la réaction ci-dessous :



Sans passer par les réactions successives qui donnent le produit intermédiaire  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ce résultat confirme les travaux antérieures de Ghemmit-Doulache et al [22, 31, 32, 43] :



Au-delà de cet intervalle; la réduction de l'eau prédomine sur la réduction de l'O<sub>2</sub> puisque l'eau est la composante principale de la solution. Nous avons constaté un fort dégagement d'hydrogène issu de la réduction de l'eau :



**Figure 17 :** Voltammogrammes linéaire enregistrés sur l'interface titane/ER à différentes vitesses de balayage du potentiel.

Nous avons constaté que plus la vitesse de balayage du potentiel est importante plus le palier de diffusion se déplace vers des potentiels plus cathodiques. Même constatation accordée dans le cas de réduction de l'eau, où un élargissement de ce domaine provoque des courants cathodiques plus négatifs entraînant des bulles d'hydrogène importantes.

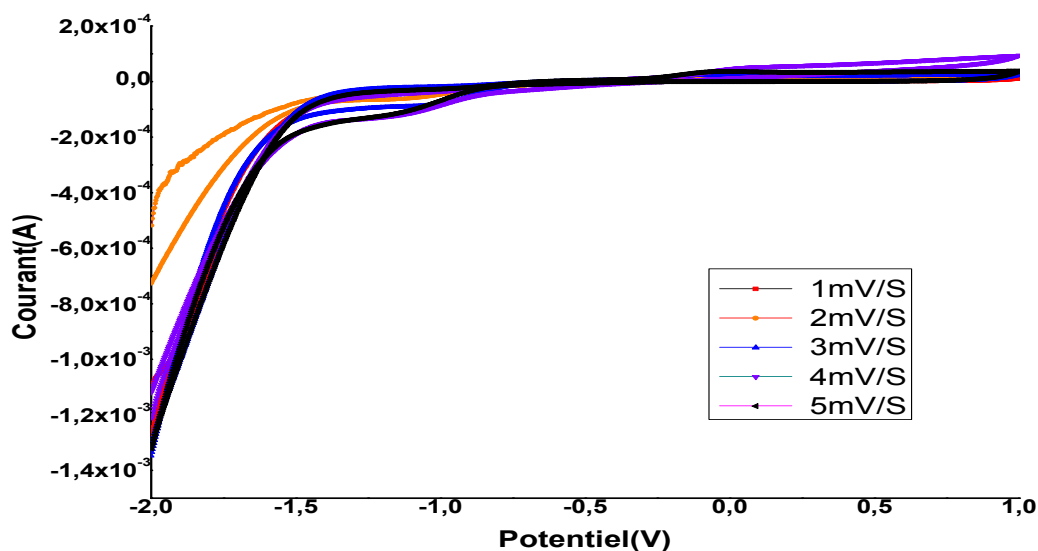
### III.2.2. Voltampérométrie cyclique :

Les voltammogrammes enregistrés à l'interface Titane/ER à différentes vitesses de balayage du potentiel sont regroupés sur la figure 18. Nous avons effectué des balayages du potentiel de -2 à +1 V/ECS pour l'aller et le retour de +1 à -2 V/ECS et le nombre de cycle est une (1).

Au domaine cathodique, il apparait un palier de diffusion  $[-1.1 ; -1.4]$  V/ECS par un processus global à 4 électrons.

Par contre, la Voltampérométrie cyclique nous a donné un résultat contradictoire à la voltammétrie linéaire, où le palier de diffusion se rétrécit lorsque la vitesse de balayage augmente et c'est valable pour le domaine de réduction de l'eau.

Au balayage retour vers la branche anodique, apparait un pic qui correspond à l'oxydation du titane ( $E_a = 1$  V/ECS) avec des courants plus anodiques lorsque la vitesse de balayage devient importante.



**Figure 18 :** Voltammogramme cyclique de l'interface Titane/ER à différentes vitesses de balayage du potentiel.

### III.2.3. Chronoamperométrie :

Nous avons imposé à l'électrode de travail ; cinq valeurs du potentiel relatifs au palier de diffusion de l'oxygène dissous comme indiqué sur le tableau 12.

L'exploitation des courbes Chronoampérométriques de la figure 19, nous a permis de tirer quelques paramètres caractéristiques de la formation du dépôt qui sont rassemblés dans le tableau 12.

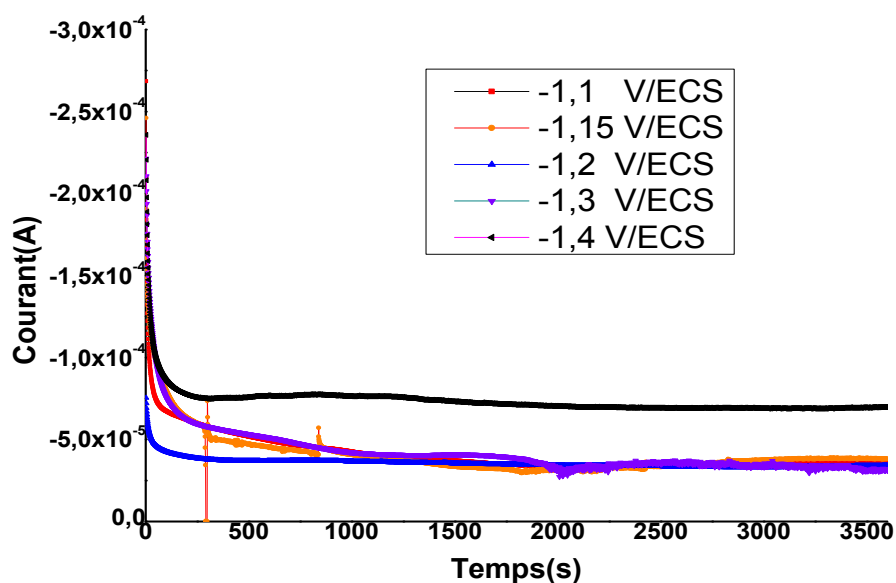
L'analyse de ces paramètres, nous révèle que l'entartrage (formation du dépôt) est favorisé par des potentiels plus cathodiques ; qui accélèrent le mécanisme de l'électrodéposition. En effet, le temps d'entartrage le plus petit correspond à celui de dépôt réalisé à -1,4 V/ECS ( $t_E = 20,83$  min). Ce temps d'entartrage est inversement proportionnel au potentiel cathodique appliqué, contrairement à l'indice d'entartrage défini par  $I_E = 1000/t_E$ . Ceci est en accord avec les résultats des travaux antérieurs [44, 45].

Les indices de l'entartrage se situent dans l'intervalle de  $15 < I_E > 100$ . Ce qui indique que l'eau de Robinet qu'utilise la Wilaya de Boumerdès est très calcifiante (entartrante) selon la classification de Lédion [45].

La compacité ou l'adhérence du dépôt sur la surface du titane est caractérisé non seulement par le temps d'entartrage le plus petit mais aussi par la valeur faible du courant résiduel. C'est la raison pour la quelle, nous avons choisi le potentiel optimal de valeur -1,3 V/ECS.

**Tableau 12 :** Les paramètres déterminés à partir des courbes chronoampérométriques.

E (V/ECS)	-1,1	-1,15	-1,2	-1,3	-1,4
$I_0$ ( $\mu A$ )	-268	-246	-75,5	-221	-235
$I_{res}$ ( $\mu A$ )	-37	-37,6	-34,1	-31	-69,7
$t_E$ (s)	550	1000	950	1100	1250
$I_E$ ( $s^{-1}$ )	1,18	1,00	1,05	0,91	0,8
$I_E$ ( $min^{-1}$ )	70,8	60	63	54,6	48



**Figure 19 :** Courbes Chronoamperométriques obtenues sur l'interface Titane/ER pour différentes valeurs du potentiel imposé.

#### III.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

Lors de ces essais, une amplitude de 10 mV a été adoptée pour avoir la linéarité de réponse entre l'intensité et le potentiel. Les fréquences de mesure sont comprises entre 100 KHz et 1 mHz et le nombre de points de mesure pour l'ensemble de décade logarithmique de fréquence est cinquante (50).

Les spectres d'impédance complexe de l'interface électrode de titane-film de dépôt recueilli après une heure d'électrodéposition en fonction du potentiel imposé sont illustrés sur la figure 20.

La valeur de la résistance à haute fréquence est généralement attribuée à la résistance de l'électrolyte, qui est constante pour une géométrie de la cellule électrochimique fixée. Alors, pour ces essais la résistance électrolytique moyenne est de  $210,754 \Omega / \text{cm}^2$  (valeur obtenue par le zoom de la partie haute fréquence de la figure 20).

Tableau 13 : Les paramètres déterminés à partir des spectres d'impédance électrochimique.

E V/ECS	-1,1	-1,15	-1,2	-1,3	-1,4
$R_s(\Omega/cm^2)$	149,76	262,14	216,14	230,52	195,21
$R_p(\Omega/cm^2)$	175510	29976	43236	11583	39059

A partir de la figure 20.a ; nous remarquons que le diamètre des boucles en basses fréquences augmente avec le potentiel cathodique. Il vient alors que la valeur de la résistance de polarisation  $R_p$  croît avec le potentiel ce qui rend compte du développement du dépôt.

Cependant, nous avons enregistré pour le potentiel -1.4 V/ECS a une valeur faible de la résistance de polarisation attribuée sûrement aux bulles d'hydrogène qui ont gêné la formation et l'adhérence du dépôt sur le titane.

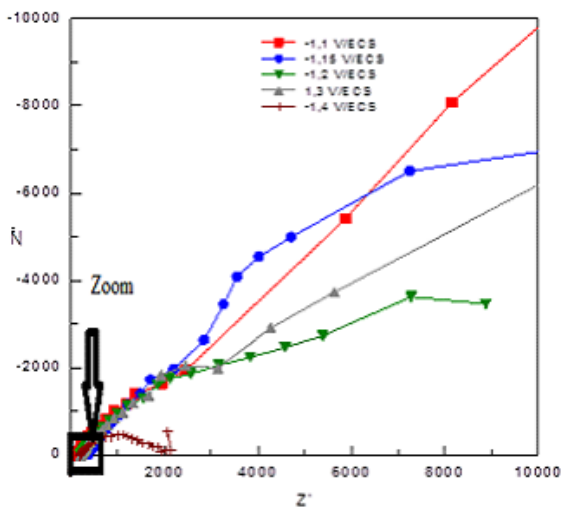


Figure 20.a

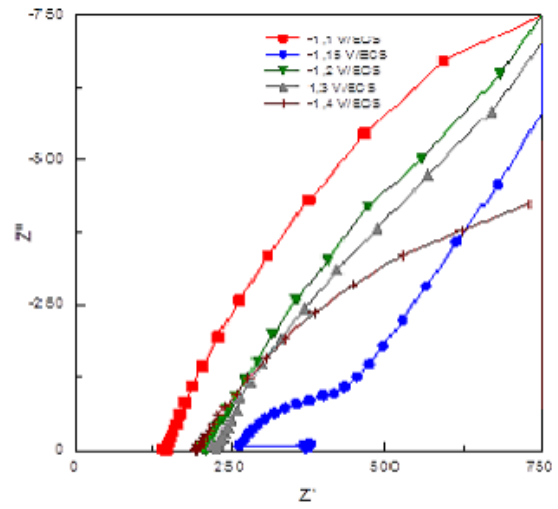
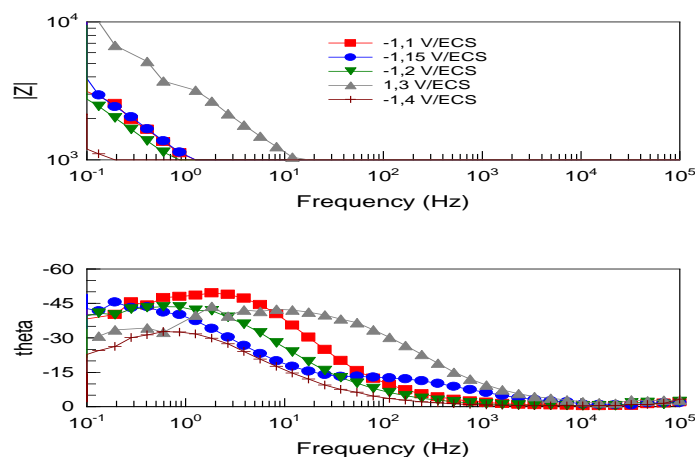


Figure 20.b

Figures 20 : Diagrammes de Nyquist obtenus après une heure de formation du dépôt à différents potentiels imposés. a) Spectres d'impédance, b) zoom de la partie haute fréquence.

D'après le diagramme de l'évolution de l'angle de déphasage  $\Theta$  en fonction de la fréquence (diagramme de Bode) (figure 21) ; nous constatons que le processus est caractérisé par deux constantes du temps. La première est enregistrée à haute fréquence, est attribuée à la couche de dépôt formé sur l'électrode. Par contre, la deuxième est obtenue à basse fréquence,

est relative au transfert de charge à travers la couche de dépôt ; ceci démontre que la couche de dépôt est poreuse.



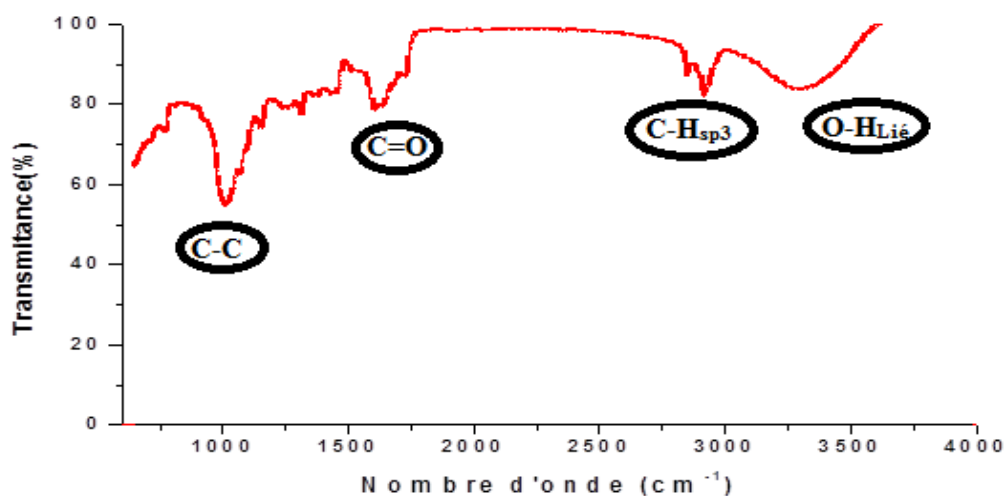
**Figure 21 :** Diagrammes de Bode obtenus après une heure de formation du dépôt à différents potentiels imposés.

### III.3. Caractérisation de poudre des feuilles d'olivier par FTIR :

Les résultats d'analyse de poudre des feuilles d'olivier par FTIR sont sous forme du spectre représenté sur la figure 22. Le tableau suivant rassemble les différentes bandes caractéristiques de ses groupements fonctionnels.

**Tableau 14 :** Détermination des bandes caractéristiques de différents groupements fonctionnels de poudre de feuilles d'olivier par FTIR.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode de vibration
1000-1200	Elongation C-C
1680-1710	Elongation C=O
2900-3030	Elongation C-H <sub>sp3</sub>
3200-3400	Elongation O-H <sub>Lié</sub>



**Figure22** : Spectre FTIR de poudre de feuilles d'olivier.

Ces résultats confirment la richesse de feuilles d'olivier en cellulose, carbohydrates, lipides et en poly phénols [30-34].

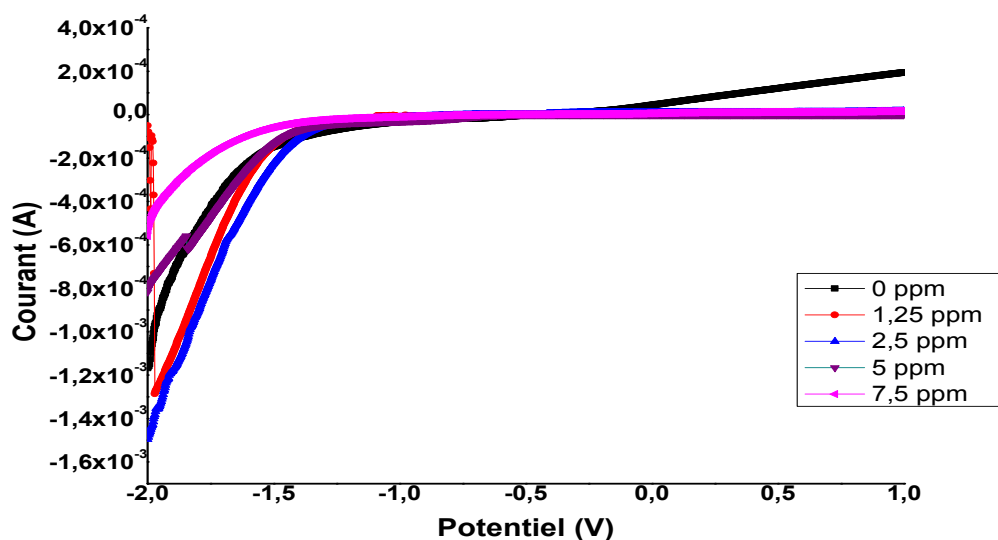
### III.4. Caractérisation du dépôt avec l'extrait de feuilles d'olivier :

#### III.4.1. Voltamperométrie linéaire (VL) :

La figure 23 représente les courbes de polarisation  $I = f(E)$  cathodique et anodique enregistrées sur l'interface Titane/ Eau de Robinet en présence et en absence de l'extrait des feuilles d'olivier à différentes concentrations. Le balayage est effectué de  $-2V/ECS$  à  $1V/ECS$  avec une vitesse de balayage optimale de  $1\text{ mV/S}$ .

A la lumière de ces résultats ; nous avons constaté deux domaines importants : il s'agit du domaine cathodique où le palier de diffusion d'oxygène (réduction de l'oxygène) se rétrécit avec l'ajout de ppm de solutions de l'extrait des feuilles d'olivier ; ceci est dû probablement à l'action inhibitrice de ces derniers sur la vitesse de réduction de l'oxygène. Même remarque nous l'attribuons pour la réduction de l'eau.

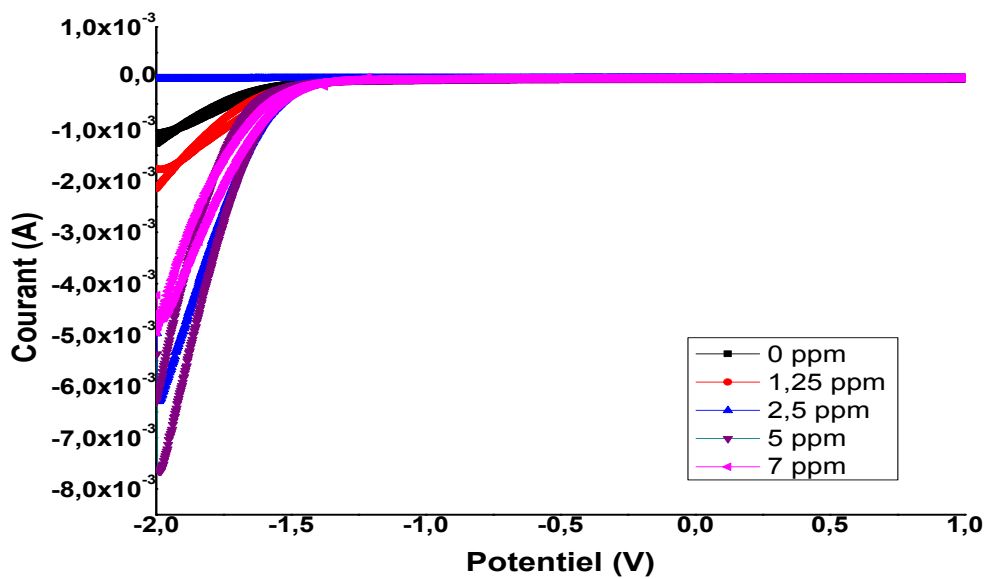
En ce qui concerne le deuxième domaine ; l'action inhibitrice de ces solutions est très remarquable dans le domaine anodique où l'oxydation est nulle.



**Figure 23 :** Courbes de polarisation  $I=f(E)$  enregistrées sur l'interface Titane/ ER en présence et en absence de l'extrait des feuilles d'olivier à différentes concentrations.

### III.4.2. Voltampérométrie cyclique :

Les résultats de la voltampérométrie cyclique (figure 24) confirment nos résultats obtenus par la voltampérométrie linéaire; où l'effet de solutions de l'extrait des feuilles d'olivier est très remarquable ici. En l'occurrence ; l'ajout de ppm de ces solutions retardent la réduction de l'oxygène et de l'eau et inhibe complètement l'oxydation du titane.



**Figure 24 :** Voltammogrammes cyclique de l’interface titane/eau de robinet (ER) à différentes concentrations de l’extrait des feuilles d’olivier.

### III.4.3. Chronoamperometrie :

La chronoamperometrie est réalisée sous les conditions opératoires suivantes : le potentiel imposé est optimal de valeur - 1,3 V/ECS et une durée d’électrodéposition de 1 heure. Les solutions utilisées ont des teneurs croissantes en extrait des feuilles d’olivier : 0, 1.25, 2.5, 5 et 7.5 ppm. Les courbes chronoamperometriques sont représentées sur la figure 25.

L’efficacité de l’inhibitrice de l’extrait des feuilles d’olivier est calculée par la relation suivante :

$$| E \% | = [(t_{E0} - t_{Einhi}) / (t_{E0} + t_{Einhi})]. 100..... [12]$$

Avec

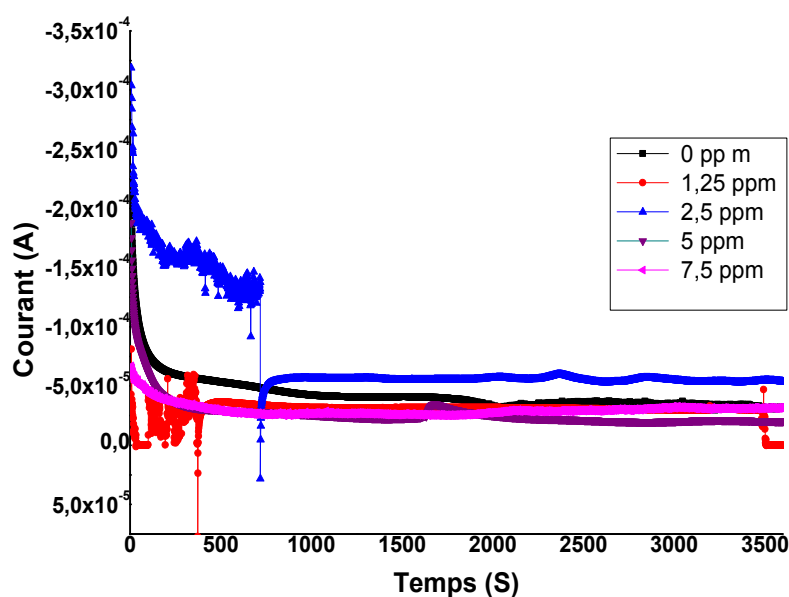
$t_{E0}$  : Temps de l’entartrage en absence de l’inhibiteur.

$t_{E_{inhi}}$  : Temps de l'entartrage en présence de l'inhibiteur.

$|E \text{ \%}|$  : Efficacité en %.

**Tableau 15** : Les paramètres déterminés à partir des courbes chronoampérométriques en présence de différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olivier.

Concentration ppm	0	1,25	2,5	5	7,5
$t_E$ (s)	1100	2000	2550	2600	2750
E (%)	-	29,03	43,28	40,54	42,85



**Figure 25** : Courbes chronoampérométriques obtenues pour le titane dans ER à différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olivier.

#### III.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les spectres d'impédance complexe de Nyquist et de Bode, caractéristique de l'interface électrode de titane-film de dépôt recueilli après une heure d'électrodéposition en fonction de l'ajout de différentes concentrations de l'extrait de feuilles d'olivier sont illustrés sur les figures 26 et 28.

L'exploitation des spectres de la figure 26, nous a permis d'obtenir quelques paramètres électrochimiques regroupés dans le tableau 16. La valeur de la résistance à haute fréquence, attribuée à la résistance de l'électrolyte est affectée par l'addition de l'extrait de feuilles d'olivier. En effet, en absence de ce dernier la résistance de l'électrolyte est de l'ordre de  $230,52 \Omega / \text{cm}^2$  ; elle chute au fur et à mesure qu'on ajoute de ppm de solutions de l'extrait de feuilles d'olivier ; ceci est attribué au changement de la composition de la solution.

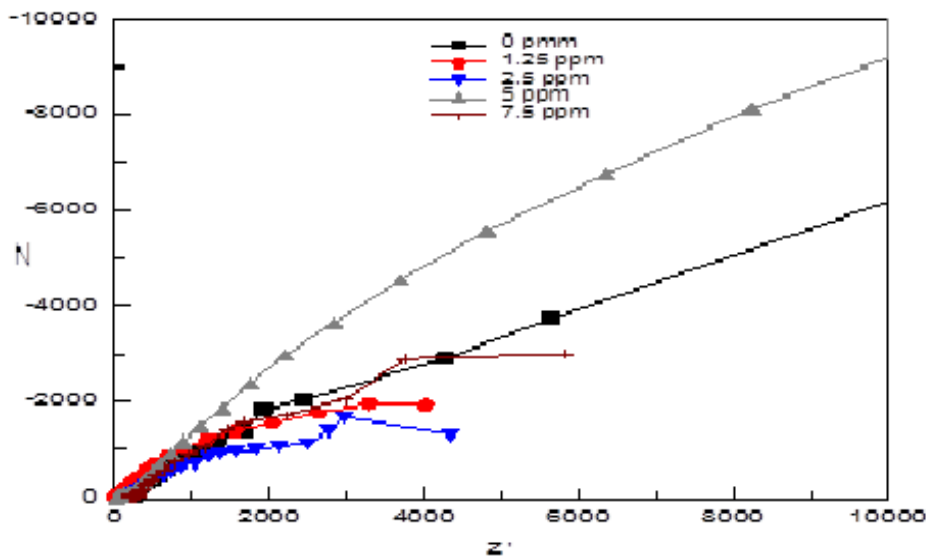
A partir des figure 26 et 27; nous remarquons que le diamètre des boucles en basses fréquences (résistance de polarisation) diminue avec la concentration de solutions jusqu'à 2.5 ppm. Au-delà de cette concentration, nous avons enregistré l'augmentation de la résistance de polarisation ; ceci revient alors à l'adsorption de molécules de l'extrait de feuilles d'olivier sur les sites actifs de dépôt calcaire.

D'après le diagramme de l'évolution de l'angle de déphasage  $\Theta$  en fonction de la fréquence (diagramme de Bode) (figure 28) ; nous constatons que le processus est caractérisé par deux constantes du temps. La première est enregistrée à haute fréquence, est attribuée à la boucle capacitive et la couche de dépôt formé sur l'électrode. Par contre, la deuxième est obtenue à basse fréquence, est relative au transfert de charge à travers la couche de dépôt ; ceci démontre que la couche de dépôt est poreuse par l'ajout de ppm de solutions d'extrait de feuilles d'olivier ; ce comportement est observé pour toutes les concentrations.

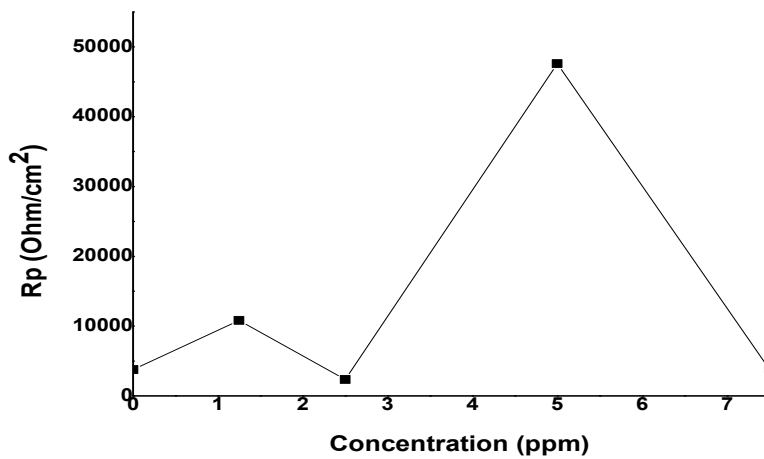
Nous soulignons qu'en présence de l'extrait de feuilles d'olivier, un décalage de l'angle de déphasage  $\Theta$  en fonction de la fréquence (diagramme de Bode) (figure 28); à moyenne fréquence et à basse fréquence.

**Tableau 16** : Les paramètres déterminés à partir des spectres d'impédance complexe en présence de différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olivier.

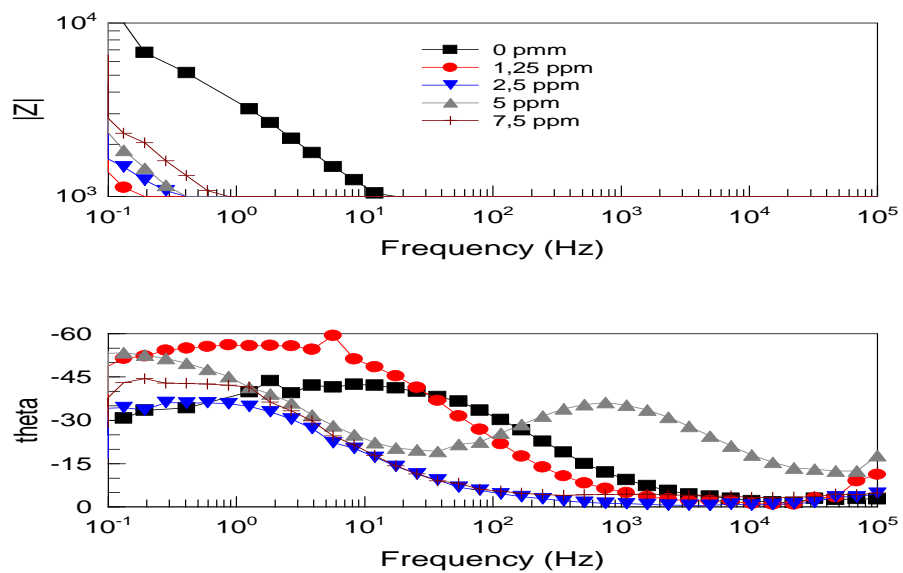
Concentration ppm	0	1,25	2,5	5	7,5
$R_s$ ( $\Omega/cm^2$ )	230,52	22,352	29,35	26,973	32,31
$R_p$ ( $\Omega/cm^2$ )	3773,4	10818	2356,6	47595	3837,9



**Figure 26** : Diagrammes de Nyquistobtenus après une heure de formation du dépôt à différents concentrations de l'extrait de feuilles d'olivier.



**Figure 27 :** Variation de la résistance de polarisation des dépôts obtenus après une heure en fonction de la concentration de l'extrait de feuilles d'olivier.



**Figure 28 :** Diagrammes de Bode obtenus après une heure de formation du dépôt à différents concentrations de l'extrait de feuilles d'olivier.

## Conclusion

L'entartrage est un phénomène qui se produit à n'importe quelle surface, pour pouvoir étudier sa cinétique, son fonctionnement, il est nécessaire de le provoquer d'une manière artificielle. En effet la voie électrochimique permet d'obtenir un entartrage rapide.

Le travail décrit dans ce mémoire, nous a permis dans un premier temps de fixer le lien existant entre la déposition, le potentiel et la vitesse de balayage du potentiel par des techniques électrochimiques.

Le suivi de l'évolution de courbes de polarisations par la Voltampérométrie linéaire, nous a permis de déterminer le palier de diffusion qui s'étale de -1.1 à -1.4 V/ECS par un processus global à 4 électrons sur l'interface Titane/eau de robinet et au-delà de cet intervalle la réduction de l'eau prédomine. Nous avons constaté également par la Voltampérométrie cyclique que ces domaines de réductions (l'oxygène dissous et l'eau) se rétrécissent, lorsque la vitesse de balayage augmente et c'est valable pour le domaine de réduction de l'eau.

Cette dernière technique, nous a révélé l'apparition d'un pic d'oxydation relatif à l'oxyde du titane ( $E_a = 1$  V/ECS) avec des courants plus anodiques lorsque la vitesse de balayage devient importante.

La technique utilisée pour pouvoir évaluer le dépôt est la chronoampérométrie dont nous avons imposé à l'électrode de travail en Titane; cinq valeurs du potentiel relatifs au palier de diffusion de l'oxygène dissous enregistrés sur les courbes de polarisation (Voltampérométrie Linéaire et Cyclique): -1.1, -1.15, -1.2, -1.3 et -1.4 V/ECS, a montré que l'eau de Robinet qu'utilise la Wilaya de Boumerdès est très calcifiante (entartrante) selon la classification de Ledion et al [45].

La caractérisation des dépôts formés sur l'électrode de titane après une heure d'électrodéposition par la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous a permis de tirer quelques paramètres à savoir : la valeur de la résistance de l'électrolyte, qui est constante pour une géométrie de la cellule électrochimique fixée. Alors, pour ces essais la résistance électrolytique moyenne est de  $210,754 \Omega / \text{cm}^2$ . Le diamètre des boucles en basses fréquences augmente avec le potentiel cathodique ce qui rend compte du développement du dépôt.

Cependant, nous avons enregistré pour le potentiel -1.4 V/ECS une valeur faible de la résistance de polarisation attribuée sûrement aux bulles d'hydrogène qui ont gêné la formation et l'adhérence du dépôt sur le titane.

Dans le deuxième temps, nous avons étudié la caractérisation de poudre des feuilles d'olivier par FTIR et d'après les résultats, nous confirmons la richesse de feuilles d'olivier en cellulose, carbohydrates, lipides et en poly phénols.

Rappelons que l'objectif principal visé dans ce travail, est l'étude de l'effet de l'extrait des feuilles d'olivier sur la formation de dépôt calcaire (tartre) en eau de robinet où nous avons constaté que l'extrait des feuilles d'olivier joue le rôle d'un inhibiteur est dont il agit sur :

- Le palier de diffusion d'oxygène (réduction de l'oxygène) qui se rétrécit avec l'ajout de ppm de solutions de l'extrait des feuilles d'olivier,
- Rétrécissement du domaine de réduction de l'eau,
- Absence complète du pic d'oxydation du Titane,

• L'efficacité inhibitrice de l'extrait des feuilles d'olivier qui augmente avec l'ajout des ppm de solutions de ce dernier ; elle est définie par:

$$| E \% | = [(t_{E0} - t_{Einhi}) / (t_{E0} + t_{Einhi})] \cdot 100$$

Elle atteint 43 % pour 2,5 ppm de solution d'extrait

- Diminution de la résistance de l'électrolyte au fur et à mesure de l'ajout de ppm de solutions de l'extrait de feuilles d'olivier ;
- Diminution du diamètre des boucles en basses fréquences (résistance de polarisation) avec la concentration de solutions jusqu'à 2.5 ppm. Au-delà de cette concentration, nous avons enregistré l'augmentation de la résistance de polarisation ; ceci revient alors à l'adsorption de molécules de l'extrait de feuilles d'olivier sur les sites actifs de dépôt calcaire.

En perspectives ; nous envisageons d'étudier l'effet de certains paramètres sur l'inhibition du tartre par l'extrait de feuilles d'olivier à savoir :

- La température,
- Le temps de l'électrodéposition,
- pH de solutions électrolytiques,

Finalement, il serait souhaitable de visualiser les surfaces de dépôts inhibées par l'extrait de feuilles d'olivier par la microscopie à balayage électronique.

### Références bibliographiques :

- [1] **Cazenave, A. and Nerem, S.** 2002. Redistributing earth's mass. *Science*, 297, 789-784.
- [2] **A. Kettab.** Les ressources en eau en Algérie, stratégies, enjeu et vision. *Desalination*, 136 p 25-33, 2001.
- [3] **H. Roques, F. Ismail, D. Mohammedi, B. Talhi, M. Djeha.** Lutte contre l'entartrage de l'installation à multi-étages de dessalement d'eau de mer de l'ENIP-SKIKDA. *Revue des sciences et technologie. Université d'Annaba. Synthèse N°02.* p. 53-58. Juin 1997.
- [4] **J. Ledion, P. Leroy, J.P. Labbe.** Détermination du caractère incrustant d'une eau par essai d'entartrage accéléré. *TSM – L'eau* 80 (7-8), 323-328. (1985).
- [5] **N. Benferhat, M. Benferhat.** L'enju de l'eau. *Revue mensuelle N°05, édition Marinoor*, 300 pages. 1997.
- [6] **M. Fellarath, J. Tarradellas.** Qualité des eaux. *Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*, publication n°4, 1977.
- [7] **C. Cun.** L'eau ? Un produit naturel méconnu. *Centre de recherche et de contrôle des eaux de Paris (CRECEP), Paris*, 24/06/2003.
- [8] **J. C. Boeglin.** Propriétés des eaux naturelles, *Technique de l'ingénieur, traité environnement*. Nancy, (2001), ISSN : 1776-0135, G1250.
- [9] **F. Rejsek.** Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques. ISBN: 9782866174200 Décembre 2002.
- [10] **M. Raoult.** La vapeur : Mode d'emploi, réseaux thermiques et équipements sous pression, édition Parisiennes 2003.
- [11] *Memento technique de l'eau, Tome 1, 9<sup>ème</sup> édition, Paris : Lavoisier - Technique et documentation.* 1989.
- [12] **J. Rodier, C. Bazin, J.P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, L. Rodi.** L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8<sup>ème</sup> édition Dunod, Paris, France. 1996.
- [13] **J. Rodier.** L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux des mers, 7<sup>ème</sup> édition Bordas, 1984.

- [14] **R. Desjardins.** Le traitement des eaux, édition de l'école Polytechnique de Montréal, 2<sup>ème</sup> édition Lavoisier 01/07 1997.
- [15] **V. Renaudin, G. Champion.** Le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres. Culture Sciences Chimie. 18 novembre 2003.
- [16] **A. Remli.** Etude de l'effet anti dépôt calcomagnésien en eau de mer, Mémoire de Master, l'Université M'Hamed Bougara Boumerdes, 2012.
- [17] Les eaux brutes destinées à la potabilisation .Office International de l'eau –Janvier 2000, Mise à jour : Août 2002.
- [18] **C. Hort.** Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrages : influence des solides en contact avec le liquide sur la cinétique de précipitation. Thèse de doctorat, INSA Toulouse (1994).
- [19] **N. Bessa.** Monographie de la vallée de Oued R'Hir. Recueil des communications des journées techniques et scientifiques sur la qualité des eaux du sud, p. 5. (2003).
- [20] **H. Roques.** Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, Technique et Documentation, Paris (1990).
- [21] **B. Koriba.** Prévention et lutte contre le phénomène d'entartrage dans les conduites d'eau dans la région de Ouargla – Touggourt : étude sur site. Thèse de Magister. Université Kasdi Merbah Ouargla. Janvier 2007.
- [22] **N. Ghemmit – Doulache.** Etude cinétique du dépôt calcomagnésien sur une électrode en Titane et mécanisme de détartrage, comparaison entre la méthode chimique et électrochimique, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara Boumerdes 13 Juin 2011.
- [23] **H. Roques, A. Girou.** Kinetics of the formation conditions of carbonate tartars. Water research 8 (11), p. 907-920. 1974.
- [24] **D. Landolt.** Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne (1997).
- [25] **B. Normad, B. Balland.** Prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique. Presses polytechniques. 2, (2004).

- [26] **R. Yekhlef- Benamghar.** Synthèse de nouveaux composés de l'acide phosphonique et mise en évidence de leur acidité, affinité de chélation et de leurs propriétés inhibitrices de corrosion. Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif. Juin 2012.
- [27] **Z. Guerrache.** Etude des performances protectrices d'un inhibiteur vert « l'ail » sur la corrosion des aciers 316L et XC60 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mémoire de Master, l'Université M'Hamed Bouguara Boumerdes, 2014.
- [28] **F. Aouidi.** Etude et valorisation des feuilles d'olivier *Olea Europaea* dans l'industrie Agro-Alimentaire. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie 2012.
- [29] **A. Nefzaoui.** Feeding value of Mediterranean ruminant feedresources. Advanced course. Syria 12-23 March 1995.
- [30] **N. Boudhrioua, N. Bahloul, I. Ben Slimen, N. Kechaou.** Comparison on the total phenolcontents and the color of fresh and infrareddried olive leaves. *Industrialcrops and products*, 29, p. 412– 419. (2009).
- [31] **Z. Erbay, F. Icier.** Optimization of hot air drying of olive leavesusingresponse surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 91, p. 533-541. (2009).
- [32] **A.I. Martin-Garcia, D.R. Yáñez Ruiz, A. Moumen, E. Molina Alcaide.** Effect of polyethylene glycol, urea and sunflowermeal on olive (*Olea europaea* var. *europaea*) leaf fermentation in continuous fermentors. *Small Ruminant Research*, 61, p. 53-61. (2006).
- [33] **A.I. Martin-Garcia, A. Moumen, D.R. Yáñez Ruiz, E. Molina Alcaide.** Chemical composition and nutrients availability for goats and sheep of two-stage olive cake and olive leaves. *Animal Feed Science and Technology*, 107, p. 61-74. (2003).
- [34] **K. Fegeros, G. Zervas, F. Apsokardos, J. Vastardis, E. Apostolaki.** Nutritive evaluation of ammoniatreated olive treeleaves for lactatingsheep. *Small Ruminant Research*, 17, p. 9-15. (1995).
- [35] **A.I. Martin-Garcia, E. Molina-Alcaide.** Effect of different drying procedures on the nutritive value of olive (*Olea europaea* var. *europaea*) leaves for ruminants. *Animal Feed Science and Technology*, 142, 317-329. (2008)
- [36] **H. Ouatzerga, I. Hafid.** La réutilisation des eaux épurées de la STEP de BOUMERDES en agriculture : Contamination du sol et de la plante d'haricot par les métaux lourds. Mémoire de Master. Université M'Hamed Bouguara Boumerdes, 2013.

- [37] **D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler.** Chimie Analytique, Edition De Boeck, 1997.
- [38] **S. Ait Ali Yahia.** Elaboration et caractérisation de nanotubes de TiO<sub>2</sub>. Thèse de Magister. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou 2012.
- [39] **N. Ghemmit-Doulache, S. Benserradj.** The effect of surface treatments on the electrochemical behavior of Titanium alloy in seawater by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) ; J. Mater. Environ. Sci. 6 (7) (2015) 1829-1833 ; ISSN : 1503-1755 ; CODEN: JMESCN.
- [40] **N. Ghemmit-Doulache, A. Remli.** Electrochemical behaviour of the titanium-seawater interface at the Cape-Djinet, Boumerdes thermal station: influence of the potential, temperature, and Brine. Desalination and Water Treatment.(2015). P. 1–8. DOI: 10.1080/19443994.2015.1036777.
- [41] **M. Masmoudi, C. Rahal, M. Bouaziz, R. Abdelhédi.** Olive millwastewater (OMW) as corrosion inhibitor for copper in NaCl solution. Journal of Materials and Environmental Science 6(7). P.1872-1876. January 2015.
- [42] **N. Ghemmit- Doulache, B. Azzouni and A. Meriouli.** Effect of marine biofilm on the electrochemical behavior of stainless steel and titanium. Research Journal of Chemistry and Environment.Vol. 19 (3) P. 49-52, March 2015.
- [43] **S. Tauzain.** Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens formés en présence d'écoulements: application à la protection cathodique en milieu marin, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (France) 1997.
- [44] **N.Ghemmit.** Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau de mer, étude de l'effet anti - dépôt de l'acide 2 – hydroxy , 4 - méthyl, benzyl, phosphonique par Chronoampérométrie, Impédance complexe et MEB, Thèse de Magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdes 10 Décembre 2003.
- [45] **J. Ledion, P. Leroy et J.P. Labbé,** TSM-L'eau, p.323-328, Juillet/Août 1985.
- [46] Pr. Ag. DorraKammoun | dorra.kammoun@fmdm.rnu.tnm

# Listes des figures

<b>Figure 1:</b> Cycle hydrologique de l'eau.....	3
<b>Figure 2:</b> Courbe chronoampérométrique. $t_E$ : temps d'entartrage; $I_R$ : courant résiduel.....	15
<b>Figure 3:</b> Représentation de la modulation du potentiel et de la réponse en courant en un point M de la courbe de polarisation.....	17
<b>Figure 4 :</b> Les feuilles d'oliviers.....	23
<b>Figure 5:</b> Produits et vertus de l'olivier et ses fruits pour la santé humaine.....	24
<b>Figure 6 :</b> Produits cosmétiques et diététiques.....	25
<b>Figure 7:</b> Structures cristallines du Titane.....	29
<b>Figure 8:</b> Image de la Cellule électrochimique.....	33
<b>Figure 9 :</b> Electrode de travail en Titane de grade 2.....	34
<b>Figure 10 :</b> Polisseuse Miniteck233 et papier abrasif SiC 1200(14 $\mu$ m) .....	35
<b>Figure 11:</b> Dispositif expérimental constitué de Potentiostat AUTOLAB piloté par un micro-ordinateur et doté d'un logiciel NOVA 1.7.....	36
<b>Figure 12:</b> Différentes étapes de préparation de la poudre de l'extrait de feuilles d'olivier...37	37
<b>Figure 13 :</b> Agitation du mélange de la solution de poudre de feuilles d'olivier.....	38
<b>Figure 14 :</b> filtration sous vide du mélange d'extrait de feuilles d'olivier.....	38
<b>Figure 15 :</b> Schéma du spectromètre IR à transformée de Fourier non dispersifs.....	41
<b>Figure 16:</b> Dispositif expérimental constitué de Spectromètre IR(thermo scientific, Nicolet iS10) piloté par un micro-ordinateur et doté d'un logiciel OMNIC.9.....	41
<b>Figure 17 :</b> Voltammogrammes linéaire enregistrés sur l'interface titane/ER à différentes vitesses de balayage du potentiel.....	43
<b>Figure 18 :</b> Voltammogrammes cyclique de l'interface Titane/ER à différentes vitesses de balayage du potentiel.....	44
<b>Figure 19 :</b> Courbes Chronoamperométriques obtenues sur l'interface titane/ER pour différentes valeurs du potentiel imposé.....	46

<b>Figures 20</b> : Diagrammes de Nyquist obtenus après une heure de formation du dépôt à différents potentiels imposés. a) Spectres d'impédance, b) zoom de la partie haute fréquence.....	<b>47</b>
<b>Figure 21</b> : Diagrammes de Bode obtenus après une heure de formation du dépôt à différents potentiels imposés.....	<b>48</b>
<b>Figure 22</b> : Spectre FTIR de poudre de feuilles d'olivier.....	<b>49</b>
<b>Figure 23</b> : Courbes de polarisation $I = f(E)$ enregistrées sur l'interface Titane/ ER en présence et en absence de l'extrait des feuilles d'olivier à différentes concentrations.....	<b>50</b>
<b>Figure 24</b> : Voltammogrammes cyclique de l'interface titane/eau de robinet(ER) à différentes concentrations.....	<b>51</b>
<b>Figure 25</b> : Courbes chronoampérométriques obtenues pour le titane dans ER à différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olivier.....	<b>52</b>
<b>Figure 26</b> : Diagrammes de Nyquist obtenus après une heure de formation du dépôt à différents concentrations de l'extrait de feuilles d'olivier.....	<b>54</b>
<b>Figure 27</b> : Variation de la résistance de polarisation des dépôts obtenus après une heure en fonction de la concentration de l'extrait de feuilles d'olivier.....	<b>55</b>
<b>Figure 28</b> : Diagrammes de Bode obtenus après une heure de formation du dépôt à différents concentrations de l'extrait de feuilles d'olivier.....	<b>55</b>

# Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Les principaux anions et cations contenus dans une eau naturelle.....	<b>4</b>
<b>Tableau 2</b> : Caractérisations de l'eau de mer .....	<b>7</b>
<b>Tableau 3</b> : Analyse chimique de l'eau de mer .....	<b>7</b>
<b>Tableau 4</b> : Caractéristiques des eaux souterraines .....	<b>8</b>
<b>Tableau 5</b> : Indice d'entartrage de l'eau de paris sur différents matériaux d'électrode.....	<b>13</b>
<b>Tableau 6</b> : Composition chimique globale des feuilles d'olivier (exprimé en g par 100 g) selon plusieurs auteurs.....	<b>26</b>
<b>Tableau 7</b> : Composition en acides aminés des feuilles d'olivier fraîches (exprimé en g par Kg d'azote total) .....	<b>27</b>
<b>Tableau 8</b> : Composition en minéraux des feuilles d'olivier (exprimé en g par Kg de matière sèche) .....	<b>28</b>
<b>Tableau 9</b> : Composition chimique de l'électrode de titane de grade 2.....	<b>29</b>
<b>Tableau 10</b> : Propriétés physiques du titane.....	<b>30</b>
<b>Tableau 11</b> : Paramètres physico-chimiques de l'eau de robinet(ADE) .....	<b>32</b>
<b>Tableau 12</b> : Les paramètres déterminés à partir des courbes chronoampérométriques.....	<b>45</b>
<b>Tableau 13</b> : Les paramètres déterminés à partir des spectres d'impédance complexe.....	<b>47</b>
<b>Tableau 14</b> : Détermination des bandes caractéristiques de différents groupes fonctionnels de poudre de feuilles d'olivier par FTIR.....	<b>48</b>
<b>Tableau 15</b> : Les paramètres déterminés à partir des courbes chronoampérométriques en présence de différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olivier.....	<b>52</b>
<b>Tableau 16</b> : Les paramètres déterminés à partir des spectres d'impédance complexe en présence de différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olivier.....	<b>54</b>

### Préparation de la solution de KCl à 1M pour l'électrode calomel saturé :

$M_{\text{KCl}} = 74.56 \text{ g/mol}$  ;  $V = 1 \text{ l}$  ; et  $[\text{KCl}] = 1 \text{ mol/l}$ .

$$m_{\text{KCl}} = M_{\text{KCl}} * V * [\text{KCl}] = 74.56 * 1 * 1 = 74.56 \text{ g.}$$

Dans une fiole de 1 L, on met 74.56 g de KCl et on la remplit jusqu'au trait de jauge avec l'eau distillé sous agitation.

### Préparation de l'extrait des feuilles d'olivier :

Pour conserver la solution mère, au lieu de préparer les solutions filles à partir de celle, on suppose à chaque fois la solution fille comme une solution mère ; par exemple :

$$C_{30} V_{30} = C_{20} V_{20} V_{30} = (C_{20} V_{20}) / C_{30}$$

$$V_0 = (20 * 250) / 30 = 166,6 \text{ ml.}$$

Les volumes prélevés sont illustrés dans le tableau suivant :

[ ] (g/l)	5	10	20	30
$V_0$ (ml)	125	125	166,6	75

A partir de ces volumes, on prépare 250 ml de solutions filles.

## Résumé

La présence des ions calcium et carbonates dans l'eau de robinet provoque des dépôts ou bien des tartres. La lutte envisagée durant ce présent travail pour ralentir cette déposition consiste à utiliser divers inhibiteurs verts ; il s'agit de l'extrait des feuilles d'olivier.

L'objectif de cette étude est de caractériser la formation de dépôt à partir de l'eau de robinet en absence et en présence de l'extrait des feuilles d'olivier par des techniques électrochimiques : la voltampérométrie (linéaire et cyclique), la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il s'avère que 2,5 ppm de l'extrait des feuilles d'olivier inhibe largement la formation de dépôt à  $-1,3$  V/ECS sur l'électrode en Titane où son efficacité atteint 43%.

**Mots clés :** Eau de robinet, tartre, titane, extrait des feuilles d'olivier, FTIR, voltampérométrie, chronoampérométrie, spectroscopie d'impédance électrochimique.

### Abstrat :

The presence of calcium ions and carbonate in tap water causes deposits of tartar or . The fight envisaged during the present work to slow this statement is to use various green inhibitors; This is the extract of olive leaves .

The objective of this study is to characterize the formation of deposit from lack in tap water and in the presence of the extract of olive leaves by electrochemical techniques: voltammetry (linear and cyclic) , chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy. It turns out that 2.5 ppm of the extract from olive leaves largely inhibits the formation of deposits at  $-1.3$  V / SCE on the titanium electrode where efficiency reaches 43%.

**Keywords:** Water faucet, tartar , titanium , extracted from olive leaves , FTIR, voltammetry, chronoamperometry , electrochemical impedance spectroscopy .

### ملخص:

وجود أيونات الكالسيوم و كربونات في ماء الصنبور يسبب ترسبات أو الجير. خلال العمل الحالي لإبطاء هذا الترسب هو استخدام مختلف مثبطات الخضراء مستخرج من أوراق الزيتون. الهدف من هذه الدراسة هو تحديد

خصائص تشكيل الودائع من نقص في مياه الحنفية في وجود مستخرج من أوراق الزيتون من خلال التقنيات

الكهروكيميائية : القياس الفولطي ( دوري و خطي) ، كرونو أمبير ميترى ، و مقاومة الكهروكيميائية ، التحليل الطيفي.

وتبين أن 2.5 جزء من المليون من مستخرج من أوراق الزيتون يمنع الى حد كبير تشكيل الترسبات في 1.3

فولت / قطب كالومال مشعب على القطب التيتانيوم حيث تصل كفاءة الى 43

الكلمات المفتاحية : مياه الصنبور، راسب كلسي، التيتانيوم، مستخلص أوراق الزيتون، الأشعة تحت الحمراء، القياس الفولطي، كرونو أمبير ميترى، مقاومة الكهروكيميائية، التحليل الطيفي.