

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

**Etude de l'effet Anti-tarte des extraits aqueux
de spergularia rubra ET paronychia argentea**

Présenté par :

SLIMANE Hiba

HADRI Nesrine

Encadré par :

M^{me} A.KOUACHE

MR S.AOUDJ

Année universitaire 2022/2023

Remerciment

Tout d'abord, nous remercions du fond du cœur Allah, Le tout puissant, qui nous a accordé la force, la volonté et le courage a fin de mener à bout ce travail.

Nous remercions vivement Mme. KOUACH Amel notre Promotrice qui nous a fait profiter de ses larges connaissances, sa patience, ses encouragements et ses conseils précieux et Les membres du Centre de recherche CRTI.

Nos remerciements aussi à Monsieur AOUDJ Salaheddine, pour nous ouvert les portes de son laboratoire, et pour avoir mis à notre disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de cette étude.

Nos remerciements vont au corps professoral et administratif du département de génie des procédés pour la qualité de leurs enseignements et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Nous exprimons nos remerciements, les plus dévoués, aux membres de jury qui nous ont honorés pour évaluer notre travail.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui; de près ou de loin, ont participé à la réalisation de cette étude.

Dédicace

اهدي تخرجي وفرحتي الى من ارجو رضاهم على الدوام ,الى النور الذي انار دربي والسراج الذي

لا ينطفئ نوره في قلبي الى من رفعت راسي عاليا افتخارا به ابي العزيز

الى قرة عيني واعز ما املك سندي الثابت في كل خطوات حياتي مصدر سعادتني الذي لا ارى الدنيا

الا به امي الغالية

الى الشموع التي تنير لي الطريق اخوتي واحبتي اعز ما املك يوسف و حبيبة

الى من كان الاول دوما في مساندتي وتشجيعي الى رفيق روحي و شريكي في الحياة زوجي الغالي

والى من كانوا داعمين لي بالاوقات الصعبة ..اهل زوجي

اليكم انتم صديقات عمري احد مكاسبتي الجميلة في الحياة رفيقات دربي هيام ,وفاء,هبة

الى من كان له فضل في تعليمي منذ بداية مسيرتي وحتى النهاية

اليكم انتم اهلي واقاربي ادامكم الله

الى جدتي الحبيبة رحمها الله من اعتدت منها العطاء وغمرني كرمها وحبها و دعائها اسال الله لك

نعيمًا مقيمًا وجزاء طيبًا مباركًا فيه يا امي بعد امي

Hadri Nesrine

Dédicace

اهدي ثمرة جهدي المتواضع إلى من وهبوني الحياة و الأمل و النشأة على شغف المعرفة و الاطلاع إلى والدي العزيز مأمني و قوتي و افتخاري و والدتي العزيزة منبع الحنان الذي لا يجف و الأمان الذي لا خوف بعده

إلى أمي الثانية، صديقتي و توأم روحي إلى ملجئي و وجهتي أختي الغالية نبيلة

إلى من وهبني الله نعمة وجودهم إخواني سندي في الحياة و قوتي نوفل ، أمين ، احمد

إلى سكرة البيت طفلتي الجميلة حنين

إلى رفاق الخطوة الأولى رفاق دربي من كانوا في سنوات العجاف سحابا ممطرا صديقاتي الجميلات حفصة، شروق، زهيرة و مروة و سيرين

إلى الأرواح الأحب لقلبي خالتي كريمة و ياسمين

إلى من تمطرني دعواتها خيرا كثيرا جدتي الغالية أطل الله في عمرها

إلى جميع أقربائي و أصدقائي و إلى كل من ساندني و كان له دور من قريب أو بعيد في نجاحي

Slimane Hiba

ملخص

يشكل تراكم الرواسب المعدنية تحديًا كبيرًا ، مما يؤدي إلى تعطل غير مخطط له وتكاليف تنظيف عالية، في الآونة الأخيرة ، تم اعتماد المستخلصات النباتية كعوامل جديدة مضادة للتكلس ، نظرًا لسهولة تحضيرها وملائمتها للبيئة.

الهدف من هذا العمل هو تطوير مثبت بيئي يعتمد على المستخلص المائي ل *Spergularia rubra* و *Paronychia Argentea* للحد من تكون رواسب كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ على نوعين من الأسطح المعدنية المختلفة (النحاس ، الكربون الصلب X70).

، بينما تمتحليل ترسبات الكالسيوم باستخدام (الكروماتوميتر) تم تقييم الخصائص المضادة للتكلس عن طريق قياس الزمن و 300 جزء في *Spergularia rubra* المجهر البصري. أظهرت النتائج أن تركيز 150 جزء في المليون من مستخلص *Spergularia rubra* بالنسبة للنحاس و تركيز 200 جزء في المليون من مستخلص *Paronychia Argentea* المليون من مستخلص *Paronychia Argentea* بالنسبة للنحاس سمح بتحقيق تثبيط كامل لتكون *Paronychia Argentea* و 400 جزء في المليون من مستخلص *Spergularia rubra* في المحلول الكربوني.

الكلمات المفتاحية: مضاد التكلس ، الكروماتوميتر، مثبت بيئي، سباغقولاغيا غوبغا ، ياغونشيا اجونتيا، النحاس ، الكربون الصلب X70.

Résumé

Les accumulations de dépôts minéraux posent un défi significatif, entraînant des interruptions inattendues et des coûts élevés de nettoyage. Récemment, des extraits de plantes ont été adoptés en tant que nouveaux agents antitartre, en raison de leur facilité de préparation et de leur respect de l'environnement.

Notre travail se concentre sur le développement des inhibiteurs écologiques à base des extraits aqueux de *Spergularia Rubra* et *Paronychia Argentea* pour réduire la formation de tartre (carbonate de calcium $CaCO_3$) sur deux surfaces métalliques différentes (cuivre, acier au carbone X70). Les propriétés antitartre ont été évaluées par la Chronoampérométrie, et les dépôts calcaires ont été caractérisés par microscope optique. Les résultats ont démontré que l'inhibition complète de l'entartrage du cuivre est obtenue à une concentration de 150 ppm pour l'extrait de *Spergularia Rubra* et 300 ppm pour l'extrait de *Paronychia*, par contre celle de l'entartrage de l'acier est à 200 ppm pour l'extrait de *Spergularia Rubra* et 400 ppm pour l'extrait de *Paronychia Argentea*.

Mots clés : Antitartre, CaCO_3 , inhibiteur vert ,inhibition, Spergularia Rubra, Paronychia Argentea, Chronoampérométrie

Abstract

The accumulation of mineral deposits poses a significant challenge, leading to unexpected interruptions and high cleaning costs. Recently, plant extracts have been embraced as new anti-scale agents due to their ease of preparation and environmental friendliness.

Our work focuses on the development of an eco-friendly inhibitor based on the aqueous extract of Spergularia rubra and Paronychia Argentea to reduce the formation of calcium carbonate (CaCO_3) scale on two different metal surfaces (such as copper and carbon steel X70). The anti-scale properties were evaluated using chronoamperometry, while the calcium deposits were characterized using an optical microscope.

The results demonstrated that a concentration of 150 ppm of Spergularia rubra extract and 300 ppm of Paronychia Argentea extract for the copper, and 200 ppm of spergularia rubra and 400 ppm of paronychia argentea for the carbon steel achieved complete inhibition of scaling in a carbonic solution.

Keywords: anti-scale, eco-friendly inhibitor, Spergularia rubra, Paronychia Argentea, inhibition, copper, carbon steel X70.

Liste des abréviations

SRE	Spergularia Rubra
PAE	Paronychia Argentea
UV-vis	ultras violet visible
IR	Infra-rouge
FTIR	infrarouge à transformé de Fourier
TAC	l'alcalinité totale
SiC	carbure de silicium
MEB	Microscope électronique à balayage
CCA	carbonate de calcium amorphe
CCM	carbonate de calcium monohydrate
CCH	carbonate de calcium hexahydrate
GC-MS	masse spectrometrie _gaz chromatographie
EIS	impédence électrochimique
CA	chronoampérométrie
WE	Electrode de travail
CE	contre électrode
ECS	électrode au calomel saturé
ATR	Réflexion totale atténuée
DRX	Diffraction des rayons X
MO	microscope optique

Sommaire

Remerciment

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre 1 : *Rappel Bibliographique*

1. Généralités sur le tartre..... 4

1.1. Définition 4

1.2. Carbonate de calcium..... 4

1.2.1. Formation du carbonate de calcium (CaCO_3) 4

1.2.2. Le système calco carbonique 5

1.3. Précipitation du carbonate de calcium 7

1.3.1. La germination..... 7

1.3.2. La croissance 9

1.4. Variétés cristallographiques du CaCO_3 9

1.4.1. Les formes anhydres 10

1.4.2. Les formes hydratées 11

1.5. Facteurs influençant l'entartrage..... 12

1.5.1 Les facteurs d'ordre thermodynamiques 13

1.5.2. Les facteurs d'ordres cinétiques 13

1.6. Influence de certains paramètres sur l'entartrage	14
1.6.1. Influence de température	14
1.6.2. Influence de pH.....	14
1.6.3. Influence de la nature du matériau	15
1.7. Les conséquencesde l'entartrage	15
1.8. Technique de lutte contre l'entartrage	16
1.8.1. Le traitement amont.....	16
1.8.2. Inhibiteurs de l'entartrage.....	16
1.9. Extraits de plantes comme inhibiteurs de tartre	17
1.10. Matière végétale à étudier	21
1.10.1. Spargularia Rubra	21
1.10.2. Paronychia Argentea.....	23
 Chapitre 2 : Matériels et Méthodes	
2.1. Méthode d'étude des inhibiteurs de tartre	28
2.1.1. Les méthodes électrochimiques	28
a) La Chronoampérométrie.....	28
2.1.2. Techniques de caractérisation et d'analyse de surface	29
a) Spectroscopie UV-Visible	29
b) spectroscopie infrarouge	30
c) Microscope optique	30
d) Diffraction des rayons X	30
2.2. Procédure expérimental.....	31

2.2.1. Les Matériaux	31
2.2.2. Préparation des échantillons.....	32
a) Le nettoyage des électrodes.....	32
2.2.3. Solution de tartre	33
2.2.4. Matériel végétal.....	33
a) Préparation des inhibiteurs	34
b) Caractérisation d'inhibiteurs	34
2.2.5. Etude électrochimique.....	41
2.2.6. Caractérisation des extraits et analyse de surface.....	42
 Chapitre 3: Résultats et discussion	
3.1. Caractérisation de l'extrait de Spergularia Rubra et Paronychia Argentea	45
3.1.1. Criblage phytochimique.....	45
3.1.2. Analyse spectroscopique des extraits.....	46
3.2. Inhibition de l'entartrage de cuivre	48
3.2.1. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux du Spergularia Rubra	48
b) Influence de Température.....	52
3.2.2. L'effet de la concentration de l'extrait du Paronychia Argentea (PAE)..	56
a) L'effet de la concentration de l'extrait du Paronychia Argentea (PAE).....	56
b) Influence du Température	59
3.2.3. Comparaison entre SRE et PAE	63
3.3. Inhibition de l'entartrage d'acier au Carbone.....	64

3.3.1. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux du <i>Spergularia Rubra</i> ..	64
a) L'effet de la concentration de l'extrait du <i>Spergularia Rubra</i>	64
b) Influence de Température.....	69
3.3.2. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux du <i>Paronychia Argentea</i>	72
.....	72
a) L'effet de la concentration de l'extrait du <i>Paronychia Argentea</i> (PAE).....	72
b) Influence de Température.....	74
3.3.3. Comparaisons entre SPE et PAE	77
3.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	78
Conclusion	82
Référence	84

Table de figures

FIGURE 1.1. UNE CANALISATION BOUCHEE PAR LE CALCAIRE	4
FIGURE 1.2. SOLUBILITE DES SELS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	5
FIGURE 1.3. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU SYSTEME CALCOCARBONIQUE [8]	6
FIGURE 1.4. LES DIFFERENTS TYPES DE GERMINATION	8
FIGURE 1.5. PHOTO PRISE AU MEB DU CARBONATE DE CALCIUM SOUS FORME DE CALCITE [16]	10
FIGURE 1.6. PHOTO PRISE AU MEB DU CARBONATE DE CALCIUM SOUS FORME D'ARAGONITE [16].	10
FIGURE 1.7. PHOTO PRISE AU MEB DU CARBONATE DE CALCIUM SOUS FORME AMORPHE [16]	11
FIGURE 1.8. PHOTO PRISE AU MEB DU CARBONATE DE CALCIUM SOUS FORME DE VATERITE [16]..	11
FIGURE 1.9. PHOTO PRISE AU MEB DU CARBONATE DU CALCIUM SOUS FORME MONOHYDRATE [16]	12
FIGURE 1.10. PRECIPITATION DE CaCO_3 SUR DIFFERENTS SUBSTRATS: (A) CONDUITE EN BETON, (B) CONDUITE EN ACIER ORDINAIRE ET (C) CONDUITE EN PVC.	15
FIGURE 1.11. LA PLANTE DE SPERGULARIA RUBRA	21
FIGURE 1.12. LA PLANTE PARONYCHIA ARGENTEA	24

Chapitre 2

FIGURE 2.1. PRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE COURBE CHRONOAMPEROMETRIQUE AVEC DIFFERENTES CONCENTRATIONS D'INHIBITEUR	29	
FIGURE 2.2. PRINCIPE D'UN MONTAGE DE BRAGG BRENTAN	31	
FIGURE 2.3. LES ETAPES DE LA PREPARATION DES ECHANTILLONS	32	
FIGURE 2.4. SPERGULARIA RUBRA SECHE	FIGURE 2.5. PARONYCHIA ARGENTEA SECHE ... 33	
FIGURE 2.6. PREPARATION DE L'EXTRAIT AQUEUX DES PLANTES	35	
FIGURE 2.7. EXTRACTION PAR ULTRASON	36	
FIGURE 2.8. LES FLAVONOÏDES DE (SRE)	FIGURE 2.9. LES FLAVONOÏDES DE (PAE)..... 36	
FIGURE 2.10. LES SAPONINES DE (SRE)	FIGURE 2.11. LES SAPONINES DE (PAE)..... 37	
FIGURE 2.12. LES TANNINS DE (SRE)	FIGURE 2.13. LES TANNINS (PAE)	37
FIGURE 2.14. LES TERPENOÏDES DE (SRE)	FIGURE 2.15. LES TERPENOÏDES DE (PAE)	38

FIGURE 2.16. LES QUINONE DE (SRE)	FIGURE 2.17. LES QUINONE DE (PAE)	39
FIGURE 2.18. L'ALCALOÏDE DE (SRE)	FIGURE 2.19.L'ALCALOÏDE DE (PAE)	39
FIGURE 2 20. LES POLYPHENOLS DE (SRE)	FIGURE 2.21.LES POLYPHENOLS DE (PAE).....	40
FIGURE 2 22. SPECTROSCOPE UV ET IR		41
FIGURE 2 23. DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE		42
FIGURE 2.24. MICROSCOPE OPTIQUE ET DRX		43

Chapitre 3

FIGURE 3 1. SPECTRES D'ABSORPTION UV DES EXTRAITS DE SRE ET PAE	46
FIGURE 3 2.SPECTRE IR DE SRE ET PAE	47
FIGURE 3. 3. COURBES CHRONOAMPEROMETRIQUES ENREGISTREES SUR L'ELECTRODE DU CUIVRE A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE L'EXTRAIT AQUEUX DU SPERGULARIA RUBRA, DANS UNE SOLUTION CARBONIQUE DE 120MG.L ⁻¹ , A 20°C	48
FIGURE 3.4.MICROSCOPIE OPTIQUE DE LA SURFACE DU CUIVRE POLIE AVANT IMMERSION DANS L'ELECTROLYTE EN L'ABSENCE DE L'EXTRAIT	50
FIGURE 3. 5. MICROSCOPIE OPTIQUE DE LA SURFACE DE CUIVRE COUVERT AVEC UNE COUCHE DE CaCO ₃	51
FIGURE 3.6 IMAGES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DE LA SURFACE DU CUIVRE APRES ELECTRODEPOSITION EN PRESENCE DE SRE.....	52
FIGURE 3 7. COURBES CHRONOAMPEROMETRIQUES ENREGISTREES SUR L'ELECTRODE DU CUIVRE A DIFFERENTES TEMPERATURES DANS UNE SOLUTION CARBONIQUE DE 120 MG.L-1, (A) EN ABSENCE D'INHIBITEUR, (B) EN PRESENCE DE 150 PPM DE SRE.....	53
FIGURE 3 8. DES IMAGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE DU CUIVRE A 40 °C: (A) EN ABSENCE D'INHIBITEUR, (B) EN PRESENCE DE 150 PPM DE SRE.....	55
FIGURE 3 9. DES IMAGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE DU CUIVRE A 60 °C: (A) EN ABSENCE D'INHIBITEUR, (B) EN PRESENCE DE 150 PPM DE SRE.....	55
FIGURE 3.10. COURBES CHRONOAMPEROMETRIQUES ENREGISTREES SUR L'ELECTRODE DU CUIVRE A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE L'EXTRAIT AQUEUX DU PARONYCHIA ARGENTEA, DANS UNE SOLUTION CARBONIQUE DE 120 MG.L ⁻¹ , A 20°C.	57
FIGURE 3.11. MICROSCOPIE OPTIQUE DE LA SURFACE DE CUIVRE EN PRESENCE DE PAE.....	59

FIGURE 3.12. COURBES CHRONOAMPEROMETRIQUES ENREGISTREES SUR L'ELECTRODE DU CUIVRE A DIFFERENTES TEMPERATURES DANS UNE SOLUTION CARBONIQUE DE 120 MG.L ⁻¹ , (A) EN ABSENCE D'INHIBITEUR ET (C) EN PRESENCE DE 300 PPM DE PAE.....	60
FIGURE 3.13. DES IMAGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE DU CUIVRE A 40 °C: (A) EN ABSENCE D'INHIBITEUR ET (C) EN PRESENCE DE 300 PPM DE PAE.....	62
FIGURE 3.14. DES IMAGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE DU CUIVRE A 60 °C : (A) EN ABSENCE D'INHIBITEUR ET (C) EN PRESENCE DE 300 PPM DE PAE.....	62
FIGURE 3.15. COURBES CHRONOAMPEROMETRIQUES ENREGISTREES SUR L'ELECTRODE DU CUIVRE AUX CONCENTRATIONS OPTIMALES DES EXTRAITS, DANS UNE SOLUTION CARBONIQUE DE 120 MG.L ⁻¹ , A 20°C.	63
FIGURE 3.16. COURBES CHRONOAMPEROMETRIQUES ENREGISTREES SUR L'ELECTRODE DE L'ACIER AU CARBONE A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE L'EXTRAIT AQUEUX DU SPERGULARIA RUBRA, DANS UNE SOLUTION CARBONIQUE DE 120 MG.L ⁻¹ , A 20°C.	65
FIGURE 3.17 DES IMAGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE DE L'ACIER AU CARBONE AVANT ELECTRODEPOSITION.....	67
FIGURE 3 18. DES IMAGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE DE L'ACIER AU CARBONE APRES ELECTRODEPOSITION.....	68
FIGURE 3 19. DES IMAGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE DE L'ACIER EN PRESENCE DE 200 PPM DE SRE A 20 °C.....	69
FIGURE 3 20. COURBES CHRONOAMPEROMETRIQUES ENREGISTREES SUR L'ELECTRODE DE L'ACIER AU CARBONE A DIFFERENTES TEMPERATURES DANS UNE SOLUTION CARBONIQUE DE 120 MG.L ⁻¹ , (A) EN ABSENCE D'INHIBITEUR, (B) EN PRESENCE DE 200 PPM DE SRE.	70
FIGURE 3 21. DES IMAGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE DE L'ACIER A 40 °C : (A) EN ABSENCE D'INHIBITEUR, (B) EN PRESENCE DE 200 PPM DE SRE.....	71
FIGURE 3.22. DES IMAGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE DE L'ACIER A 60 °C : (A) EN ABSENCE D'INHIBITEUR, (B) EN PRESENCE DE 200 PPM DE SRE.....	71
FIGURE 3 .23. COURBES CHRONOAMPEROMETRIQUES ENREGISTREES SUR L'ELECTRODE DE L'ACIER AU CARBONE A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE L'EXTRAIT AQUEUX DU PARONYCHIA ARGENTEA, DANS UNE SOLUTION CARBONIQUE DE 120 MG.L ⁻¹ , A 20°C.	72
FIGURE 3 .24. DES IMAGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE DE L'ACIER EN PRESENCE DE 400 PPM DE PAE A 20 °C.....	74

FIGURE 3 25. COURBES CHRONOAMPEROMETRIQUES ENREGISTREES SUR L'ELECTRODE DE L'ACIER AU CARBONE A DIFFERENTES TEMPERATURES DANS UNE SOLUTION CARBONIQUE DE 120 MG.L-1, (A) EN ABSENCE D'INHIBITEUR ET (C) EN PRESENCE DE 400 PPM DE PAE.....	75
FIGURE 3 26. DES IMAGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE DE L'ACIER A 40 °C : (A) EN ABSENCE D'INHIBITEUR ET (C) EN PRESENCE DE 400 PPM DE PAE.....	76
FIGURE 3 27. DES IMAGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE DE L'ACIER A 60 °C : (A) EN ABSENCE D'INHIBITEUR ET (C) EN PRESENCE DE 400 PPM DE PAE.....	76
FIGURE 3 28. COURBES CHRONOAMPEROMETRIQUES ENREGISTREES SUR L'ELECTRODE DE L'ACIER AU CARBONE AUX CONCENTRATIONS OPTIMALES DES EXTRAITS, DANS UNE SOLUTION CARBONIQUE DE 120 MG.L ⁻¹ , A 20°C.....	77
FIGURE 3. 29. SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES DEPOTS DU TARTRE OBTENUS EN ABSENCE ET EN PRESENCE D'INHIBITEURS NATURELS.....	78

Liste des Tableaux

TABLEAU 1 1. CLASSIFICATION BOTANIQUE DE LA PLANTE SPERGULARIA RUBRA ...	21
TABLEAU 1 2. CLASSIFICATION BOTANIQUE DE LA PAROYCHIA ARGENTEA.....	24
TABLEAU 2 1. COMPOSITION CHIMIQUE EN POURCENTAGE MASSIQUE DE L'ACIER AU CARBONE X70	32
TABLEAU 3 1. RESULTATS DU CRIBLAGE PHYTOCHIMIQUE DE L'EXTRAIT DE LA SPERGULARIA RUBRA	45

Introduction générale

Introduction générale

Le phénomène d'entartrage est une préoccupation majeure dans divers secteurs industriels tels que le traitement des eaux usées, le dessalement, le pétrole et le gaz, la pétrochimie, etc. En effet, les dépôts de tartre engendrent souvent de nombreux problèmes entraînant des arrêts intempestifs, une diminution du débit, un transfert de chaleur réduit, un grippage des vannes et un colmatage des filtres, etc. Les dépenses non productives liées au détartrage ont été estimées à des milliards de dollars par an. Le dépôt de tartre dépend de plusieurs facteurs tels que les équilibres de réaction, la pression, la température, le pH, le temps d'exposition et la concentration en sel. [1]

Le tartre est le nom donné à un dépôt cristallin adhérent. Les tartres à base de carbonate de calcium CaCO_3 sont les plus courantes et les plus répandues sur les parties supérieures des tubes de production et dans les installations de production en surface. Dans les installations industrielles, le CaCO_3 est fréquemment associé à des produits de corrosion du métal issus de la circulation de l'eau dans les conduites métalliques. [2]

Plusieurs stratégies ont pu être adoptées pour contrôler la formation de tartre, notamment l'acidification, l'adoucissement par échange d'ions et l'ajout d'inhibiteurs de tartre. L'inhibition est la méthode la plus courante pour contrôler les dépôts de tartre des surfaces métalliques, c'est est une activité essentielle à des fins techniques, environnementales et économiques. Les inhibiteurs de tartre synthétiques sont abondamment utilisés dans l'industrie, notamment les phosphates et les polyphosphates, les esters de phosphate, les phosphonates organiques, les polyacrylates et divers autres polymères et copolymères de phosphonates, carboxylates et sulfonates. Cependant, l'utilisation de ces composés chimiques en tant qu'inhibiteurs de tartre a été limitée par les exigences environnementales et de santé publique. [3]

Les préoccupations environnementales croissantes et les limitations de rejet conduisent à la recherche et le développement de nouveaux produits chimiques respectueux de l'environnement. Les extraits de plantes ont été récemment utilisés comme inhibiteurs antitartres verts. En effet, facilement extractibles et respectueux de l'environnement, ils représentent une source alternative intéressante de molécules organiques "naturelles".

Dans ce contexte, notre contribution consistait à mettre au point des inhibiteurs de tarte à base d'extraits de plante. Le présent travail concerne à étudier l'effet Anti-Tarte des extraits aqueux de deux plante à savoir : *Spergularia Rubra* et *Paronychia Argentea*.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres, et se termine par une conclusion générale.

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative de l'entartrage avec les principaux mécanismes et à l'utilisation des inhibiteurs de tarte comme moyen de protection .Une synthèse bibliographique liée à l'utilisation des extraits naturels de plantes pour la prévention contre le tarte.
- Le second chapitre introduit les principales méthodes d'étude des inhibiteurs de tarte ainsi queles conditions expérimentales adoptées.
- Le troisième chapitre est dévolu à l'étude de l'effet inhibiteur des extraits des plantes : *Spergularia Rubra* (SRE) et *Paronychia Argentea* (PAE) vis-à-vis de l'effet antitartre de l'acier au Carbone X70 et du Cuivre par des techniques électrochimiques et d'analyse de surface,
- La conclusion générale sur l'ensemble de ce travail.

Chapitre 1

Rappel Bibliographique

1. Généralités sur le tartre

1.1. Définition

Le tartre est le nom donné à un dépôt cristallin adhérent. Les dépôts à base de carbonate de calcium CaCO_3 sont les plus courants en raison de la qualité des sols et des eaux naturelles. Les tartres formés par de sulfate de calcium (CaSO_4), l'oxalate de calcium (CaC_2O_4), le phosphate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), les silicates de calcium ou de magnésium, sont souvent rencontrés. [4]

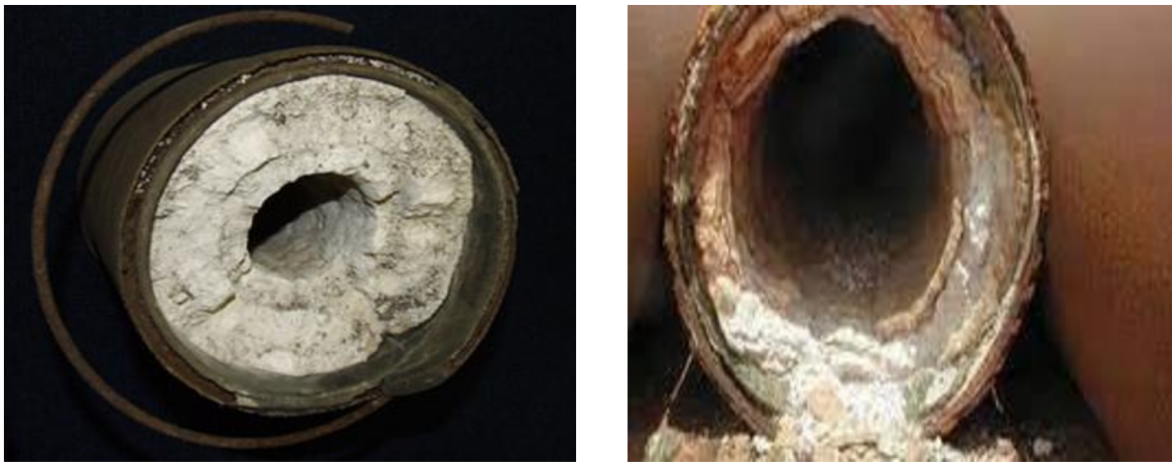


Figure 1.1.une canalisation bouchée par le calcaire

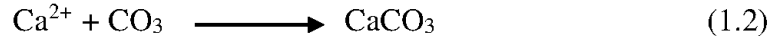
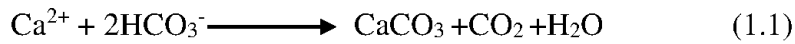
1.2. Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium CaCO_3 est le constituant majeur du tartre que l'on trouve dans les canalisations et les installations industrielles. C'est le premier sel majeur à précipiter sous forme de dépôts durs et adhérents. La solubilité de ce sel est plus faible que celle d'autres corps, c'est pour cette raison qu'il précipite toujours le premier. [4]

1.2.1. Formation du carbonate de calcium (CaCO_3)

Les conditions de formation du carbonate de calcium dépendent des caractéristiques physico-chimiques de l'eau telles que la concentration en calcium et de la dureté calcique, de l'alcalinité totale (TAC : les bicarbonates), de la force ionique du milieu (salinité ou conductivité), de la température, du pH, de la nature des surfaces au contact de l'eau et des propriétés d'interface eau/surface du matériau. [4] [5]

Les réactions menant à la formation du carbonate de calcium sont données par les équations : [4]



La complexité de l'équilibre « calco-carbonique » implique la mise en jeu de plusieurs équilibres entre le calcium, les bicarbonates, les carbonates, les ions H^+ , OH^- , ainsi que le gaz carbonique. [6]

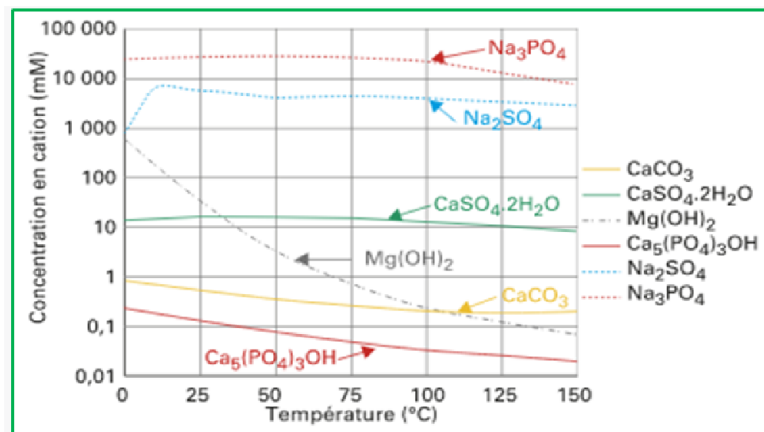


Figure 1.2. solubilité des sels en fonction de la température

1.2.2. Le système calco carbonique

La précipitation du CaCO_3 au sein d'une eau naturelle est liée à son système calco carbonique, c'est-à-dire aux ions calcium et aux espèces carboniques présentes. Ces espèces proviennent des carbonates naturels dissous mais aussi du dioxyde de carbone atmosphérique. On doit donc considérer simultanément trois phases (gazeuse, liquide et solide) en équilibre. Si on veut décrire correctement les équilibres et les cinétiques d'évolution de ce système, il est donc essentiel de le considérer comme un système polyphasique faisant intervenir trois phases simultanément en présence :

- Une phase gazeuse constituant l'élément principal de CO₂
- Une phase liquide (eau) où se déroulent toutes les réactions chimiques
- Une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation lorsque les eaux conduisent à l'entartrage

L'existence simultanée de trois phases implique l'existence de deux interfaces (gaz-liquide et liquide-solide), où se situent les résistances de transfert principales conditionnant les cinétiques limitantes et la vitesse d'évolution globale du système. [7]

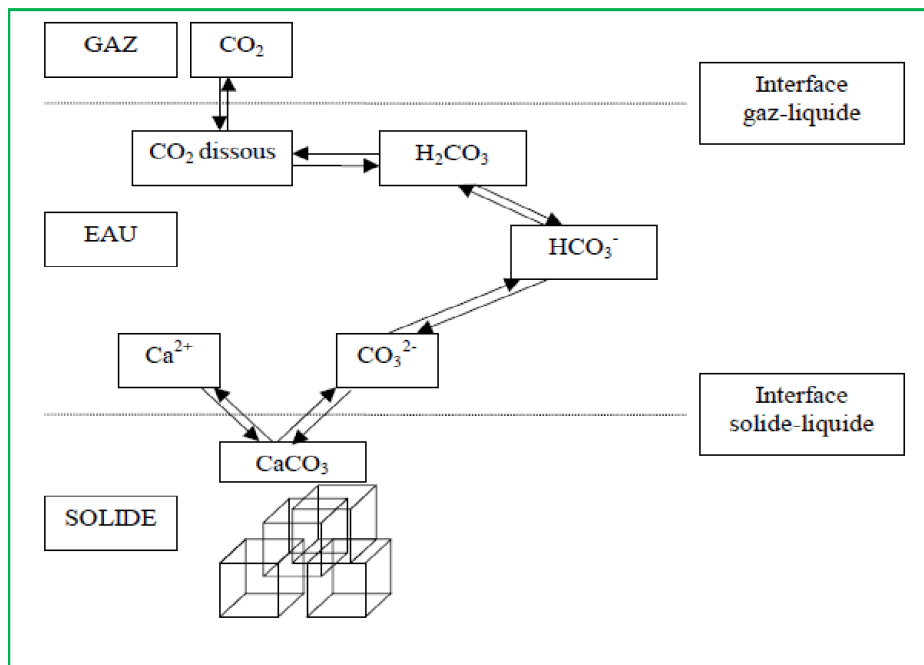
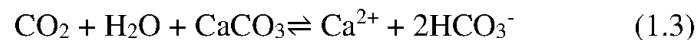


Figure1. 3.représentation schématique du système calco carbonique [8]

La réaction de base qui illustre toutes ces possibilités de réaction peut s'écrire sous la forme suivante :



Le CO₂, en présence d'une phase gazeuse (atmosphère ou rhizosphère), peut se dissoudre dans l'eau. Après hydratation et ionisation, le CO₂ donne lieu à un produit acide qui permet l'attaque du CaCO₃ présent dans toutes les roches sédimentaires. Celui-ci se dissout et passe en

solution sous forme d'hydrogénocarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. Cette transformation, qui correspond au sens (1) de la réaction (1.3), est celle qui correspond au processus de solubilisation des roches sédimentaires dans le sol quand l'eau est au contact de la rhizosphère riche en CO_2 . Si par la suite cette eau perd du CO_2 , par dégazage et/ou échauffement, la réaction peut être déplacée dans le sens (2) et donner lieu à une précipitation de CaCO_3 qui, s'il adhère aux parois, va constituer le tartre. Dans le cas des eaux douces superficielles, le carbonate de calcium sera toujours le constituant majeur du tartre déposé. [9]

1.3. Précipitation du carbonate de calcium

Le phénomène de précipitation du CaCO_3 peut être décrit selon un mécanisme classique de germination-croissance. [5]

1.3.1. La germination

La germination, aussi connue sous le nom de nucléation, est la première étape de la précipitation du carbonate de calcium. C'est un processus au cours duquel des ions ou des molécules libres en solution se rassemblent pour former des germes [5], qui sont les premiers embryons d'une phase solide cristalline. Ces germes ont une taille qui ne dépasse pas les quelques nanomètres et leur croissance ultérieure mènera à la formation d'un véritable cristal [8].

Ce processus nécessite la présence simultanée et au même endroit d'une solution saturée en phase liquide contenant des ions libres tels que Ca^{2+} et CO_3^{2-} dans une configuration qui permet l'amorçage d'un empilement ordonné pour former le futur cristal. Les conditions de formation des germes de CaCO_3 peuvent varier en fonction des paramètres physico-chimiques du milieu, surtout dans les zones proches de la surface de contact avec l'eau [10].

On distingue généralement deux types de germination : primaire et secondaire (Figure 1.4).

La germination primaire est l'apparition des germes dans un milieu où n'existe encore aucun cristal de la phase qui précipite. Si la solution contient déjà un grand nombre de cristaux, le déclenchement d'une nouvelle vague de germination s'appelle germination secondaire. la

germination primaire est la forme classique, elle se subdivise en germination homogène (les germes se développent au sein de la solution), ou germination hétérogène (les germes se forment sur un support).[5].

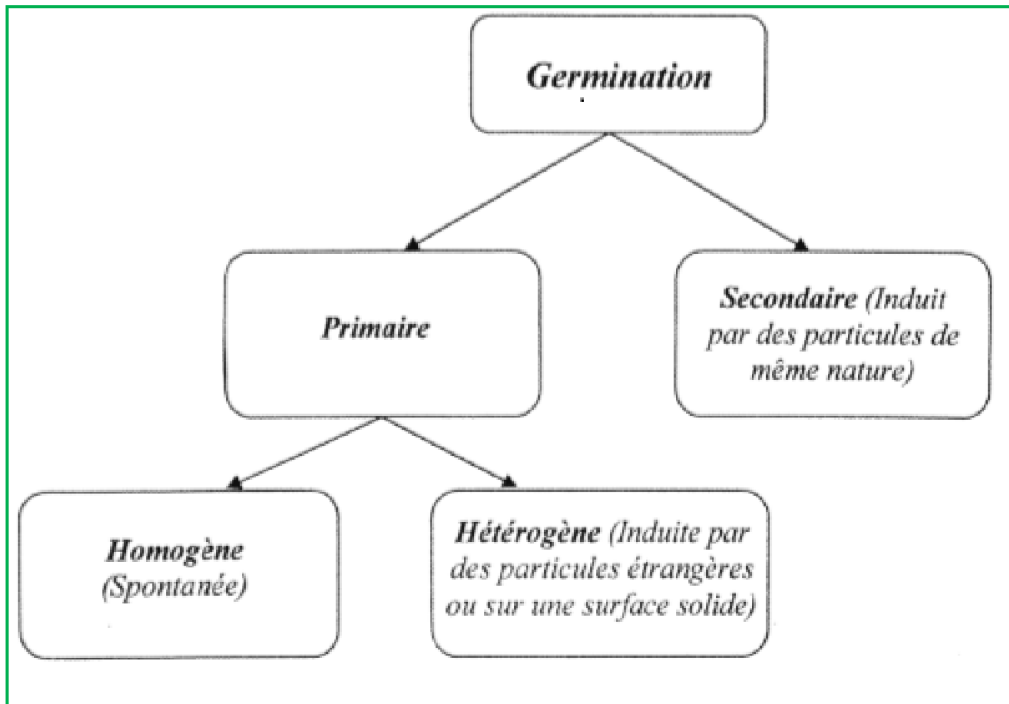


Figure1. 4. les différents types de germination

a)Germination homogène

La germination homogène se produit lorsque des germes se forment au sein d'une solution sursaturée, grâce aux hasards des mouvements des ions causés par l'agitation thermique, créant ainsi une configuration qui permet l'amorçage de l'empilement ordonné pour former le futur cristal. Cette forme de germination à la particularité de nécessiter une croissance organisée des germes et une agglomération organisée en un même lieu. De plus, elle n'est pas influencée par la présence d'impuretés. [11]

b) Germination hétérogène

La germination hétérogène se produit sur un corps ou un support étranger, des particules étrangères ou un solide en suspension. Selon Roques [12], la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence simultanée et au même endroit de l'interface solide (support) / solution (eau) sursaturée d'ions libres dans une configuration qui permet l'amorçage de la croissance. La germination hétérogène est plus facile et plus rapide que la germination homogène et se produit notamment lors de l'entartrage dans les installations. [10]

1.3.2. La croissance

Le processus de croissance des cristaux est expliqué par LEROY qui identifie deux facteurs clés : le taux de sursaturation et l'aire de la surface de contact entre le solide et la solution. La croissance commence lorsque l'eau devient thermodynamiquement calcifiante, ce qui signifie que l'énergie nécessaire à la croissance est inférieure à celle nécessaire à la germination, expliquant ainsi la rapidité de la réaction de croissance. [13]

DEDIEU et al, ont décrit deux processus impliqués dans l'étape de croissance des cristaux : le transport par diffusion convective à travers la couche limite diffusionnelle, et la cinétique de réaction de surface correspondant aux processus chimiques qui se déroulent au voisinage immédiat des faces cristallines. Une fois qu'un germe est constitué en phase liquide, il peut être nourri par la solution par le transfert de matière, ce qui est appelé croissance homogène. Si le germe est transféré au voisinage d'une paroi métallique, cela s'appelle croissance hétérogène et les ions se déplacent à travers la couche limite entourant le cristal initiateur pour former une couche de dépôt adhérente à la paroi, appelée tartre. [14]

1.4. Variétés cristallographiques du CaCO₃

Le carbonate de calcium est présent sous plusieurs formes solides, qui peuvent être classées en deux groupes distincts :

- Les formes anhydres : la calcite, l'aragonite, la vaterite
- Les formes hydratées : le carbonate de calcium mono hydrate et hexahydrate et amorphe

1.4.1. Les formes anhydres

a) La calcite

La calcite est considérée comme la forme cristalline la plus stable des trois polymorphes anhydres du carbonate de calcium. Sa maille élémentaire est rhomboédrique, sa forme est cubique (Figure 1.5). Elle est la plus insoluble des trois formes anhydres, donc thermodynamiquement la plus stable. Les roches en milieu naturel sont essentiellement composées de calcite [15]

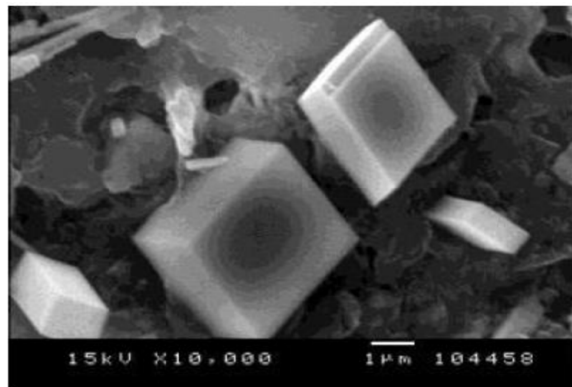


Figure 5. photo prise au MEB du carbonate de calcium sous forme de calcite [16]

b) L'aragonite

L'aragonite présente une forme moins stable que la calcite. Elle se présente sous forme d'aiguilles plus ou moins allongées (Figure 1.6). Les mailles de sa structure cristalline sont orthorhombiques. Elle précipite à des températures supérieures à 60°C ou en présence de forte teneur en magnésium. [15]

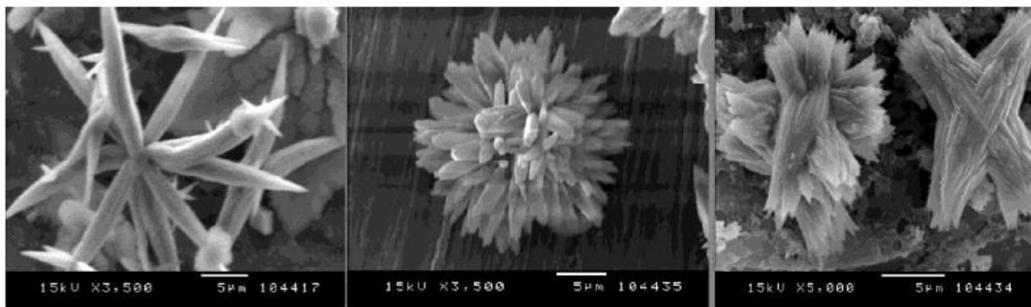


Figure 1.6. photo prise au MEB du carbonate de calcium sous forme d'aragonite [16]

c) La vatérite

La vatérite se présente généralement en lentilles et parfois en roses de sable (Figure 1.7) c'est une variété instable. Elle cristallise dans le système hexagonal. [15]

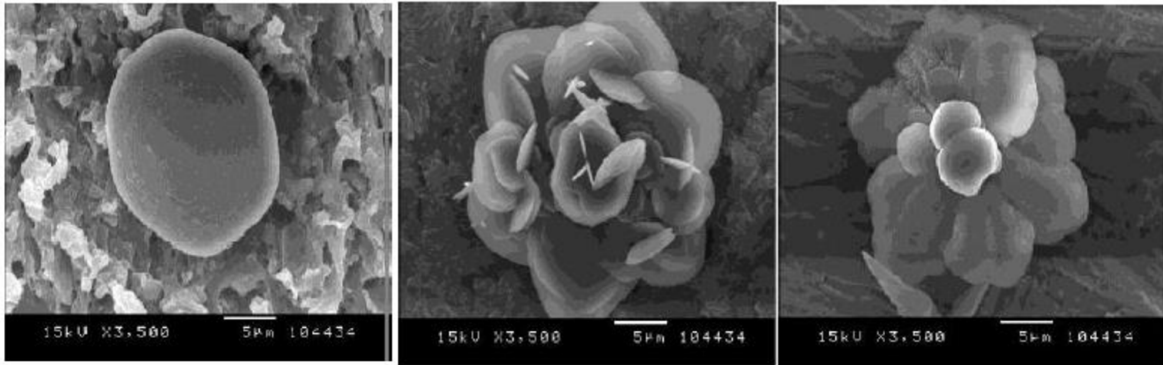


Figure1. 7.photo prise au MEB du carbonate de calcium sous forme de vatérite [16]

1.4.2. Les formes hydratées

a) Le carbonate de calcium amorphe(CCA)

Comme son nom l'indique, il ne possède pas de structure cristalline [16]. Il est souvent décrit sous forme de sphéricités de diamètre inférieur au μm [17,18,19]. Le CCA se transforme en quelque minute en mélange polycristallin de carbonates de calcium [18].

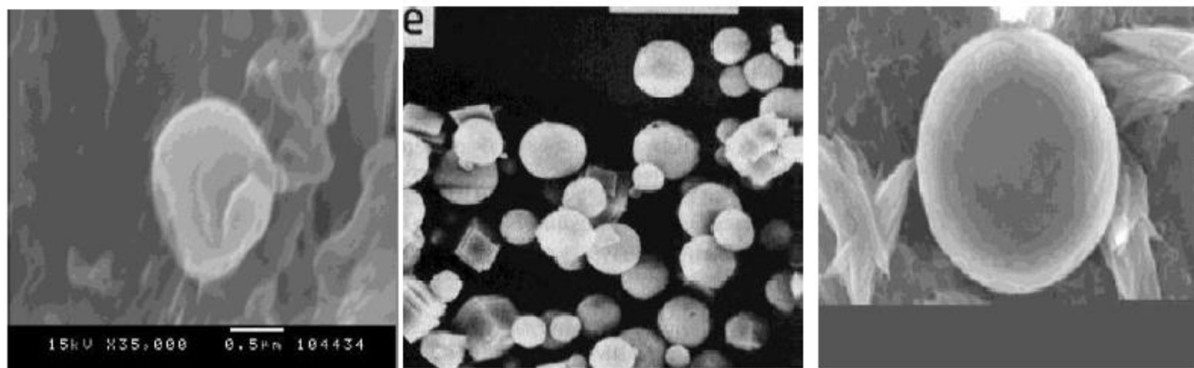


Figure1. 8.photo prise au MEB du carbonate de calcium sous forme amorphe [16]

b) Le carbonate de calcium monohydrate ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (CCM)

Il se présente sous forme de sphéricités de diamètre supérieur à 100 micromètres. [18]

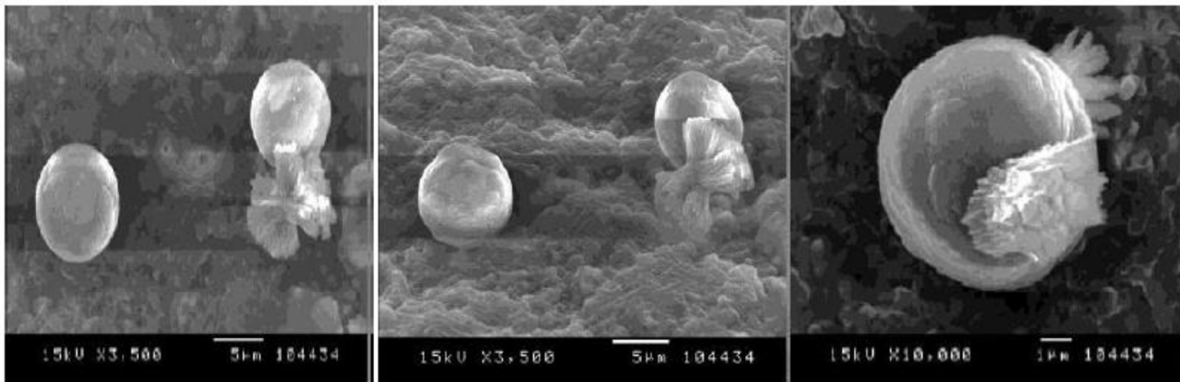


Figure 1.9. photo prise au MEB du carbonate du calcium sous forme monohydrate [16]

c) Le carbonate de calcium hexahydrate ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (CCH)

La variété hexahydrate ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nommée également ikaite, cristalline dans le système monoclinique et précipite sous forme de plaquette, de taille de l'ordre de 4mm [20]. Ces formes hydratées ont été souvent considérées comme des précurseurs de précipitation des variétés anhydres.

1.5. Facteurs influençant l'entartrage

Pour que le dépôt entartrant se produit, il est nécessaire de remplir deux conditions. Tout d'abord, la limite de solubilité doit être dépassée, ce qui signifie qu'il y a une saturation excessive de la solution. Cela est lié à des considérations thermodynamiques. Ensuite, la vitesse de dépôt doit être suffisamment rapide, ce qui est lié aux considérations cinétiques. En d'autres termes, le dépôt ne se produira que si la solution est saturée au-delà de sa limite de solubilité et que les conditions sont favorables à la formation de dépôts.

1.5.1 Les facteurs d'ordre thermodynamiques

La formation d'un précipité peut survenir dans diverses conditions :

- Lorsque l'eau est en contact avec la phase gazeuse, telle que le dioxyde de carbone, lors de la manipulation de l'eau.
- Lorsqu'il y a un changement des conditions physiques de l'eau, telles que la température, la pression ou le pH, dans une eau contenant des ions capables de former un précipité en se recombinaut.
- Lorsqu'il y a une modification de la composition de l'eau due au mélange de deux eaux incompatibles, c'est-à-dire deux eaux contenant des ions capables de former un précipité après mélange.
- Lorsqu'il y a une augmentation de la concentration due à l'évaporation ou à la désaliénation de l'eau.
- Lorsqu'il y a une alcalinisation à proximité de la surface métallique due à la protection cathodique[10]

1.5.2. Les facteurs d'ordres cinétiques

Pour que le précipité de carbonate de calcium adhère aux parois, des facteurs cinétiques doivent intervenir, notamment la germination et la croissance cristalline. Plusieurs facteurs influencent ces processus:

- La nature du matériau constituant le récipient où a lieu le dépôt de carbonate de calcium. Certains matériaux favorisent la germination, tandis que d'autres semblent l'inhiber ou du moins la ralentir. Ce phénomène est lié à la charge électrique présente sur tout solide en contact avec l'eau. De même, la quantité de dépôt formé varie en fonction de l'acier utilisé.
- L'état de surface : les surfaces les moins bien polies offrent de meilleures conditions pour la germination et la croissance. Ainsi, le dépôt se forme plus facilement sur l'acier nu que sur l'acier revêtu ou ayant subi un traitement de surface.
- La mouillabilité de la surface joue également un rôle important : plus la surface est mouillable par l'eau, plus le dépôt se forme et adhère facilement. Cependant, cela peut rendre la formation du tartre plus difficile.

- Les conditions hydrodynamiques ont également un impact particulier, en particulier lorsque l'écoulement est turbulent. Le renouvellement du fluide en contact avec la surface du matériau est maximal, ce qui favorise la croissance des dépôts à partir des sites de nucléation.
- Des changements dans les conditions d'écoulement peuvent également entraîner l'entartrage, par exemple au niveau des vannes de détente ou des coudes.[10]

1.6. Influence de certains paramètres sur l'entartrage

1.6.1. Influence de température

La température joue un rôle crucial dans la germination du CaCO_3 en modifiant les équilibres calco-carboniques de manière quasi-instantanée. La solubilité de CaCO_3 et CO_2 diminue à mesure que la température augmente, ce qui entraîne la formation de dépôts riches en carbonate de calcium. L'augmentation de la température accélère la germination et la croissance des cristaux, entraînant une formation plus rapide de dépôts qui sont composés de cristaux de plus petite taille. [21,22]

1.6.2. Influence de pH

Dans un milieu naturel, le pH est influencé par divers facteurs tels que l'eau, les acides, la dissolution des minéraux carbonatés ou encore la dissociation du CO_2 atmosphérique. Cependant, la principale source de protons pour un tel système est la présence ou non d'échanges avec l'air, qui contient du CO_2 atmosphérique en quantité illimitée. L'augmentation du pH de la solution favorise la vitesse de germination et de croissance cristalline. L'alcalinisation de la solution peut conduire à la formation de CaCO_3 tandis que l'acidification peut provoquer la dissolution du CaCO_3 solide. Selon l'analyse morphologique, le CaCO_3 précipite principalement sous la forme de vaterite dans une solution à $\text{pH}=6$, avec une proportion de plus de 90%, alors que la calcite devient majoritaire à $\text{pH}=7,27$ [23].

1.6.3. Influence de la nature du matériau

La précipitation de CaCO_3 est un processus complexe qui peut être influencé par les propriétés de la surface des matériaux (substrat métallique) sur lesquels le CaCO_3 se forme. Les propriétés de surface telles que la rugosité, la charge de surface, l'hydrophobicité et la chimie de surface peuvent toutes jouer un rôle dans la précipitation de CaCO_3 .

Ben Amor et coll [24], rapportent que pour les eaux faiblement concentrées en CaCO_3 , l'étape de germination est fortement conditionnée par la nature du matériau en contact avec l'eau. Ainsi, l'affinité des matériaux en acier inoxydable, en chrome, en PVC et en polyamide à l'entartrage augmente dans le même sens que le taux de sursaturation et le temps de germination t_g :

$$t_g(\text{Inox}) < t_g(\text{Chrome}) < t_g(\text{PVC}) < t_g(\text{Polyamide})$$

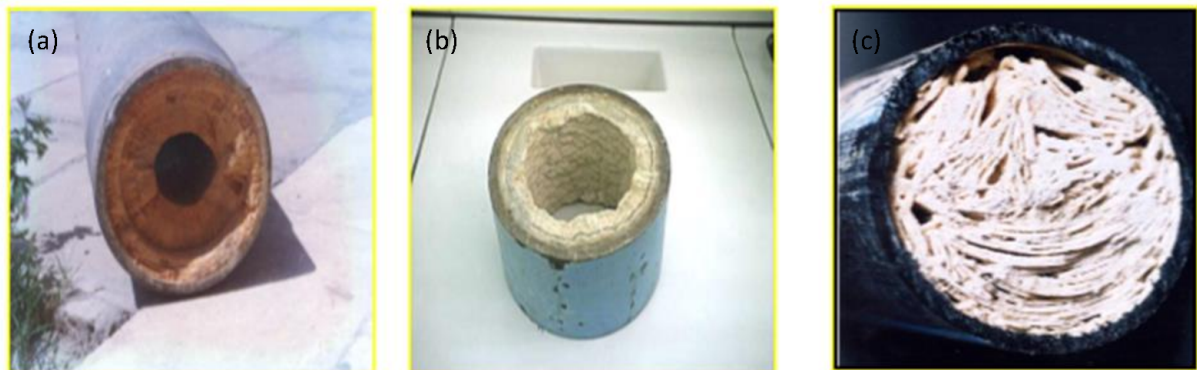


Figure 1.10. précipitation de CaCO_3 sur différents substrats: (a) conduite en béton, (b) conduite en acier ordinaire et (c) conduite en pvc.

1.7. Les conséquences de l'entartrage

Les effets des dépôts de tartre sur les installations sont bien connus, qu'ils proviennent de différentes sources. Ils peuvent causer des problèmes hydrauliques, thermiques, mécaniques et économiques.

- Hydrauliques : en réduisant la section de passage des tubes, ils entraînent une augmentation des pertes de charge et donc une consommation accrue d'énergie pour la circulation des fluides.
- Thermiques : avec un faible coefficient de transfert thermique comparé aux matériaux des échangeurs, le tartre diminue la qualité des échanges.
- Mécaniques : lorsque des quantités importantes de tartre s'accumulent dans les structures, leur résistance mécanique est mise en cause. La surchauffe peut provoquer des déformations, qui peuvent aboutir à la rupture des tubes de l'échangeur.
- Economique : La formation de tartre à l'intérieur des équipements industriels et domestiques peut avoir des conséquences économiques graves, notamment en raison des coûts élevés liés à la maintenance et au remplacement des installations. [10]

1.8. Technique de lutte contre l'entartrage

1.8.1. Le traitement amont

Étant donné que le tartre est principalement dû à la précipitation de calcium avec du carbonate, si l'un des deux composés est retiré du milieu, le tartre ne peut pas se former. C'est là tout l'objectif des traitements amont.[4]

Pour le traitement amont il y a plusieurs traitements [4] :

- Adoucissement.
- Décarbonatation sur résine.
- Décarbonatation à la chaux.
- Déminéralisation avec des résines échangeuses d'ions.
- Filtration.
- Autres techniques à membranes sélectives.
- Traitements non conventionnels.

1.8.2. Inhibiteurs de l'entartrage

L'utilisation d'inhibiteurs d'entartrage implique l'injection de substances chimiques, également connues sous le nom de tartrifuges ou inhibiteurs d'entartrage, dans l'eau à traiter à une concentration efficace. Ces substances sont capables d'agir à des niveaux très faibles et ont la capacité de s'adsorber et de modifier la morphologie des germes de carbonate de calcium, ce qui

ralentit la croissance cristalline. Cette étape d'adsorption empêche les cristaux de se rassembler à la surface des solides. [25]

Pour être efficace, un inhibiteur d'entartrage doit avoir plusieurs propriétés fondamentales, il doit être stable à la température de traitement, efficace à faible concentration, peu coûteux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser, et compatible avec les normes en vigueur en matière de non-toxicité et de protection de l'environnement.[7]

Les inhibiteurs peuvent être organiques ou minéraux, et leur action se traduit par une polarisation différente de l'électrode. Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs d'entartrage, mais généralement, ils sont classés en fonction de la formulation des produits (inhibiteurs organiques et inhibiteurs inorganiques). [7]

Les préoccupations environnementales conduisent à la recherche de nouveaux produits chimiques respectueux de l'environnement, actuellement nommés "inhibiteurs verts de tartre". Cependant, il est d'actualité de développer des substances antitartres innovantes à partir des matériaux d'origine biologique car ceux-ci intègrent des groupes fonctionnels multifonctionnels complexant d'origine organiques tels que les carboxyliques, les hydroxyles, les amines ou autres.

Les extraits de plantes ont été récemment utilisés comme nouveaux inhibiteurs antitartres verts. En effet, facilement extractibles et respectueux de l'environnement, elles représentent une source alternative intéressante de molécules organiques « naturelles ». [26]

1.9. Extraits de plantes comme inhibiteurs de tartre

Plusieurs les chercheurs ont étudié l'effet d'inhibition contre le tartre en utilisant différents extraits de plantes.

Horner et al [27], ont examiné l'effet antitartre de l'extrait de la plante *Herniaria glabra*. Les chercheurs ont évalué les propriétés de *H. glabra* en ce qui concerne la formation de CaCO_3 en utilisant des techniques de Chronoampérométrie et de précipitation contrôlée rapide. Pour cela, ils ont utilisé une solution de n-butanol pour séparer les composants de la solution aqueuse de *H. glabra*, obtenant ainsi une fraction polaire exempte de composés. Les chercheurs ont également étudié cette fraction à l'aide des mêmes techniques. Les résultats ont indiqué que la fraction n-butanol était plus efficace pour inhiber la précipitation de CaCO_3 que la solution brute de *H. glabra*.

Vasylijev et al [28], ont étudié l'utilisation des extraits d'eau/éthanol de pulpe de colza, de pulpe de betterave à sucre et de gâteau de radis fourrager ont été préparés et testés en tant qu'inhibiteurs de tartre pour l'acier doux dans l'eau du robinet. Les principaux constituants des extraits ont été identifiés par des méthodes de GC-MS. L'analyse de l'extrait de gâteau de radis a montré que les anthocyanes, les composés phénoliques et les polysaccharides étaient les principales classes parmi les composés présents. L'analyse GC-MS de l'extrait de pulpe de betterave à sucre a révélé la présence d'acides de sucre et de sophorose. Le test de tartre électrochimique a montré une efficacité différente des extraits testés en tant qu'inhibiteurs de tartre. L'extrait de pulpe de colza et l'extrait de gâteau de radis fourrager à une concentration de 10 mL/L se sont révélés être des inhibiteurs de tartre efficaces. Le courant cathodique reste élevé, ce qui signifie que la surface de l'électrode n'est pas bloquée par les cristaux de tartre et qu'aucun tartre n'a été détecté sur la surface de l'électrode après le test. L'extrait de pulpe de betterave à sucre augmente le temps de cristallisation, mais la quantité de tartre déposé s'est avérée être la même que dans l'eau du robinet. L'inhibition du tartre est principalement due à la formation d'un film adsorbé sur le noyau de tartre qui bloque la surface et empêche la croissance ultérieure des cristaux.

Mohammadi et Rahsepar [29], ont étudié l'effet antitartre de l'extrait de la plante *Bistorta Officinalis* en tant qu'inhibiteur écologique efficace contre la corrosion et la formation de tartre dans les systèmes de refroidissement d'eau. Des techniques d'analyse électrochimique, de polarisation DC, de mesure de perte de poids et de spectroscopie UV-Vis ont été utilisées pour étudier le mécanisme et les performances de cet inhibiteur. Les résultats ont montré que l'extrait de *Bistorta Officinalis* a une performance d'inhibition de tartre excellente à 99,5%, ce qui en fait un matériau idéal pour empêcher la formation de tartre dans l'eau de refroidissement. Par conséquent, l'utilisation de l'extrait de *Bistorta Officinalis* est recommandée pour un traitement efficace des systèmes de refroidissement d'eau.

Très récemment, Zhang et al[30], ont synthétisé un sel sulfoné de polysaccharide à partir d'un hétéropolysaccharide extrait de tiges de maïs abandonnées. Les auteurs ont évalué ses performances d'inhibition vis-à-vis du sulfate de calcium et du phosphate de calcium par des

tests statiques. L'efficacité d'inhibition correspondante de 95% a été déterminée par titration du Ca^{2+} a une concentration de 160 mg/L d'inhibiteur. Des études MEB et DRX ont indiqué que l'inhibiteur était responsable de la distorsion de la maille, rendant les cristaux facilement dispersés et en suspension. Malheureusement, aucune information n'est disponible sur l'encrassement par le carbonate de calcium, mais des propriétés similaires vis-à-vis de l'encrassement par CaCO_3 devraient être attendues.

Castillo et al [31], ont rapporté les résultats d'inhibition du dépôt de carbonate de calcium réalisés avec de l'Aloe vera dans des champs pétroliers vénézuéliens. L'inhibiteur de dépôt a été obtenu en dissolvant du gel d'Aloe vera dans de l'eau à des concentrations comprises entre 5 % et 50 % en poids/poids. Cette solution contient des polysaccharides [169] qui peuvent former des complexes avec les ions Ca^{2+} . Des tests sur le terrain ont été effectués sur des puits de pétrole vénézuéliens avec de l'eau contenant des ions bicarbonates (concentration totale en calcium de 535,4 mg/L). Des inspections hebdomadaires des coupons effectuées lors des tests sur le terrain avec les inhibiteurs (20 ou 30 jours de durée) ont conduit les auteurs à définir la concentration recommandée pour l'inhibiteur. La solution d'Aloe vera a été rapportée comme fournissant une très bonne inhibition du dépôt avec une concentration de 15,2 mg/L (test sur le terrain de Barinas). La pression et la température ont également été enregistrées tout au long du test sur le terrain et sont restées presque constantes pendant les tests. Cela indique l'absence de solides précipités dans le système en présence d'Aloe vera.

Les propriétés antitartre d'une solution aqueuse contenant *Hylocereus undatus* ont été étudiées par Lourteau et al [32]. Les méthodes de précipitation rapide contrôlée et de chronoampérométrie ont été utilisées pour étudier la formation de carbonate de calcium en solution et sur une surface métallique, respectivement. Les propriétés antitartre de l'acide citrique ont été étudiées dans les mêmes conditions pour comparaison. Les résultats ont montré que la solution d'*Hylocereus undatus* était plus efficace que l'acide citrique pour inhiber la formation de CaCO_3 en solution (concentrations optimales de 20 et 24 mg L^{-1} , respectivement) selon la méthode de précipitation rapide contrôlée. Selon la méthode de chronoampérométrie, une concentration de 160 mg L^{-1} d'acide citrique était nécessaire pour empêcher totalement la précipitation de CaCO_3 , tandis

qu'une concentration de 180 mg L^{-1} était nécessaire pour la solution d'*Hylocereus undatus*. L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X a révélé que la vatérite était favorisée en présence de la solution d'*Hylocereus undatus*, tandis qu'un mélange de calcite et de vatérite était obtenu avec l'acide citrique.

Abdel-Gaber et al [33], ont étudié les propriétés antitartre de l'extrait de coque et de feuilles de *Punica granatum* dans une saumure alcaline à 25°C en utilisant des mesures de conductivité, de spectroscopie d'impédance électrochimique et de chronoampérométrie en conjonction avec des examens en microscopie électronique à balayage, EDX et optique. Ce travail a montré que l'extrait de coque avait de meilleures propriétés antitartre que l'extrait de feuilles. Deux constituants majeurs de la coque, les polyphénols punicaline et punicalagine, pourraient être impliqués dans le processus d'inhibition. L'examen microscopique du film formé à la surface de l'électrode en acier a indiqué que ce processus pourrait se produire par modification de surface. Selon les mesures de Chronoampérométrie, la densité de courant a augmenté de 87 % lorsque la concentration de l'extrait de *Punica granatum* extrait de la coque est passée de 10 à 100 mg/L. Cela indique que l'extrait est un antitartre efficace. Il convient de noter que l'extrait aqueux à une concentration de 50 mg/L était toujours efficace en tant qu'inhibiteur de tartre après 28 jours de stockage à 5°C .

Abdel-Gaber et al [34], ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait séchée et moulue de figuier en tant qu'agent antitartre vert. La précipitation de CaCO_3 à partir d'une solution de saumure alcaline simulant l'eau de mer naturelle a été étudiée par Chronoampérométrie à 40°C sur une électrode en acier. Des mesures d'impédance électrochimique (EIS) ont également été utilisées pour observer la nucléation, la croissance et la couverture totale de la surface de l'électrode. Selon les données d'impédance, la concentration nécessaire de la solution inhibitrice pour obtenir une efficacité d'inhibition de 85 % était de 75 mg/L. De plus, un examen microscopique optique a indiqué que même à faible concentration (5 mg/L), l'extrait de feuilles de figuier pouvait empêcher la couverture totale de la surface de l'électrode en acier. Les auteurs ont suggéré que l'extrait de feuilles de figuier pouvait complexer les cations présents dans la solution de saumure, ou disperser les solides en suspension par adsorption.

1.10. Matière végétale à étudier

1.10.1. Spergularia Rubra

Plante annuelle (naît, se développe, se reproduit et meurt dans une même période de végétation) ou bisannuelle (ne fleurit et fructifie que la 2^e année, puis meurt), rarement pérennante, pubescente (Garni de poils fins, mous, courts et peu serrés) glanduleuse (Muni de glandes.) dans le haut [39]

- ❖ **Nom Latin** *Arenaria rubra* L., *Lepigonum rubrum* Wahlberg, *Spergularubra*, (L.) D.Dietr. *Spergulariacampestris* (L.) Ascherson, *Spergularialongipes* Dietrich
- ❖ **Noms communs** spergulaire rouge, sabline rouge, casse-pierre, *Spergulariarubra*. كسار الحجر



Figure 1.11. la plante de *Spergularia Rubra*

a) Classification botanique de *spergularia rubra*

Tableau 1 1. Classification botanique de la plante *Spergularia Rubra*

Règne	Plantae
Division	Magnoliophyta
Ordre	Caryophyllales

Superordre	Caryophyllanae
Famille	Caryophyllacées
Genre	Spergularia
Espèce	SpergulariaRubraL ouArenariaRubraL
Classe	Rosopsida
Subclasse	Caryophyllidae
Sexe	Spermularia[29].

b) La description botanique

Les tiges de cette plante sont couchées, rameuses, articulées, un peu velues dans leur partie supérieure, et longues de trois à six pouces chaque articulation est remarquable par un stipule vaginale, membraneuse sèche, transparente, et plus ou moins déchirée en ses bords.

Les feuilles sont linéaires, un peu charnues, opposée, paraissant souvent fasciculées à cause des nouvelles pousses, et presque aussi longues que les entre nœuds. Les fleurs sont rouges ou d'un pourpre bleuâtre. Les pétales sont à peine plus grands que le calice, et les pédoncules défleuris sont très ouverts, [37]

c) Habitat

On trouve cette plante dans des milieux riches en sable ou éléments fins. Les sablines sont en général associées aux milieux ouverts ou de fortes contraintes environnementales limitent la couverture végétale, tels que les pierriers, les zones d'érosion et les falaises. [38]

Origine : Europe, Algérie, Amérique du Nord [35]

Floraison : de mai à aout [39]

d) Usage médicinale

Spergularia Rubra est une plante médicinale, également connu sous le nom Arenaria Rubra, largement utilisée pour des problèmes urinaires et l'hypertension artérielle en raison de son action diurétique et peuvent être achetés dans certains magasins d'aliments naturels et les pharmacies. L'arénaria utilisée pour aider à traiter l'enflure, la lithiase urinaire, les rhumatismes, la colique rénale, l'hypertension artérielle et les infections génito-urinaires, comme la cystite, urétrite et pyélonéphrite Les propriétés d'arénaria comprennent son action diurétique et reminéralisante en raison de sa teneur élevée en calcium, sodium et potassium [35].

Partie utilisées Toute la partie aérienne.[45]

e) Composition chimique

De façon générale la plante Spergularia Rubra est composée essentiellement des composants suivants

- Flavonoïdes
- Tanins
- Quinones libres
- Les saponines
- Les coumarines
- Terpenoïdes
- Sels alcalins, carbonates de sodium et de potassium ont une action brisée et fondue des calculs rénaux
- Composés réducteurs [36]

1.10.2. Paronychia Argentea

Paronychia Argentea est une plante vivace appartenant à la famille des Caryophyllaceae, présente dans les habitats de la région méditerranéenne. Elle se reconnaît à ses grandes bractées argentées cachant le centre des fleurs. La revue de littérature a révélé les grandes propriétés

médicinales de *P. argentéa*. Son extrait présente des activités antioxydants, antimicrobiennes et néphroprotectrices [40]

- ❖ **Nom latin** *Paronychia Argentea* Lam
- ❖ **Nom commun** Paronyque argentée, Thé des arabes, Algerian Tea, Silvery *Paronychia*. بساط الملوك [42]



Figure1.12. la plante *Paronychia Argentea*

a) Classification botanique de la *Paronychia Argentea*

Tableau 1 2. Classification botanique de la *paroychia Argentea*

Règne	Plantae
Division	Magnoliophyta
Ordre	Caryophyllales
Famille	Caryophyllaceae
Genre	<i>Paronychia</i>
Espèce	<i>paronychia argentea</i>

Classe	Eudicotyledons
Sexe	Hermaphrodite [43,42]

b) Description botanique

Paronychia Argentea (PAE) est une plante herbacée rampante vivace de 30 à 50 cm de long pousse en tapis, articulée, allongée, pubescente par des poils courts à feuillage persistant jusqu'à 2 mm de large et 5 mm de long, ne sont pas poilues, linéaires lancéolées et parfois ovales avec des pointes aiguës. Capitules latéraux et terminaux. Les lobes du calice sont de forme oblongue avec des marges membraneuses à capuchon et se terminant par une arête aiguës à la pointe. Les fleurs sont blanches-argentées et denses, mélangées avec les feuilles, en têtes latérales et terminales.[43]

c) Habitat

L'habitat de la plante comprend toute la zone autour de la mer Méditerranée. Cette plante se rencontre dans les pelouses sèches, les rocailles, les sols graveleux et les sables littoraux et préfère une exposition ensoleillée. [45]

Origine Paronychia Argentea provient de la péninsule Ibérique, la France, la péninsule d'Appenin, la péninsule Balkanique, la Turquie, le Levant, l'Asie du Sud-Ouest et l'Afrique du Nord. [41]

Floraison janvier – avril

d) Usage médicinal

Les usages médicaux des parties aériennes sont indiqués dans la littérature populaire algérienne. Elle est utilisée comme médicament diurétique et pour le traitement des maladies rénales, les maladies abdominales, les maladies cardiovasculaires, les maladies de la vessie et de la prostate et surtout comme anti-urolithiase, hypoglycémie (le traitement du diabète). Elle a également été utilisée comme purificateur du sang et dans de nombreuses autres maladies humaines. Au Portugal, P. Argentea est utilisé comme analgésique, dans l'ulcère de l'estomac, l'anorexie et les flatulences. [41]

Partie utilisées Toute la partie aérienne.[45]

e) Toxicité

Les chercheurs Bouanani et al, ont réalisé des analyses toxicologiques sur *P. argentea* en utilisant des modèles de rats. L'administration orale d'extraits de (PAE) n'a pas entraîné de changements significatifs dans la plupart des paramètres biochimiques et hématologiques chez les animaux traités. De plus, aucun symptôme toxique ni décès n'a été observé chez tous les animaux pendant les 14 jours de l'expérience. [41, 43]

f) Composition chimique

De façon générale la plante *Paronychia argentea* est composée essentiellement des composants suivants

- les flavonoïdes
- les composés phénoliques
- les terpénoïdes
- les tanins[44]
- quercétine
- glycosides
- lutéoline[45]
- Huiles volatiles
- Composés réducteurs

Chapitre 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1. Méthode d'étude des inhibiteurs de tartre

L'objectif de ce chapitre est de présenter les méthodes expérimentales et analytiques utilisées dans cette étude. De plus, une description des matériaux, de l'électrolyte et des dispositifs expérimentaux est fournie pour assurer une bonne reproductibilité des résultats.

2.1.1. Les méthodes électrochimiques

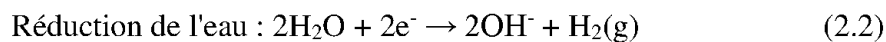
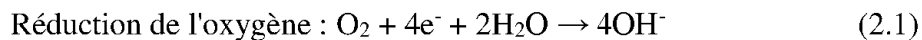
Afin de prévenir l'accumulation de tartre, divers procédés électrochimiques sont utilisés pour déterminer l'efficacité d'un traitement anti-tartre. Ces méthodes fournissent des informations intéressantes sur le mécanisme d'action des inhibiteurs d'anti-tartre en termes d'inhibition.

Les méthodes électrochimiques mettent en évidence l'influence de la cinétique de la réduction de l'oxygène sur la formation du dépôt de carbonate de calcium qui est mesurée par l'intensité du courant d'électrolyse (chronoampérométrie) ou par l'impédance de l'interface électrode-dépôt de carbonate de calcium-électrolyte [42].

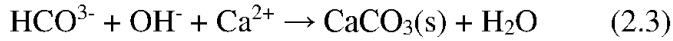
La formation contrôlée du tartre (CaCO_3) sur la surface métallique est d'abord assurée par la Chronoampérométrie.

a) La Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie est une méthode largement utilisée pour analyser l'entartrage accéléré par voie électrochimique, où un potentiel est appliqué à l'électrode de travail, différant considérablement de son potentiel initial. Cela vise à induire une réaction complète à l'électrode. Le courant résultant de cette réaction est ensuite mesuré et enregistré en fonction du temps. Cela permet de surveiller de manière rapide et simple le blocage progressif des sites actifs à la surface de l'électrode par les cristaux isolants de carbonate de calcium. Cette technique consiste à mesurer l'intensité du courant en fonction du temps. [49] Pour cela, une électrode résistante à l'attaque est soumise à un potentiel où l'oxygène dissous et l'eau sont réduits selon les réactions suivantes :



L'augmentation du pH à la surface de l'électrode provoque la précipitation forcée du carbonate de calcium par réaction entre les ions bicarbonate, les ions hydroxyde et les ions calcium :



Le dépôt formé, qui est électriquement isolant, induit une surtension pour la réduction de l'oxygène dissous, entraînant ainsi une diminution du courant électrolytique au fil du temps. Plus l'eau est incrustante, plus les cristaux de carbonate de calcium adhèrent à l'électrode, formant un dépôt compact recommandant de ne pas appliquer un potentiel trop négatif à l'électrode, car cela pourrait conduire à la réduction de l'eau (Equation 2.2)

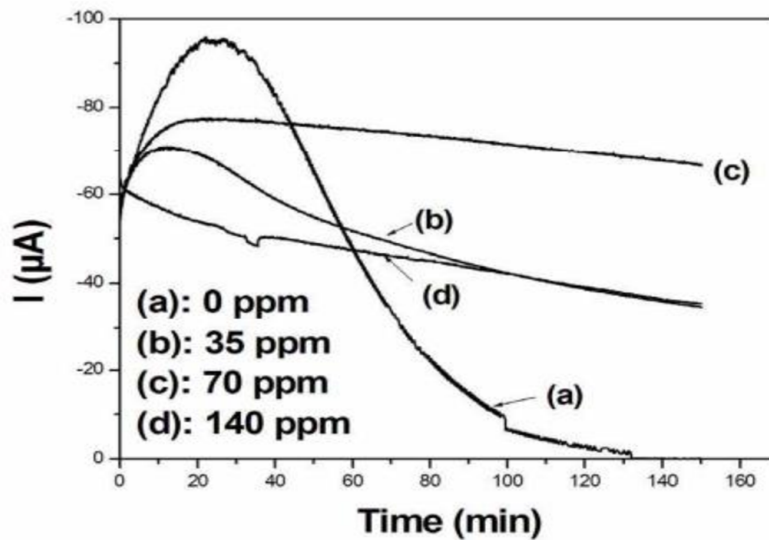


Figure 2.1. présentation schématique d'une courbe chronoampérométrique avec différentes concentrations d'inhibiteur

2.1.2. Techniques de caractérisation et d'analyse de surface

a) Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV/Vis est une méthode pratique, largement utilisée pour la caractérisation des substances chimiques. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement par des molécules dans la gamme de longueurs d'onde de 190 nm à 800 nm. Grâce à la loi de Beer-Lambert, cette

technique permet une analyse à la fois qualitative et quantitative. Lorsqu'une molécule absorbe une certaine quantité d'énergie d'un rayonnement électromagnétique, cette absorption s'accompagne d'une transition électronique de l'état fondamental vers un état d'énergie plus élevée. Le spectre électronique représente la relation entre l'intensité de la lumière absorbée dans l'échantillon analysé et la longueur d'onde correspondante. Elle est généralement exprimée en absorbance en fonction de la longueur d'onde. [53]

b) spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est l'une des méthodes spectroscopiques les plus utilisées pour la caractérisation des molécules organiques. La région du spectre IR qui intéresse le plus les chimistes se situe entre 4000 et 400 cm^{-1} . L'absorption infrarouge fait référence aux fluctuations d'énergie causées par les vibrations moléculaires. Les deux types de vibration moléculaires les plus importants sont l'élongation et la déformation. Le rayonnement avec un nombre d'onde inférieur à 100 cm^{-1} est absorbé et converti en énergie de rotation des molécules dans une molécule organique. Cette absorption est quantifiée pour obtenir un spectre moléculaire rotationnel constitué de raies discrètes. Dans le spectre IR, la position d'une bande est identifiée sur la base de son nombre d'onde, et l'intensité des bandes peut être exprimée en transmittance (T) ou en absorbance (A).[54]

c) Microscope optique

Le microscope optique utilise la lumière pour grossir les objets que l'on souhaite observer. Grâce à ses lentilles, ce microscope permet un grossissement de l'image pour observer les petits détails, ce qui est essentiel pour déterminer la microstructure du matériau. Afin de visualiser la microstructure, les échantillons ont été soumis à un traitement de surface comprenant un polissage mécanique à l'aide du papier d'émeri de différentes tailles, allant de 60 à 1200. Par la suite, des images microscopiques des surfaces des substrats ont été prises après électrodéposition en l'absence et en présence des extraits de plantes. [55]

d) Diffraction des rayons X

Méthode d'analyse physico-chimique de la matière, mise en œuvre sur des échantillons cristallins (mono- ou polycristallins), permettant de déterminer la nature du matériau, sa phase cristalline, de doser les différentes phases en présence dans l'échantillon.

Cette technique permet également l'orientation cristallographique d'un cristal, ainsi que l'étude de sa microstructure.

Principe DRX

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayon X de longueur d'onde donnée et les atomes ou groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un réseau cristallin. Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg. (Figure 2.2) [52]

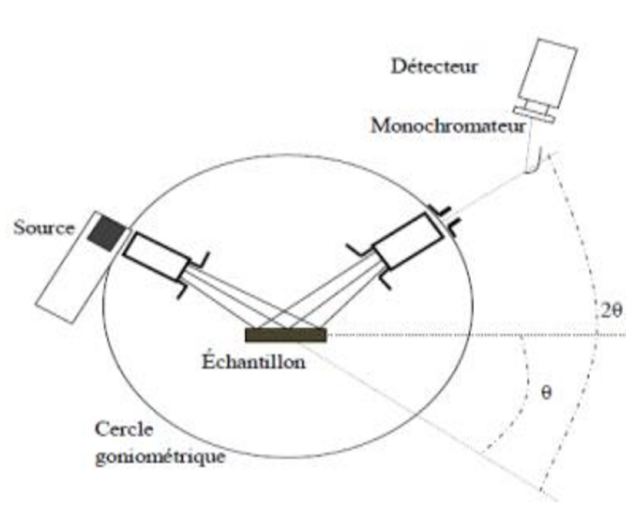


Figure 2 2.principe d'un montage de bragg brentan

2.2. Procédure expérimental

2.2.1. Les Matériaux

Les matériaux utilisés sont l'acier au Carbone X70 et le cuivre (99.98% Cu), ces matériaux sont très utilisés dans les circuits de refroidissement. La composition chimique est obtenue par la spectrométrie à étincelle (FOUNDRY-MASTER Pro/OXFORD INSTRUMENTS 17.07.0187) les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2 1.Composition chimique en pourcentage massique de l'acier au carbone X70

Eléments	C	Si	Mn	P	Nb	Cr	Ni	Al	Cu	Fe
% massique	0,074	0,030	1,69	0,014	0,043	0,028	0,018	0,02	0,016	98,067

2.2.2. Préparation des échantillons

a) Le nettoyage des électrodes

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, un prétraitement de la surface de l'électrode est effectué avant chaque essai, qui consiste en un polissage à l'aide du papier au carbure de silicium SiC de granulométrie décroissante allant de 200 jusqu'à 1200 mesh en utilisant une polisseuse sous jet d'eau, suivi d'un dégraissage à l'acétone, un rinçage abondant à l'eau distillée et enfin un séchage. L'ensemble est isolé à l'aide d'un vernis, de manière à ne laisser exposer à l'électrolyte que la section droite de l'échantillon, de **1 cm²** pour les mesures électrochimiques.



Figure 2 3.les étapes de la préparation des échantillons

2.2.3. Solution de tartre

Pour la réalisation de nos expériences, nous avons préparé une solution de tartre en dissolvant CaCO_3 dans de l'eau distillée, la concentration de CaCO_3 était de 120 mg.L^{-1} .

2.2.4. Matériel végétal

Les plantes utilisées et testées dans le processus d'inhibition du tartre sont la *Spergularia Rubra* et la *Paronychia Argentea*. Ces plantes ont été authentifiées au laboratoire de pharmacie par le botaniste docteur **METTAI** professeur à l'université Saad Dahlab de Blida.



Figure 2.4. *Spergularia rubra* séché



Figure 2.5. *Paronychia Argentea* séché

Après avoir étalé la plante désirée, (*Spergularia Rubra*, *Paronychia argentea*) sur une table à l'ombre et à l'abri de l'humidité, il est possible de procéder à son nettoyage, à l'aide des mains ou d'une brosse douce. En frottant doucement les parties de la plante, la saleté et les débris qui pourraient s'y être accumulés seront éliminés. Il faut veiller à ne pas trop appuyer pour ne pas abîmer les feuilles ou les tiges fragiles de la plante. Ce processus de nettoyage aidera à garder la plante propre et à éliminer toutes les impuretés qui pourraient affecter sa santé ou son apparence.

Après avoir laissé les plantes sécher, elles sont ensuite broyées à l'aide d'un broyeur électrique. La matière végétale obtenue est ensuite passée au tamis pour obtenir une poudre finement granulée de taille micrométrique.

a) Préparation des inhibiteurs

Les feuilles et les fleurs séchées des deux plantes broyées, ont été infusés 4 g dans 100 ml d'eau distillée bouillante pendant 15 minutes. Après cette infusion, les extraits aqueux ont été récupérés en filtrant le mélange à l'aide d'un papier filtre. Les extraits obtenus présentent une couleur grisâtre et ils sont considérés comme des extraits bruts.

b) Caractérisation d'inhibiteurs

➤ Criblage phytochimique

Le criblage a été réalisé sur l'extrait aqueux des feuilles de (*Spergularia Rubra* et *Paronychia Argentea*), en utilisant des tests de caractérisation phytochimique basés sur des réactions de coloration qui sont décrits dans les travaux des chercheurs antérieurs [46] [47]

Ces tests visent à mettre en évidence la présence des groupes chimiques (les polyphénols, les tanins, les alcaloïdes, les flavonoïdes, les coumarines, les quinones, les terpenoïdes ...)

Réactifs et solvants[48]

Les réactifs utilisés pour le criblage phytochimique sont:

- Acide chlorhydrique (HCl)
- Magnésium (Mg)
- Chlorure de fer ($FeCl_3$)
- Chloroforme ($CHCl_3$)
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Acide sulfurique (H_2SO_4)
- Chlorure mercurique ($HgCl_2$)
- L'iodure de potassium (KI)
- Le diiode (I_2)
- L'eau distillé et le Méthanol comme solvants pour la préparation des extraits

Préparation de l'extrait aqueux des deux plantes

Une quantité de 5 mg de la poudre de chaque plante est macérée dans 50 ml d'eau distillée avec agitation pendant 15 minutes à une température de 100°C, l'extrait aqueux est récupéré en filtrant le mélange à l'aide d'un papier filtre. Cela permet d'obtenir des extraits caractérisés par deux couleurs différents pour chaque plante, qui sont considérés comme l'extrait brut.



Figure 26. préparation de l'extrait aqueux des plantes .

Préparation de l'extrait méthanoïque

L'extraction par ultrasons a été privilégiée en raison de l'utilisation du méthanol comme solvant. Les parties supérieures séchées et broyées de la *Spergularia Rubra* (1g) et de la *Paronychia Argentea* (0.5g) ont été pesées, puis immergées dans une solution de méthanol et maintenues pendant 40 minutes à une température de 30°C afin d'éviter des températures élevées (60-65°C) susceptibles de provoquer l'ébullition du méthanol. Ensuite, les solutions ont été filtrées en utilisant un papier filtre.



Figure 2 7.extraction par ultrason

❖ Les flavonoïdes

En mélangeant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré (HCl) et 0,03g de magnésium (Mg) avec 2 ml de l'extrait, nous avons observé l'apparition d'une couleur rouge brique, ce qui suggère la présence de flavonoïdes.

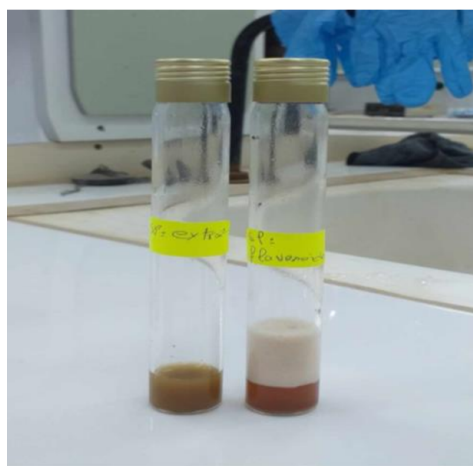


Figure 2 8.les flavonoïde de (SRE)

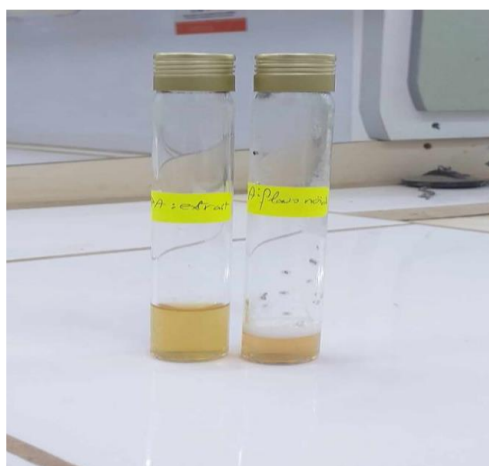


Figure 2 9.les flavonoïde de (PAE)

❖ Saponines

En mélangeant 5 ml de l'extrait avec 10 ml d'eau distillée, en agitant vigoureusement horizontalement pendant 15 secondes, puis laissé reposer pendant 15 minutes. Nous avons

observé que la mousse persistait à au moins 5 cm pendant 15 minutes, ce qui suggère la présence de saponines.

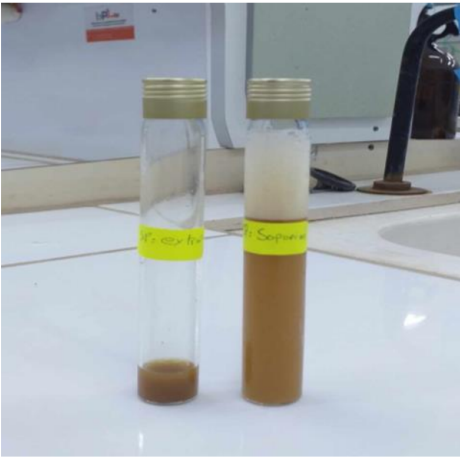


Figure 2 10.Les saponines de (SRE)

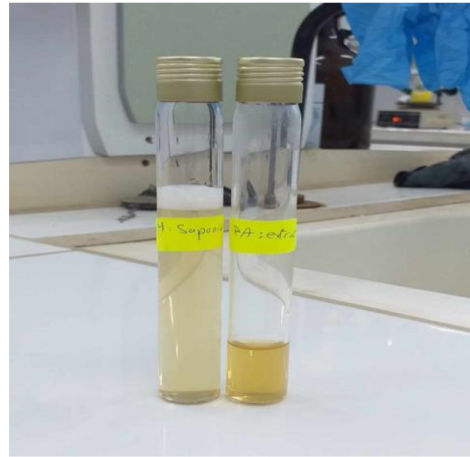


Figure 2 11.Les saponines de (PAE)

❖ Tannins

En mélangeant 3 gouttes de solution de chlorure de fer ($FeCl_3$) à 1% avec 2 ml de l'extrait, nous avons observé l'apparition d'une couleur verte foncée, ce qui suggère la présence de tanins.

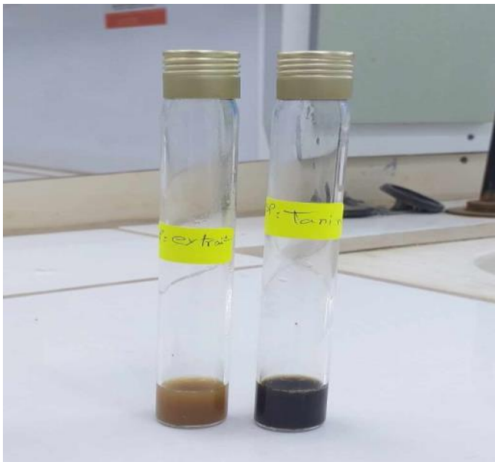


Figure 2 12.Les tannins de (SRE)

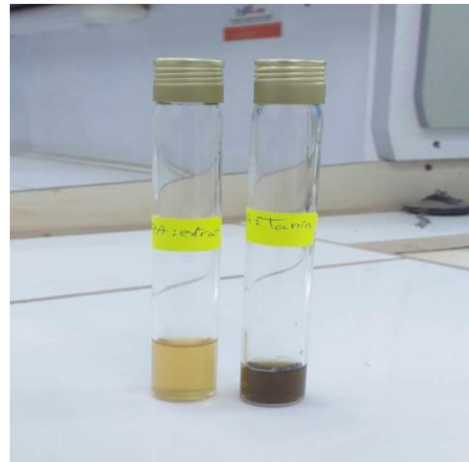


Figure 2 13.Les tannins (PAE)

❖ terpénoïdes

En mélangeant 4 ml de l'extrait avec 2 ml de chloroforme et 3 ml d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄), nous avons observé la formation de deux phases distinctes et une couleur marron foncée à l'interface. Cela suggère la présence de terpénoïdes.

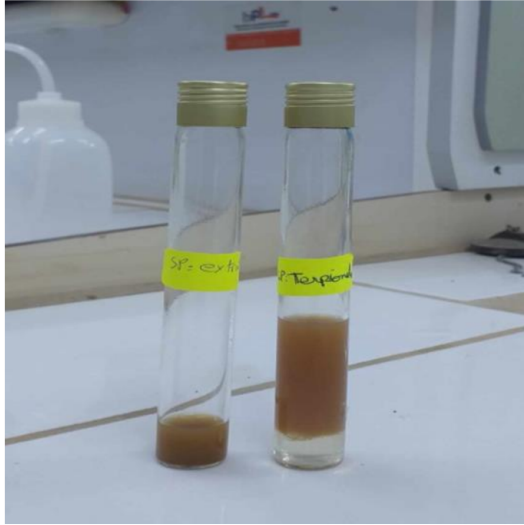


Figure 2.14. Les terpénoïdes de (SRE)

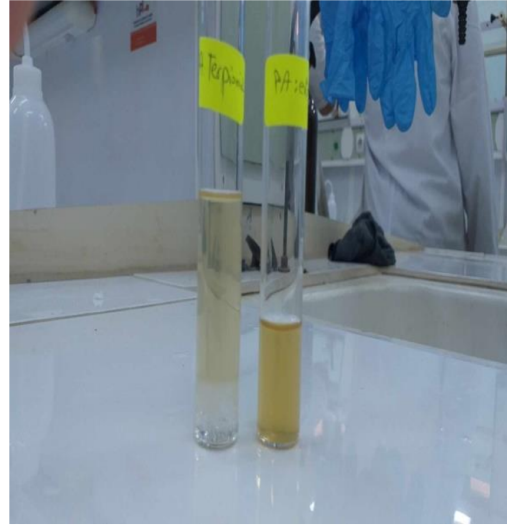


Figure 2 15. Les terpénoïdes de (PAE)

❖ Quinones

En mélangeant 5 gouttes de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1% avec 1ml de l'extrait, nous avons observé l'apparition d'une couleur jaune foncé, ce qui suggère la présence de quinones

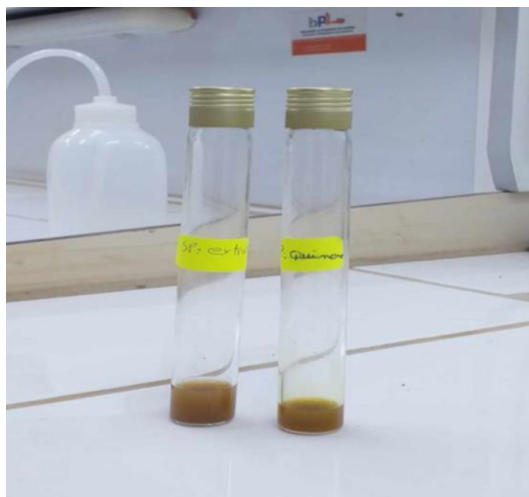


Figure 2.16. Les quinone de (SRE)

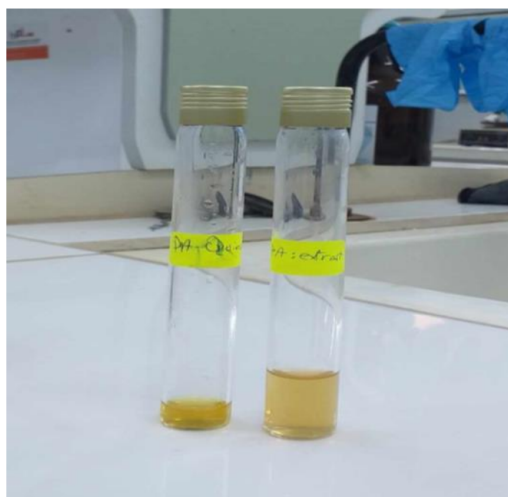


Figure 2.17. Les quinone de (PAE)

❖ Les alcaloïdes.

Nous avons placé 1 ml de l'extrait dans deux tubes à essai. Ensuite, nous avons acidifié chaque tube en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl). Dans le premier tube, nous avons ajouté quelques gouttes de réactif de Mayer, tandis que dans le deuxième tube, nous avons ajouté quelques gouttes de réactif de Wagner. Après observation, nous avons constaté que le premier tube présentait une couleur blanc jaunâtre, tandis que le deuxième tube affichait une couleur brun rouge. Ces résultats indiquent, conformément au protocole, l'absence d'alcaloïdes.

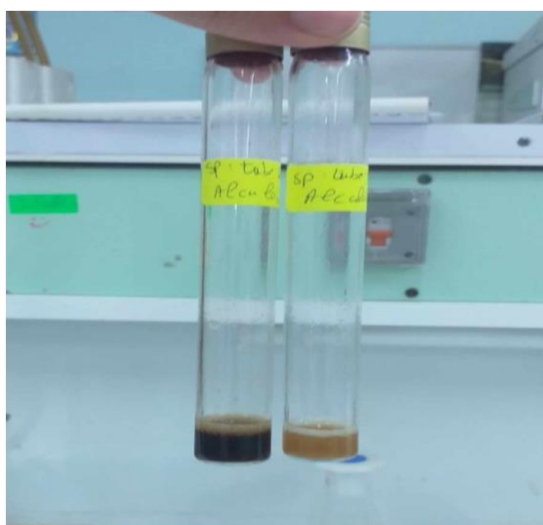


Figure 2.18. L'alcaloïde de (SRE)

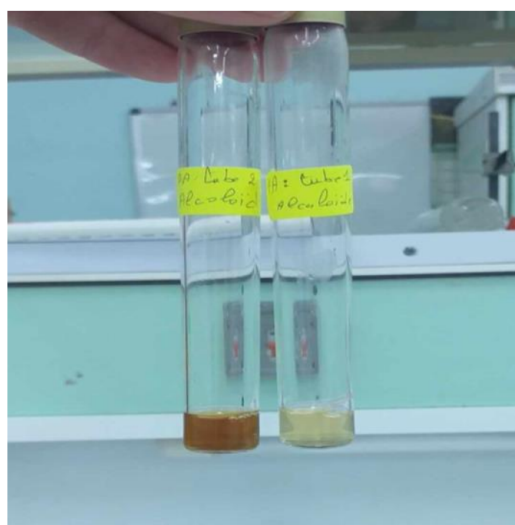


Figure 2.19. L'alcaloïde de (PAE)

❖ Les polyphénols

En mélangeant 0,2 ml d'extrait méthanoïque avec 0,8 ml de solution de carbonates de sodium (Na_2CO_3) à 7,5% et en agitant, nous avons ensuite ajouté 1 ml de solution de folin-ciocalteu à l'ensemble. Après une incubation de 20 minutes à l'obscurité, l'apparition d'une couleur bleue confirme la présence de polyphénols.

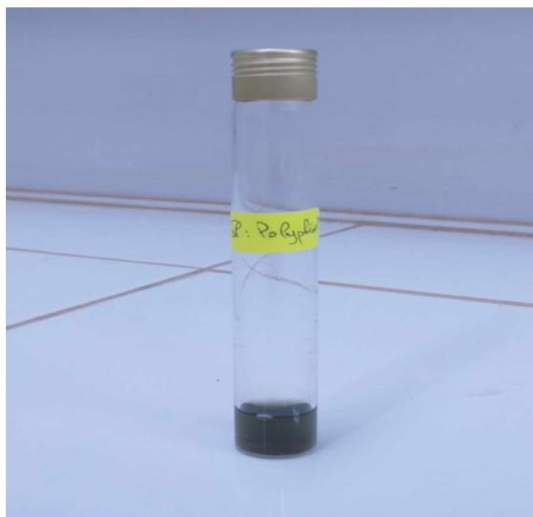


Figure 2.20. Les polyphénols de (SRE)

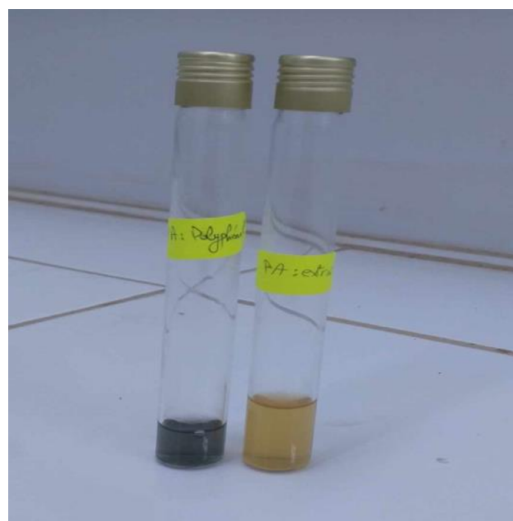


Figure 2.21. les Polyphénols de (PAE)

Ces tests ont été validés aux laboratoires de génie chimique du département de génie des procédés sous la supervision du professeur **BOUTOUMI** de l'université Saad Dahlab de Blida

➤ b) Caractérisation spectroscopique de l'extrait

Les spectres UV-Vis des extraits dans les solutions aqueuses ont été obtenus avec le spectrophotomètre UV-1800 Shimadzu.

Leurs spectres infrarouges ont été enregistrés avec Shimadzu type FTIR 8900, mesurés dans la gamme de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.



Figure 2 22. Spectroscopie UV et IR

2.2.5. Etude électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule thermostatée à trois électrodes fabriquée en verre pyrex, de forme cylindrique, elle est surmontée d'un couvercle percé de cinq orifices permettant le passage des électrodes, en position fixe et reproductible. En utilisant un Potentiostat/Galvanostat PGSTAT 302N (Metrohm Autolab), contrôlé par le logiciel NOVA 2.0 qui a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des résultats.

L'échantillon d'acier X70 et du cuivre ont été utilisés comme des électrodes de travail (WE), une feuille de platine comme contre-électrode (CE) et une électrode au calomel saturé (SCE) comme électrode de référence. Les tests ont été menés à différentes concentrations d'inhibiteurs et à différentes températures et chaque mesure a été réalisée en triple dans les mêmes conditions pour assurer une reproductibilité satisfaisante.

Avant chaque mesure électrochimique, on assure que l'électrode de travail est propre sans contamination ni dépôts antérieurs, on effectue un essai à blanc pour évaluer le courant de fond et soustraire ses contributions lors des mesures ultérieures, permettant ainsi d'obtenir un signal spécifique à l'entartrage, en tenant compte des conditions expérimentales, telles que le potentiel initial (-1V) par rapport à SCE dans de l'électrolyte et la durée de la mesure est optimisée à 900s.

Après on réalise une série d'essais à différentes concentrations d'inhibiteur pour évaluer son efficacité et déterminer la plage dans laquelle l'inhibiteur présente une activité optimale (concentration optimale).

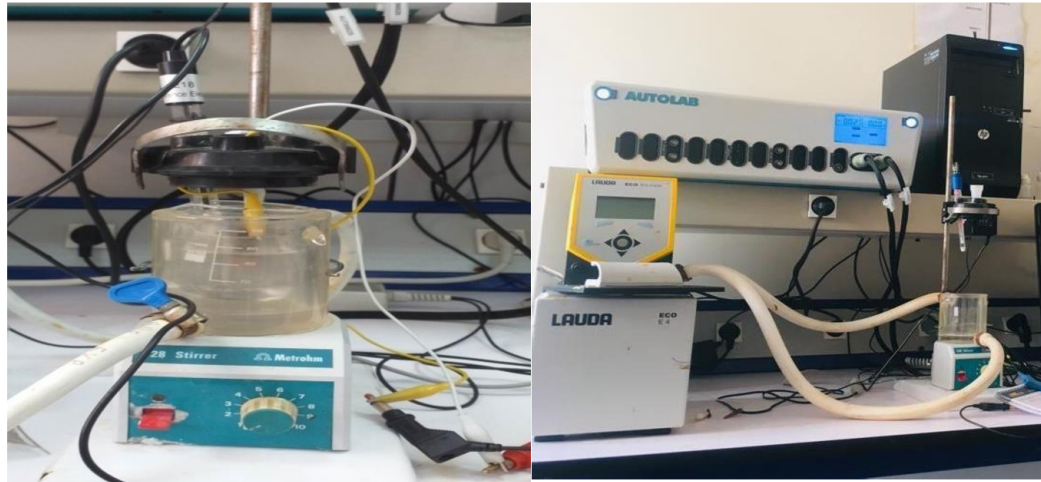


Figure 2 23. Dispositif électrochimique

2.2.6. Caractérisation des extraits et analyse de surface

Après les mesures électrochimique avec et sans concentrations optimales des extraits,(les substrats ont été retirés et séchés à l'air abondamment), une analyse de surface de l'électrode a été réalisée. Cette analyse permet d'examiner les caractéristiques et les modifications de la surface de l'électrode, telles que la présence de dépôts, L'observation de la morphologie de la surface a été réalisée à l'aide d'une microscopie optique (type Nikon Eclipse LV100ND), la diffraction des rayons X ((X'pert Pro MRD de PANalytical)).

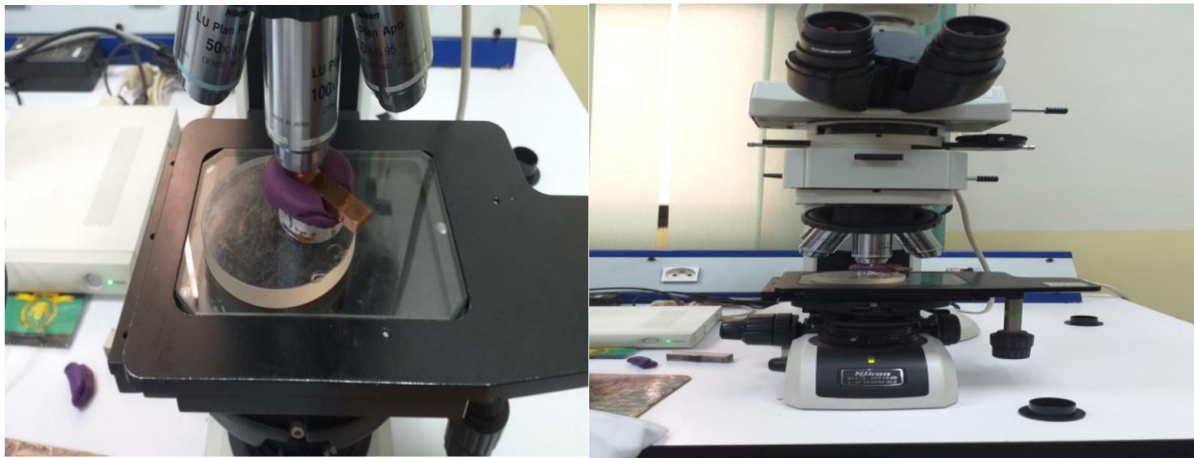


Figure 2.24. Microscope optique et DRX

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1. Caractérisation de l'extrait de *Spergularia Rubra* et *Paronychia Argentea*

3.1.1. Criblage phytochimique

Le criblage phytochimique basé sur des réactions de précipitation ou de coloration permet de détecter les classes de composés présents dans les différents organes de la plante (Tableau3.1). Les tests phytochimiques sont réalisés sur les extraits aqueux des plantes à l'aide des réactifs chimiques spécifiques pour chaque famille.

Tableau 3 1.Résultats du criblage phytochimique de l'extrait de la *spergularia rubra*

Groupes chimiques	<i>Spergularia Rubra</i>	<i>Paronychia Argentea</i>
Flavonoïdes	+++	++
Saponines	++	++
Tannins	+++	++
terpénoïdes	+++	+
Quinones	++	++
Les alcaloïdes Mayer	-	-
Les alcaloïdes Wagner	-	-
Les polyphénols	+++	+++

D'après le Tableau3.1,on note la présence de certains métabolites secondaires dans les extraits aqueux des deux plantes. Le screening phytochimique montre que SRE et PAE contiennent des composés phénoliques, des flavonoïdes, des tanins et des saponines avec une faible quantité. Les résultats obtenus (tableau3.1), indique aussi l'absence d'alcaloïdes dans les espèces étudiées .Nos résultats sont confirmés par plusieurs travaux antérieurs.

3.1.2. Analyse spectroscopique des extraits

Les spectres d'adsorption UV et IR des extraits secs de *Spergularia Rubra* (SRE) et *Paronychia argentea* (PAE) sont illustrés sur les figures 3.1 et 3.2, respectivement.

L'analyse des spectres UV montre que le SRE et le PAE présente des bandes d'adsorption à 263, 325 nm (SRE) et 266, 330 nm (PAE), attribuées respectivement aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. En se référant à la littérature, ces transitions sont caractéristiques aux spectres des molécules insaturées sans et avec un "paire libre", tels que des molécules avec des cycles aromatiques et celles contenant des hétéroatomes porteurs de doublets électroniques libres (n) appartenant à un système insaturé [B].

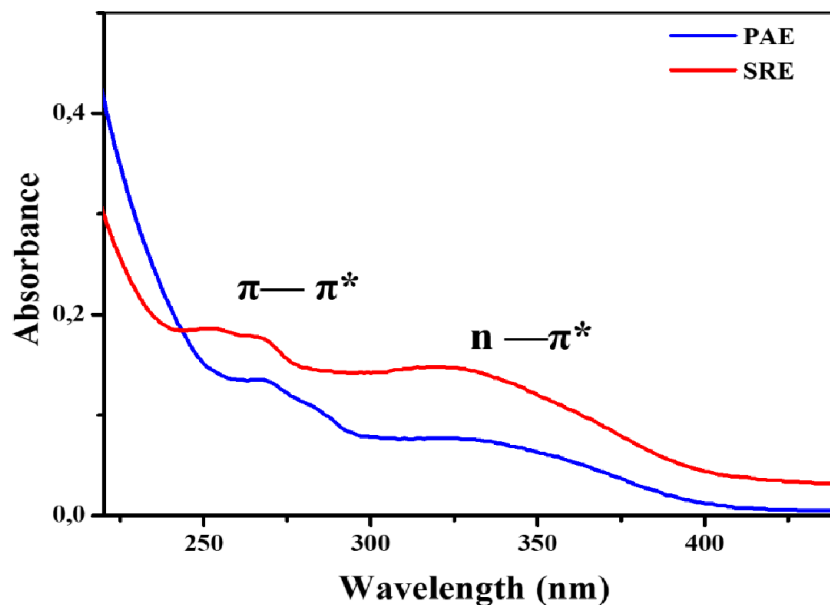


Figure 3 1. Spectres d'absorption UV des extraits de SRE et PAE

Les spectres FTIR de SRE et PAE ont montré des pics trouvés autour de 3386 cm^{-1} pour SRE et 3384 cm^{-1} pour PAE spécifiques pour la vibration O-H liée par des ponts hydrogène caractéristiques des fonctions alcool, phénols et acides carboxyliques. Tous les pics situés entre 2923 et 2851 cm^{-1} pour SRE, 2918 et 2843 cm^{-1} pour PAE sont attribués au caractère organique des molécules et par conséquent aux vibrations méthyle $-\text{CH}_3$ et méthylène $-\text{CH}_2$. Des pics fins et importants situés respectivement à 2361 et 2344 cm^{-1} pour SRE, 2361 et 2340 cm^{-1} pour PAE, ont permis d'identifier la vibration d'une forme de chélation des groupements hydroxyles voisins. Enfin, juste avant l'empreinte digitale de l'extrait dans la région entre 1600 et 400 cm^{-1} , trois pics importants ; 1733 , 1635 cm^{-1} pour SRE et 1729 , 1655 et 1633 cm^{-1} pour PAE caractérisent respectivement les fonctions carbonyles $-\text{C}=\text{O}$ des acides et des flavonoïdes, des cétones ainsi que la vibration des liaisons $-\text{C}=\text{C}$ du cycle aromatique [B].

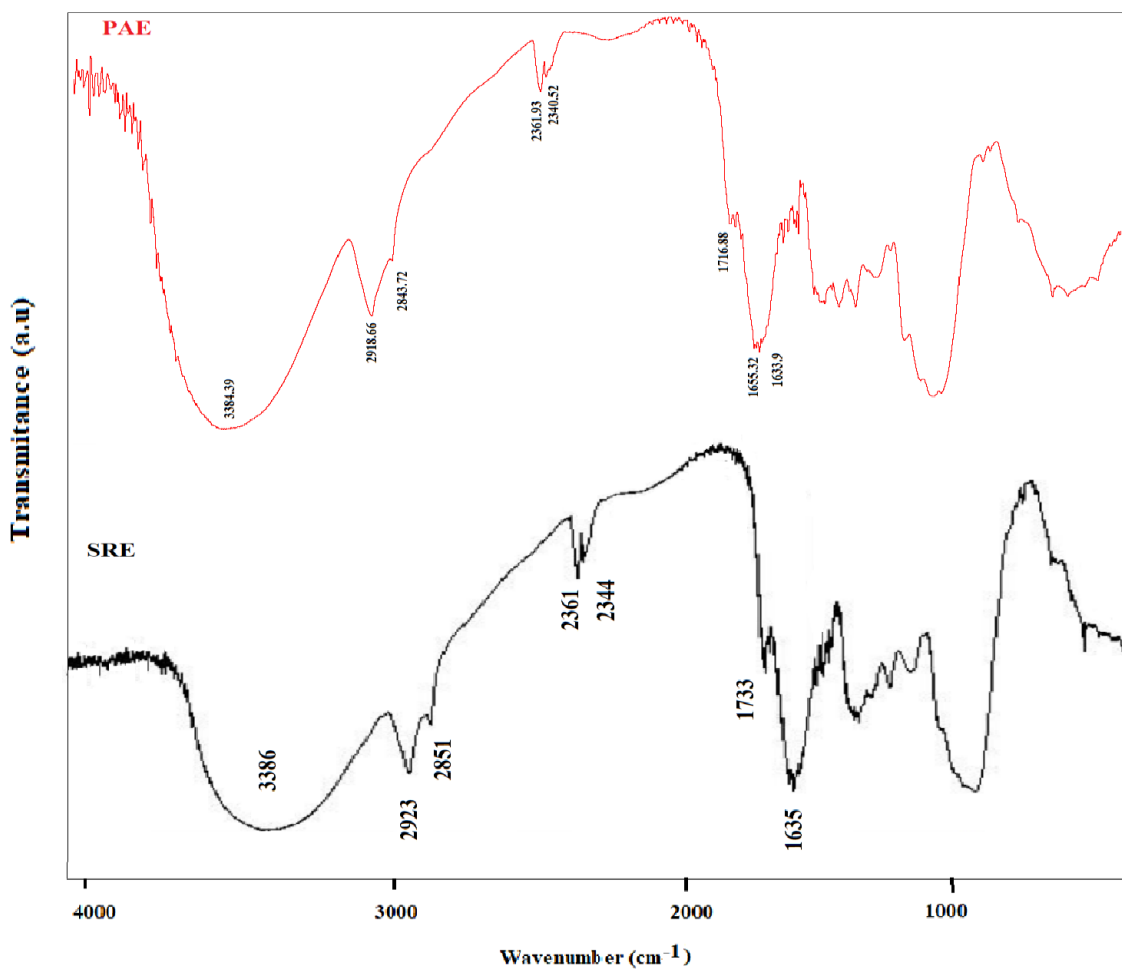


Figure 3 2.Spectre IR de SRE et PAE

3.2. Inhibition de l'entartrage de cuivre

3.2.1. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux du *Spergularia Rubra*

a) L'effet de la concentration de l'extrait du *Spergularia Rubra*

➤ Chronoampérométrie

Les courbes de Chronoampérométries du cuivre, en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait du *Spergularia Rubra* (SRE) à 293 K sont reportées dans la Figure 3.3 ci-dessous

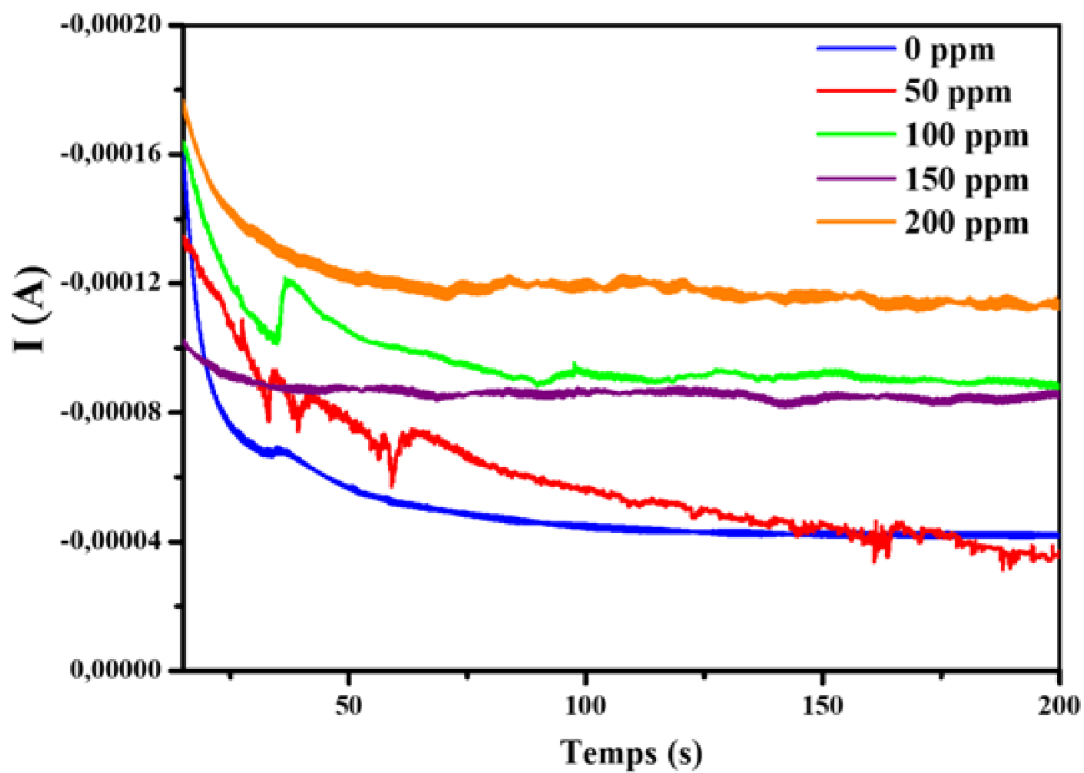


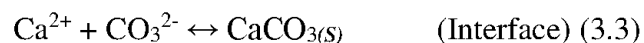
Figure 3. 3. Courbes chronoampérométriques enregistrées sur l'électrode du cuivre à différentes concentrations de l'extrait aqueux du *Spergularia Rubra*, dans une solution carbonique de 120mg.L^{-1} , à 20°C

D'après cette illustration on remarque que, Sans inhibiteur, on note une diminution significative du courant de réduction de l'oxygène dissous au fil du temps. Cette diminution se stabilise à une valeur résiduelle, indiquant la formation progressive d'une couche isolante de CaCO₃ à la surface de l'électrode. Cette couche isolante recouvre totalement la surface de l'électrode.

Le dépôt formé qui n'est pas conducteur réduit la surface active de l'électrode et constitue une barrière à la diffusion de l'oxygène, ce qui implique la diminution du courant cathodique. La cinétique de dépôt de tartre est généralement longue en conditions naturelles. Par conséquent, la Chronoampérométrie (au potentiel cathodique (-1 V versus SCE)) a été proposée pour accélérer ce phénomène en laboratoire. L'application de ce potentiel négatif implique d'abord, sur la surface métallique, une réaction de réduction d'oxygène selon la réaction électrochimique suivante (3.1) :



La production d'ions hydroxydes au voisinage de l'électrode, à partir de la réduction d'O₂, augmente le pH local [51] et force le carbonate de calcium à se précipiter en une phase cristalline solide selon les réactions chimiques :



En présence de l'inhibiteur, on constate que les courants enregistrés sont beaucoup plus importants dans le temps. De plus, la forme de la courbe en présence de 150 ppm de SRE est différente de celles des autres courbes qui sont similaires entre elles. A 50 ppm de SRE, on constate un retard dans le processus d'entartrage, c'est-à-dire dans la formation de la couche de CaCO₃. Cela signifie que cette concentration n'empêche pas la formation de CaCO₃. En effet, les valeurs de densité de courant résiduelles sont légèrement plus élevées en présence de cette concentration d'inhibiteur. Cela peut indiquer que la présence de l'inhibiteur modifie la structure du dépôt de CaCO₃, le rendant potentiellement moins dense ou moins compact par rapport à la situation sans inhibiteur.

Néanmoins, en présence de 100 ppm d'inhibiteur, on observe une légère diminution du courant. Cela suggère que la formation du dépôt de CaCO_3 a été partiellement inhibée. Le fait que le courant diminue indique la réduction de l'oxygène dissous, qui conduit par la suite à la formation de CaCO_3 , est moins active en présence de l'inhibiteur

Les résultats chronométriques obtenus ont été corroborés par les observations effectuées au microscope optique.

➤ Analyse par microscopie optique

La figure suivante montre des images de microscopie optique de la surface de cuivre avant électrodéposition. La morphologie de la surface de du cuivre poli (figure 3.4) indique une surface nette et lisse avec quelques rayures dues au traitement de polissage mécanique.

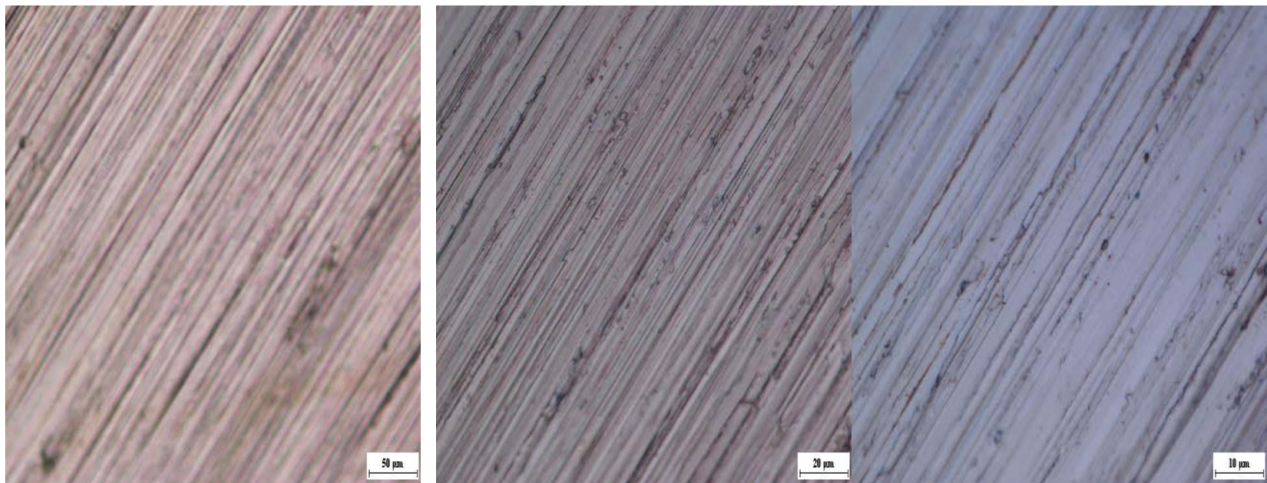


Figure 3.4. Microscopie optique de la surface du cuivre polie avant immersion dans l'électrolyte en l'absence de l'extrait

Après entartrage par Chronoampérométrie, (Figure 3.5), les photos de microscope optique des dépôts formés sur la surface du cuivre ont montré la présence de diverses formes géométriques cristallines. Des cristaux de différentes tailles sont principalement observés.

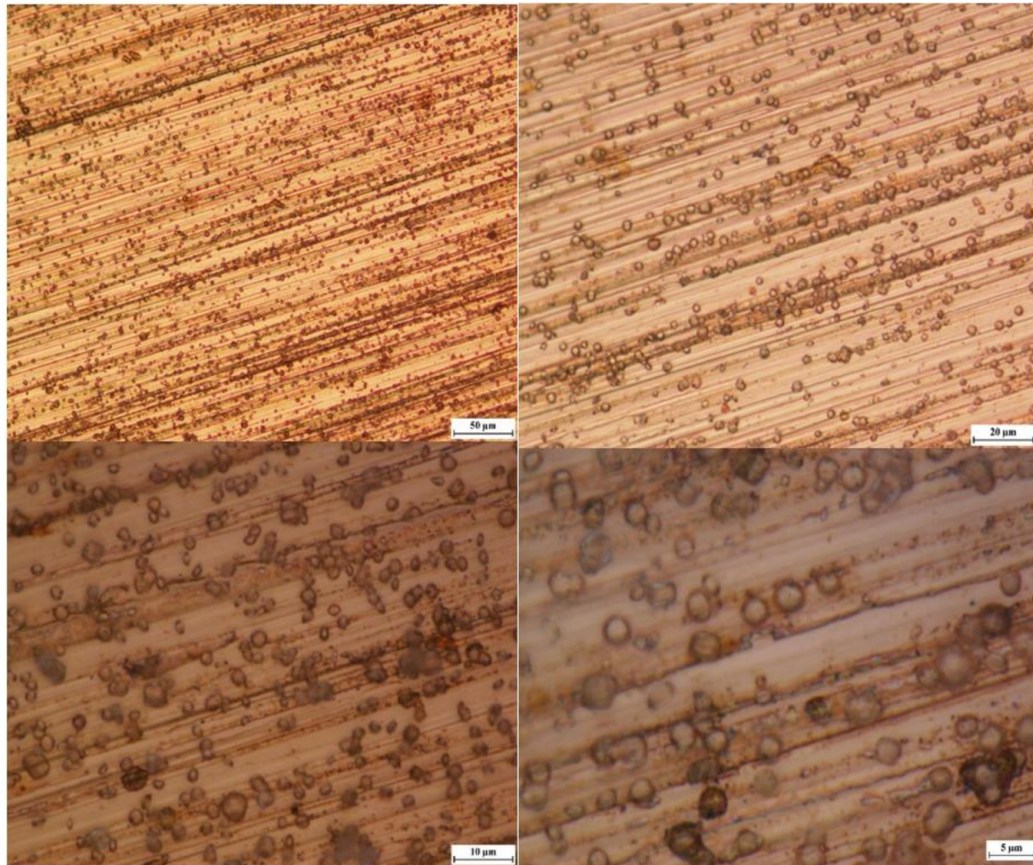


Figure 3. 5. microscopie optique de la surface de cuivre couvert avec une couche de CaCO_3 .

Après l'ajout de l'inhibiteur SRE (Figure 3.6), on note une diminution apparente de dépôt de tartre. Il est clairement visible l'absence totale de cristaux à forme bien définie. De ce fait, la présence de cet inhibiteur naturel empêche la cristallisation de la calcite-carbonate de calcium (CaCO_3).

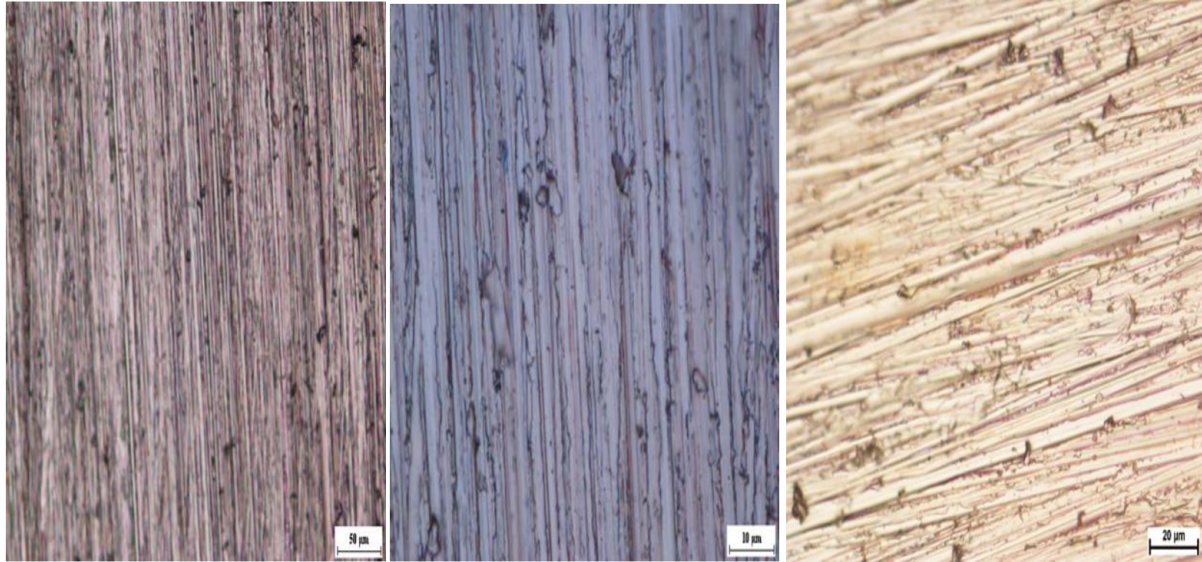


Figure 3.6 Images par microscopie optique de la surface du cuivre après électrodéposition en présence de SRE.

b) Influence de Température

➤ Chronoampérométrie

Les courbes de Chronoampérométrie du cuivre à différentes températures (20°C, 40°C et 60°C) en présence de la concentration optimale de 150 ppm de l'extrait de *Spergularia Rubra* (SRE) sont reportées dans la Figure 3.7 Ci-dessous.

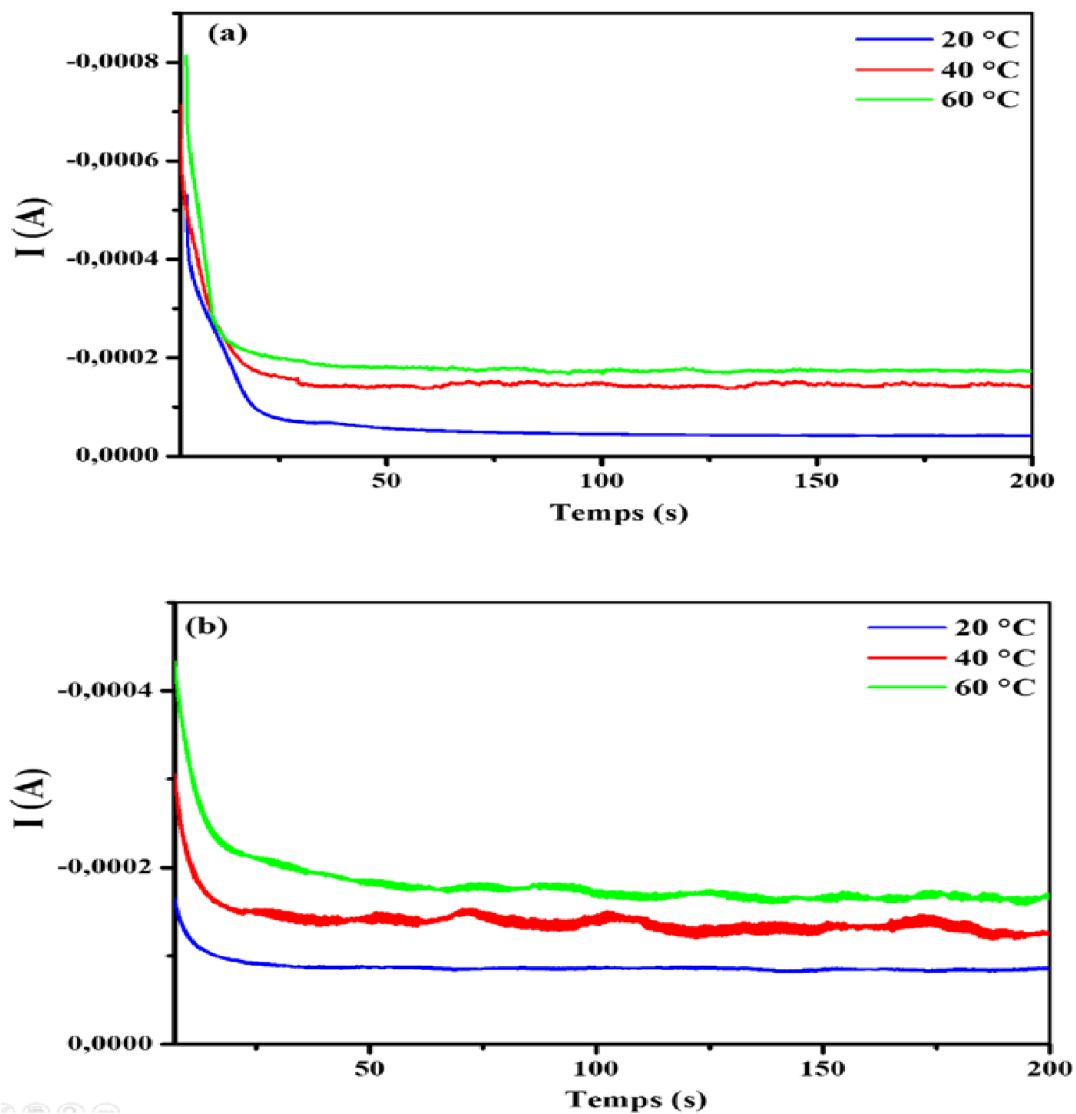


Figure 3 7. Courbes chronoampérometriques enregistrées sur l'électrode du cuivre à différentes températures dans une solution carbonique de 120 mg.L-1, (a) En absence d'inhibiteur, (b) en présence de 150 ppm de SRE

En l'absence d'inhibiteur (Figure 3.7), l'effet de la température est évident : la précipitation du carbonate de calcium est accélérée à haute température (45°C et 60°C) et diminuée à basse température (20°C). L'allure des courbes obtenues (Fig. 3.7a) a confirmé le rôle favorable de la température sur le dépôt calcaire. Les valeurs de courant initial enregistrées sont plus élevées lorsque la température augmente à $t=0$ à 20, 40 et 60 °C sont respectivement de -0,5, -0,6 et

-0,8 mA (Fig. 3.7 a). Ce comportement s'explique par l'activation des réactions cathodiques, comme décrit dans la littérature, la température diminue la solubilité de l'oxygène dissous d'ou l'augmentation du coefficient de diffusion. Cette augmentation du coefficient de diffusion entraîne une augmentation du courant cathodique responsable de la réduction de l'oxygène. De plus, la solubilité des espèces présentes dans la solution, y compris les ions responsables de la formation de CaCO_3 , est augmentée. Cela peut conduire à une plus grande disponibilité des ions de CaCO_3 et favoriser une formation plus importante de dépôts. En Outre, pour des températures plus élevées, le courant présente une chute brutale au début des expériences, puis un palier et le courant résiduel tend vers une valeur stable.

En présence de l'inhibiteur (3.7 b) à la concentration optimale, on constate que les courants initiaux enregistrés sont d'autant plus élevé que la température augmente. De plus, la forme de la courbe à 20 °C est différente de celles des autres courbes à 40 °C et 60 °C. A la temperature de 20°C, le courant circulant à travers l'électrode reste constant tout au long de la manipulation. Cela indique que la réaction de réduction de l'oxygène dissous n'est pas entravée par contre à des températures élevées de 40°C et 60°C, une diminution du courant électrique est observée, ce qui suggère une inhibition partielle de la formation du dépôt de CaCO_3 . Ces résultats indiquent que l'inhibiteur SRE n'est pas stable ou actif à des températures plus élevées, ce qui réduit son efficacité pour prévenir la formation de CaCO_3 . Les réactions chimiques et électrochimiques sont susceptibles de se produire plus rapidement à des températures élevées, ce qui peut influencer la performance de l'inhibiteur. D'autre part, les propriétés de l'extrait aqueux de SRE peuvent être altérées par les conditions thermiques, ce qui diminue son efficacité dans l'inhibition de la formation de CaCO_3 . Il est essentiel de tenir compte des effets de la température lors de l'utilisation de l'inhibiteur SRE dans des environnements présentant des températures élevées.

➤ **Microscope optique**

✚ A 40 °C

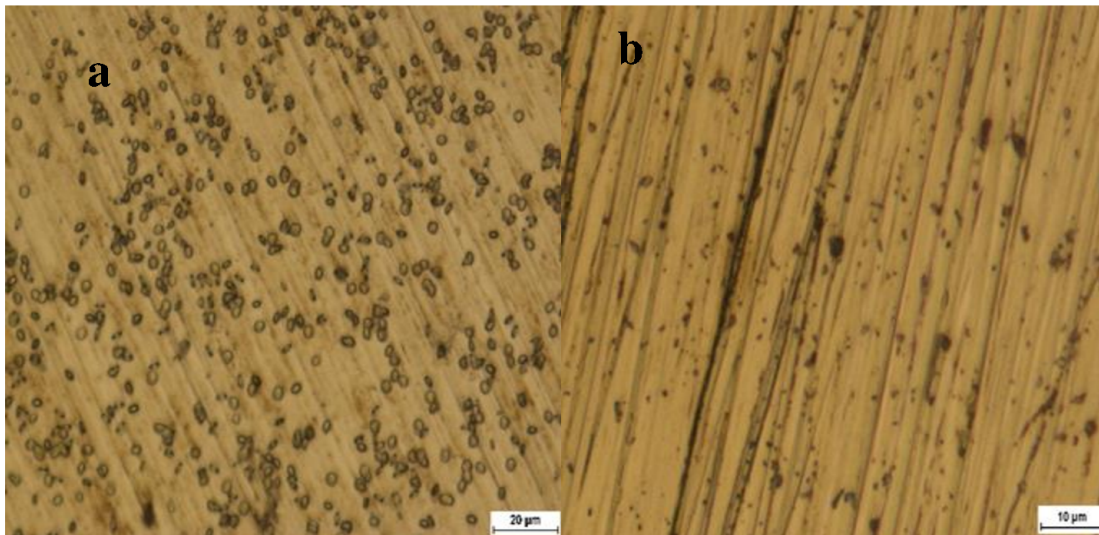


Figure 3 8. Des images par microscope optique de la surface du cuivre à 40 °C: (a) En absence d'inhibiteur, (b) en présence de 150 ppm de SRE.

✚ A 60 °C

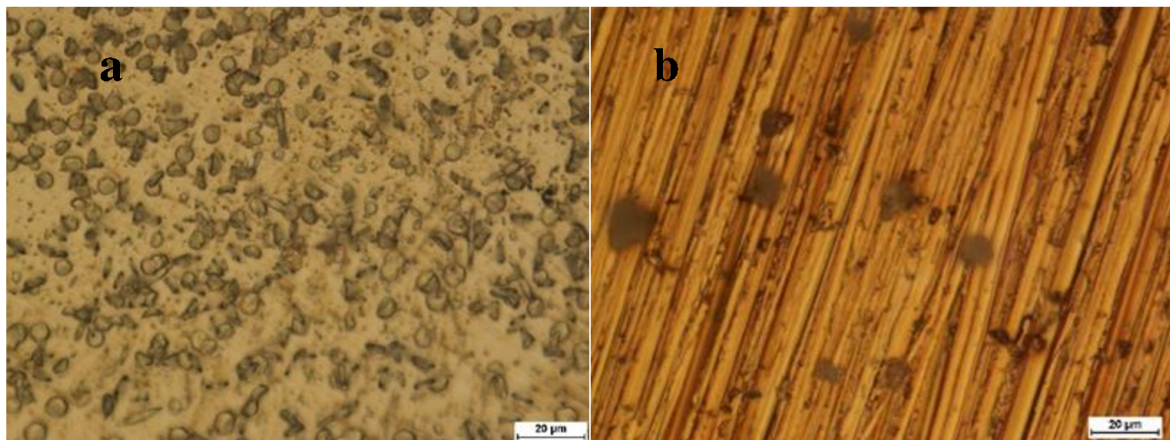


Figure 3 9. Des images par microscope optique de la surface du cuivre à 60 °C: (a) En absence d'inhibiteur, (b) en présence de 150 ppm de SRE.

Les images de microscope optique affichées sur les Figure 3.8 et 3.9 confirment les résultats de la Chronoampérométrie. L'augmentation de la température accélère la formation de tartre sur la surface du cuivre. Après traitement avec SRE, on remarque la présence des cristaux de tartre sur la surface du cuivre surtout à 60 °C. Ces résultats permettent de conclure que l'extrait aqueux de SRE n'est pas efficace à haute température et on peut supposer que la température et l'inhibiteur influencent la cinétique du dépôt de tartre.

3.2.2. L'effet de la concentration de l'extrait du *Paronychia Argentea* (PAE)

a) L'effet de la concentration de l'extrait du *Paronychia Argentea* (PAE)

➤ Chronoampérométrie

Les courbes Chronoampérométriques du cuivre, en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait du *Paronychia Argentea* à 293 K sont reportées dans la Figure 3.10 ci-dessous

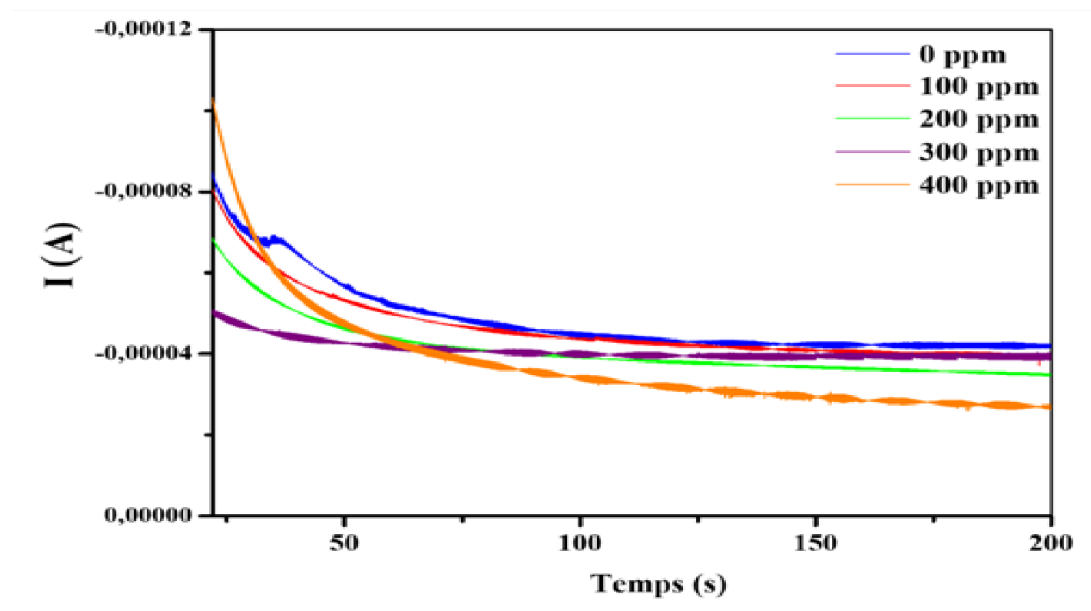


Figure 3.10. Courbes chronoampérométriques enregistrées sur l'électrode du cuivre à différentes concentrations de l'extrait aqueux du *Paronychia Argentea*, dans une solution carbonique de 120 mg.L⁻¹, à 20°C.

En l'absence d'inhibiteur (0 ppm), le courant de réduction de l'oxygène dissous diminue progressivement avec le temps. Cette diminution atteint un niveau stable, ce qui suggère la formation d'une couche isolante de CaCO₃ à la surface de l'électrode. Cette couche couvre entièrement l'électrode, créant ainsi une barrière qui restreint la diffusion du dioxygène.

En présence de l'inhibiteur, on constate que les courants enregistrés sont beaucoup plus importants dans le temps. De plus, la forme de la courbe en présence de 300 ppm de PA est différente de celles des autres courbes

À une concentration de 100 ppm de PA, on observe un retard dans le processus d'entartrage, c'est-à-dire dans la formation de la couche de CaCO₃. Cela indique que cette concentration n'empêche pas la formation de CaCO₃. En effet, les valeurs de densité de courant résiduelles sont légèrement plus élevées en présence de cette concentration d'inhibiteur. Cela suggère que la présence de l'inhibiteur modifie la structure du dépôt de CaCO₃, le rendant potentiellement moins dense ou moins compact par rapport à la situation sans inhibiteur.

Cependant, en présence de 200 ppm d'inhibiteur, on observe une légère diminution du courant. Cela suggère que la formation du dépôt de CaCO₃ a été partiellement inhibée. La

diminution du courant indique que la réduction de l'oxygène dissous, qui conduit à la formation de CaCO_3 , est moins active en présence de l'inhibiteur.

En présence de 300 ppm de PA, le courant circulant à travers l'électrode reste constant tout au long de l'expérience. Cela indique que la réduction de l'oxygène dissous n'est pas entravée par la présence de l'inhibiteur. De plus, la surface de l'électrode est entièrement protégée, ce qui signifie que la formation de la couche de CaCO_3 est empêchée. L'inhibiteur PA agit efficacement pour prévenir la formation de dépôts indésirables et maintenir la surface de l'électrode libre de toute accumulation de CaCO_3 .

Lorsque la concentration d'inhibiteur PA atteint 400 ppm, le flux de courant à travers l'électrode diminue avant de se stabiliser. Cependant, il est important de noter que des concentrations aussi élevées peuvent entraîner des effets indésirables. En effet, une concentration excessive d'inhibiteur peut conduire à une surprotection de la surface de l'électrode, ce qui peut affecter la réactivité électrochimique et réduire l'efficacité des réactions souhaitées. Il est donc crucial de trouver un équilibre en termes de concentration d'inhibiteur, en optant pour une valeur qui prévient efficacement la formation de dépôts indésirables sans compromettre le bon fonctionnement de l'électrode.

Les résultats indiquent donc qu'une concentration de 300 ppm de PA est considérée comme optimale et semble suffisante pour inhiber la précipitation du CaCO_3 .

➤ **Microscope optique**

La figure suivante montre des images de microscopie optique de la surface du cuivre après traitement par PAE. En présence de 300 ppm de PAE, on note les différentes profondeurs des lignes de polissage mécanique à la surface du substrat. En accord avec les résultats électrochimiques (Figure 3.10), quelques petites particules de cristaux sont observées sur la surface de l'électrode, ce qui confirme l'efficacité d'inhibition du PAE. La cristallisation du carbonate de calcium se réalise en deux étapes : nucléation et croissance. Les molécules adsorbées d'antitartre étaient supposés inhiber la formation de tartre en interférant avec les deux processus impliqués dans la formation des cristaux à l'interface métal/solution.

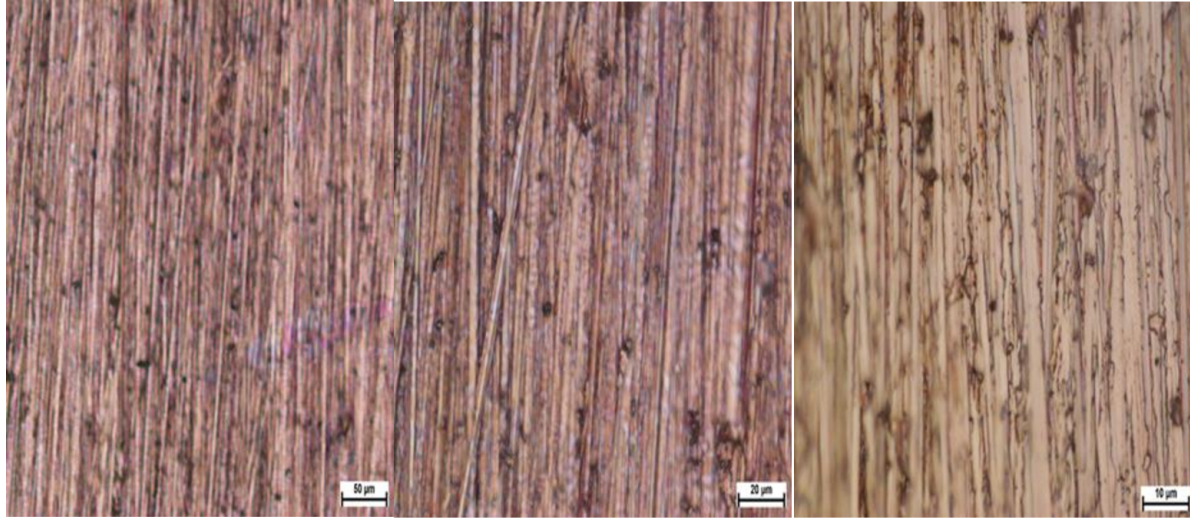
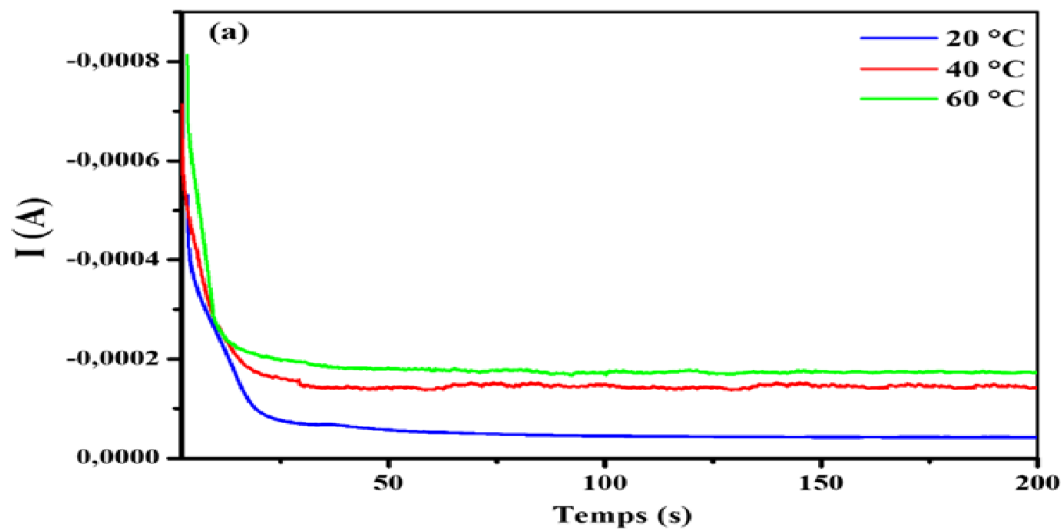


Figure 3.11. Microscopie optique de la surface de cuivre en présence de PAE

b) Influence du Température

➤ Chronoampérométrie

Les courbes Chronoampérométrie du cuivre à différentes températures (20°C, 40°C et 60°C) en présence de l'extrait de *Paronychia Argentea* PAE à la concentration optimale 300 ppm sont reportées dans la Figure 3.12 Ci-dessous.



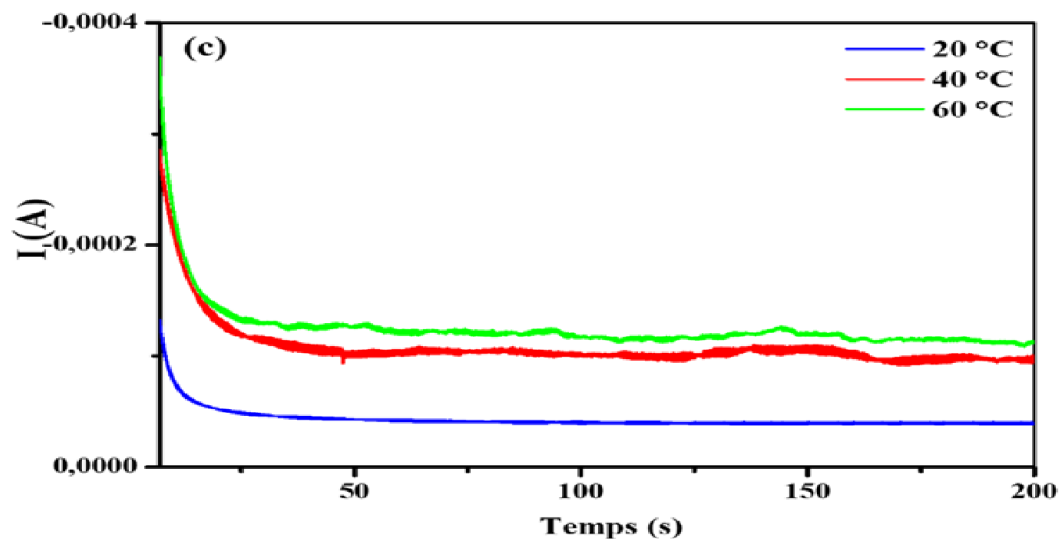


Figure 3.12. Courbes chronoampérométriques enregistrées sur l'électrode du cuivre à différentes températures dans une solution carbonique de 120 mg.L⁻¹, (a) En absence d'inhibiteur et (c) en présence de 300 ppm de PAE.

D'après les deux illustrations présentées, on peut remarquer que l'absence d'inhibiteur entraîne une diminution significative des trois courants de réduction de l'oxygène dissous au fil du temps. Cette diminution se stabilise à une valeur résiduelle, mais les effets de la température sur la précipitation du carbonate de calcium sont clairement observés. À des températures plus élevées (40°C et 60°C), on observe une accélération de la formation de dépôts de carbonate de calcium, tandis qu'elle est réduite à basse température (20°C). Cela suggère que la température joue un rôle bénéfique dans la formation des dépôts calcaires.

Ces observations peuvent être expliquées par les effets de la température sur plusieurs facteurs. Tout d'abord, la température entraîne une diminution de la solubilité de l'oxygène dissous, ce qui peut favoriser la formation de dépôts. De plus, la température élevée augmente le coefficient de diffusion, ce qui augmente le courant cathodique responsable de la réduction de l'oxygène. Cela peut également augmenter la solubilité des espèces présentes dans la solution, y compris les ions responsables de la formation de CaCO₃, favorisant ainsi une plus grande disponibilité des ions de CaCO₃ et une formation plus importante de dépôts.

En présence de l'inhibiteur à sa concentration optimale, on observe des courants beaucoup plus importants au fil du temps. De plus, la forme de la courbe à 20°C diffère de celles des courbes à 40°C et 60°C.

À une température de 20°C, le courant circulant à travers l'électrode reste constant tout au long de l'expérience, ce qui indique que la réduction de l'oxygène dissous n'est pas entravée. En revanche, à des températures élevées de 40°C et 60°C, une diminution du courant électrique est observée, ce qui suggère une inhibition partielle de la formation du dépôt de CaCO₃. Ces résultats suggèrent que l'inhibiteur PAE peut ne pas être aussi stable ou actif à des températures plus élevées, ce qui réduit son efficacité pour prévenir la formation de CaCO₃. Les réactions chimiques et électrochimiques sont susceptibles de se produire plus rapidement à des températures élevées, ce qui peut avoir une incidence sur la performance de l'inhibiteur. Par conséquent, il est possible que les propriétés de l'extrait aqueux de PAE soient altérées par les conditions thermiques, diminuant ainsi son efficacité dans l'inhibition de la formation de CaCO₃. Il est donc essentiel de prendre en compte les effets de la température lors de l'utilisation de l'inhibiteur SRE dans des environnements où des températures élevées sont présentes.

➤ Microscope optique

✚ à 40 °C

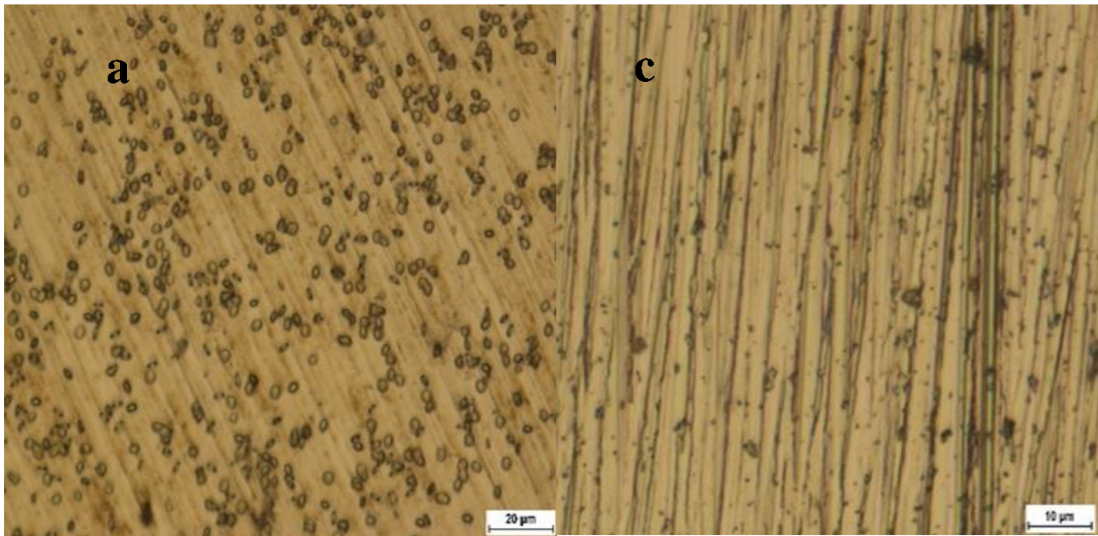


Figure 3.13. Des images par microscope optique de la surface du cuivre à 40 °C: (a) En absence d'inhibiteur et (c) en présence de 300 ppm de PAE.

✚ à 60 °C

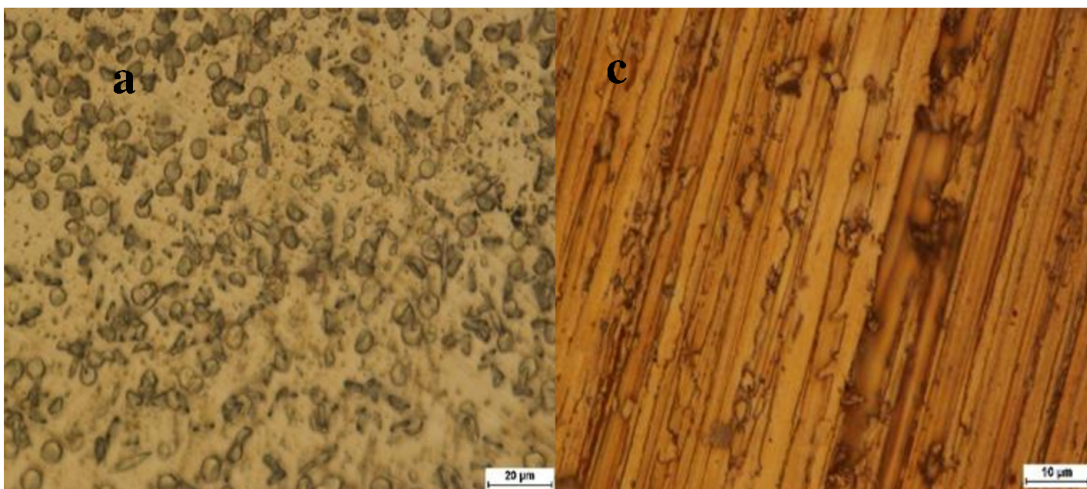


Figure 3.14. Des images par microscope optique de la surface du cuivre à 60 °C : (a) En absence d'inhibiteur et (c) en présence de 300 ppm de PAE.

Après traitement avec PAE, on remarque la présence des cristaux de tartre sur la surface du cuivre surtout à 60 °C. Ces résultats permettent de conclure que l'extrait aqueux de PAE n'est pas efficace à haute température.

3.2.3. Comparaison entre SRE et PAE

Les courbes chronoampérométrie du cuivre en présence des concentrations optimales des extraits du *Spergularia Rubra* SRE à 150 ppm et du *Paronychia Argentea* PAE à 300 ppm et à 293 K sont reportées dans la Figure 3.11 ci-dessous.

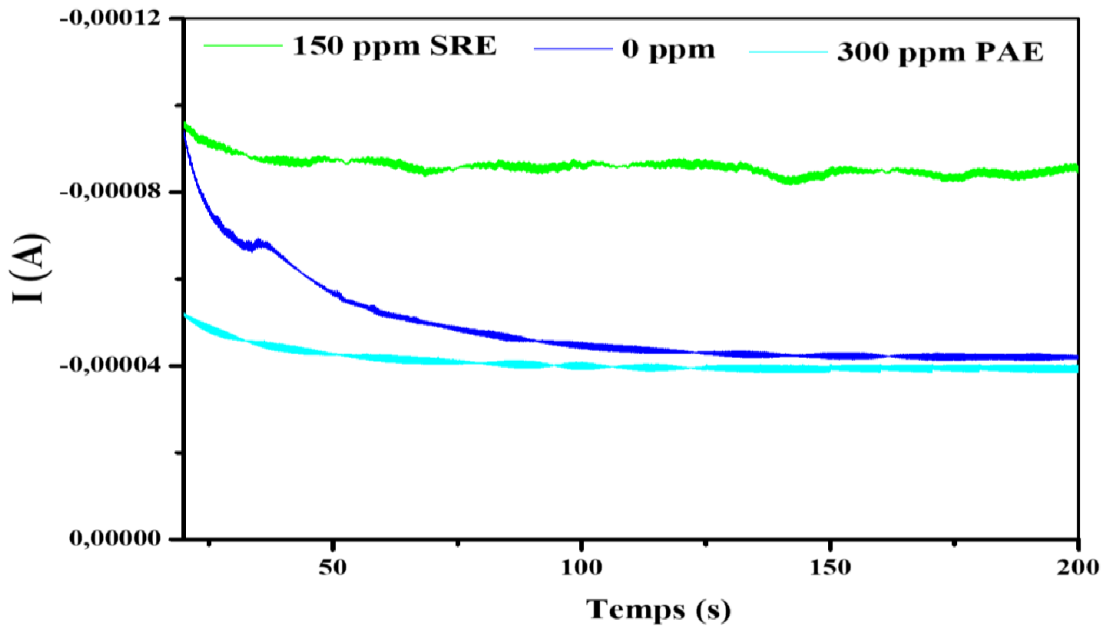


Figure 3.15. Courbes chronoampérométriques enregistrées sur l'électrode du cuivre aux concentrations optimales des extraits, dans une solution carbonique de 120 mg.L⁻¹, à 20°C.

Les courbes obtenues en présence de 150 ppm de SRE et de 300 ppm de PAE présentent des formes différentes par rapport à la courbe sans inhibiteur, où les courants mesurés restent constants. Cette observation suggère que l'électrode utilisée n'est pas recouverte d'une couche de CaCO_3 en présence de ces inhibiteurs.

Les concentrations de 150 ppm SRE et 300 ppm PAE sont efficaces pour inhiber la formation de CaCO_3 sur la partie active de l'électrode. Cela indique que ces concentrations sont capables de limiter la formation indésirable de dépôts de CaCO_3 sur l'électrode, ce qui est bénéfique pour son bon fonctionnement.

De plus, la concentration optimale requise pour inhiber la formation de CaCO_3 est plus faible dans le cas de *Spergularia rubra* que dans celui de *Paronychia Argentea*. Cela confirme que *Spergularia rubra* est beaucoup plus efficace que *Paronychia Argentea* en termes d'inhibition de formation de CaCO_3 .

3.3. Inhibition de l'entartrage d'acier au Carbone

3.3.1. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux du *Spergularia Rubra*

a) L'effet de la concentration de l'extrait du *Spergularia Rubra*

➤ Chronoampérométrie

Les courbes chronoampérométrique d'acier au Carbone à une température de 293 K, en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait du *Spergularia Rubra* (SRE), sont représentées dans la Figure 3.16 ci-dessous.

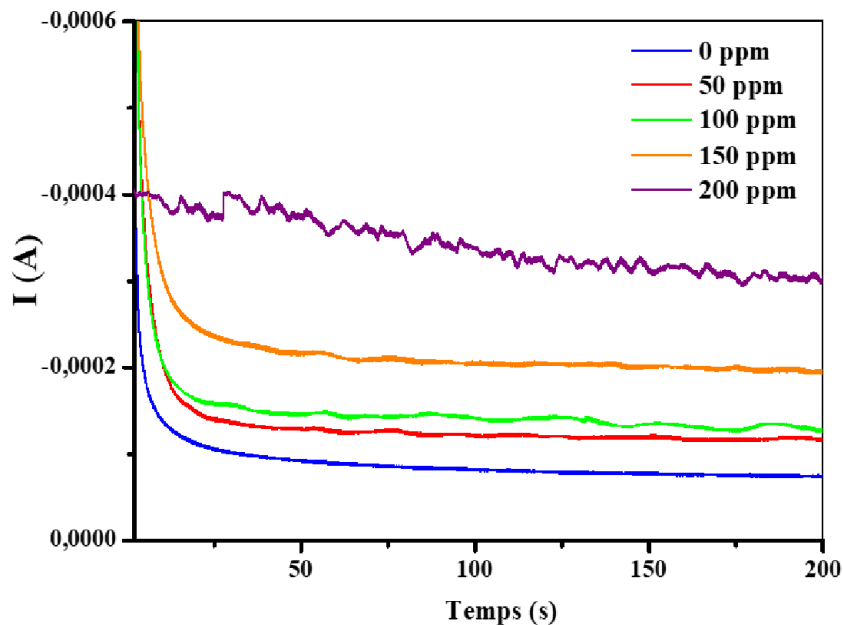
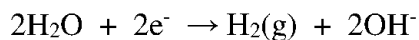
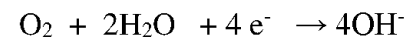


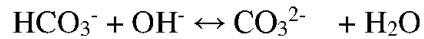
Figure 3.16. Courbes Chronoampérometriques enregistrées sur l'électrode de l'acier au Carbone à différentes concentrations de l'extrait aqueux du *Spergularia Rubra*, dans une solution carbonique de 120 mg.L^{-1} , à 20°C .

D'après cette illustration on remarque que, sans inhibiteur, on observe une diminution significative du courant de réduction de l'oxygène dissous au fil du temps. Cette diminution se stabilise à une valeur résiduelle, indiquant la formation progressive d'une couche isolante de CaCO_3 à la surface de l'électrode. Cette couche isolante recouvre totalement la surface de l'électrode, créant ainsi une barrière qui limite la diffusion du dioxygène.

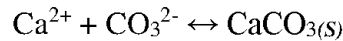
La méthode de Chronoampérométrie utilisée dans ce travail consiste à recouvrir de carbonate de calcium la surface d'acier portée à un potentiel négatif fixe (-1 par rapport à une électrode de référence). Le potentiel négatif transportant l'oxygène dissous et réduit sur la surface métallique, selon les réactions électrochimiques suivantes :



La production d'ions hydroxyde au voisinage de l'électrode, à partir de la réduction d'O₂, augmente le pH local et force le carbonate de calcium à précipiter dans une phase cristalline solide selon la réaction chimique :



Le produit (Ca²⁺) (CO₃²⁻) augmente et il y a précipitation de CaCO₃ à la surface de l'électrode.



En présence de 50 ppm et de 100 ppm de SRE on observe une diminution du courant qui tend vers une valeur plus stable. Cela suggère que ces concentrations n'empêchent pas la formation de CaCO₃. En fait, les valeurs de densité de courant résiduelles sont légèrement plus élevées en présence de ces concentrations d'inhibiteur. Cela peut indiquer que la présence de l'inhibiteur modifie la structure du dépôt de CaCO₃, le rendant potentiellement moins dense ou moins compact par rapport à la situation sans inhibiteur.

Lorsque la concentration d'inhibiteur atteint 150 ppm, on observe une légère diminution du courant qui reste relativement stable sur une longue période d'immersion. Cela indique que cette concentration n'empêche encore la formation de CaCO₃, mais elle semble partiellement inhiber le dépôt de CaCO₃. En effet, les valeurs de densité de courant résiduelles sont légèrement plus élevées en présence de cette concentration d'inhibiteur. Ceci suggère que la présence de l'inhibiteur altère la structure du dépôt de CaCO₃,

En présence d'une concentration de 200 ppm de l'inhibiteur SRE, le courant circulant à travers l'électrode reste stable tout au long de la manipulation. Cela suggère que la réaction de réduction de l'oxygène dissous n'est pas entravée par la présence de l'inhibiteur. De plus, la surface de l'électrode est entièrement protégée, ce qui empêche la formation de la couche de CaCO₃. L'inhibiteur SRE agit efficacement pour prévenir la formation de dépôts indésirables et maintenir la surface de l'électrode exempte de toute accumulation de CaCO₃. Cette concentration de 200 ppm est donc considérée comme optimale pour assurer une protection complète de l'électrode.

Les résultats montrent que l'inhibiteur SRE est capable d'inhiber la formation de tartre de CaCO_3 . Cependant, une concentration optimale de 200 ppm d'inhibiteur SRE est nécessaire pour obtenir une protection totale de l'électrode d'acier contre la formation de dépôts de tartre.

Microscope optique

La figure suivante montre des images de microscopie optique de la surface de cuivre avant électrodéposition. La morphologie de la surface de l'acier poli (figure 3.17) indique une surface nette et lisse avec quelques rayures dues au traitement de polissage mécanique.

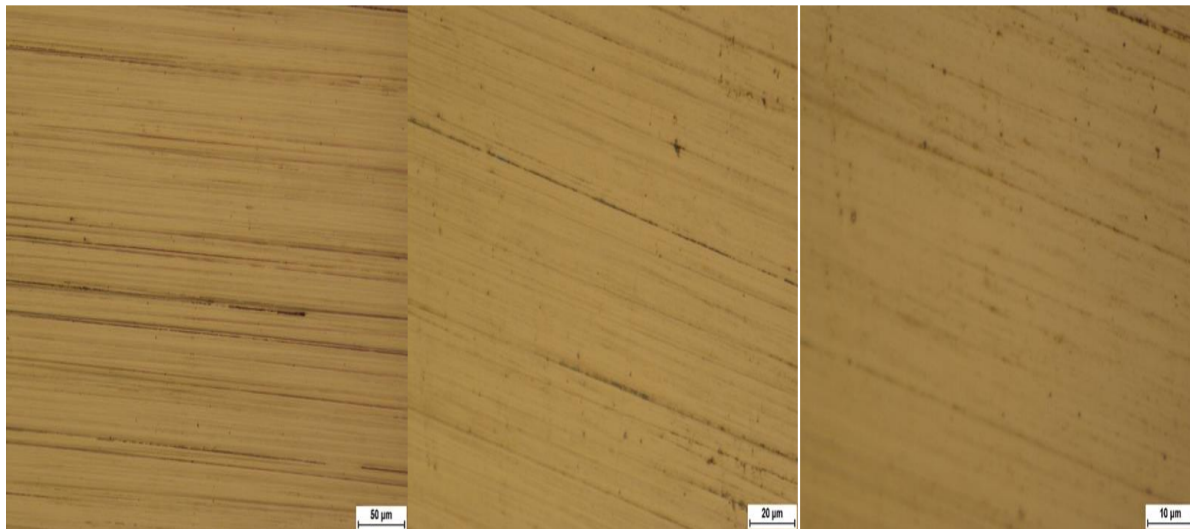


Figure 3.17 Des images par microscope optique de la surface de l'acier au Carbone avant Electrodeposition.

La Figure 3.18 montre les cristaux électrodéposés sans aucun inhibiteur à 20 ° C sur la surface de l'acier. Les cristaux formés recouvrent totalement la surface de l'électrode et présentent différentes formes allotropiques. L'acier au carbone présente une faible résistance à la corrosion, ce qui est bien visualisé sur ces photos. Cependant, pour l'acier au carbone, il est essentiel d'étudier les deux phénomènes la corrosion et l'entartrage.

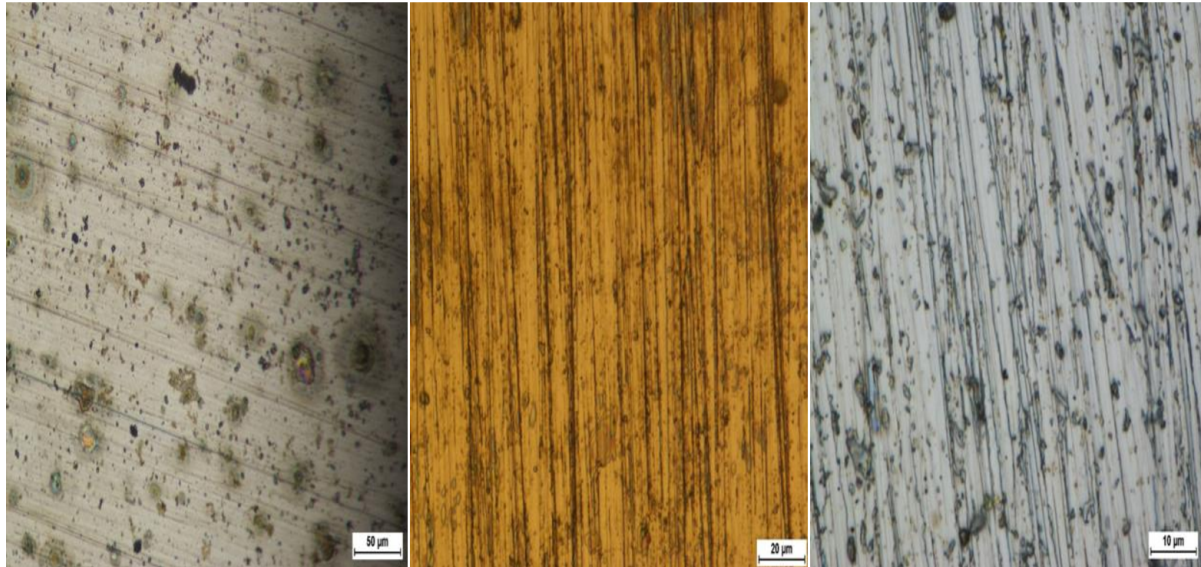


Figure 3 18. Des images par microscope optique de la surface de l'acier au Carbone Après Electrodeposition

En présence d'inhibiteur SRE ajouté, cette image de microscope optique montre essentiellement les différentes profondeurs des lignes de polissage mécanique à la surface du substrat. Évidemment, et en accord avec les résultats électrochimiques (Figure 3.16), très peu de petites particules de cristal se forment à la surface de l'électrode, ce qui indique que cette formulation inhibitrice peut former du film mince protecteur sur la surface d'acier donc réduire l'entartrage.

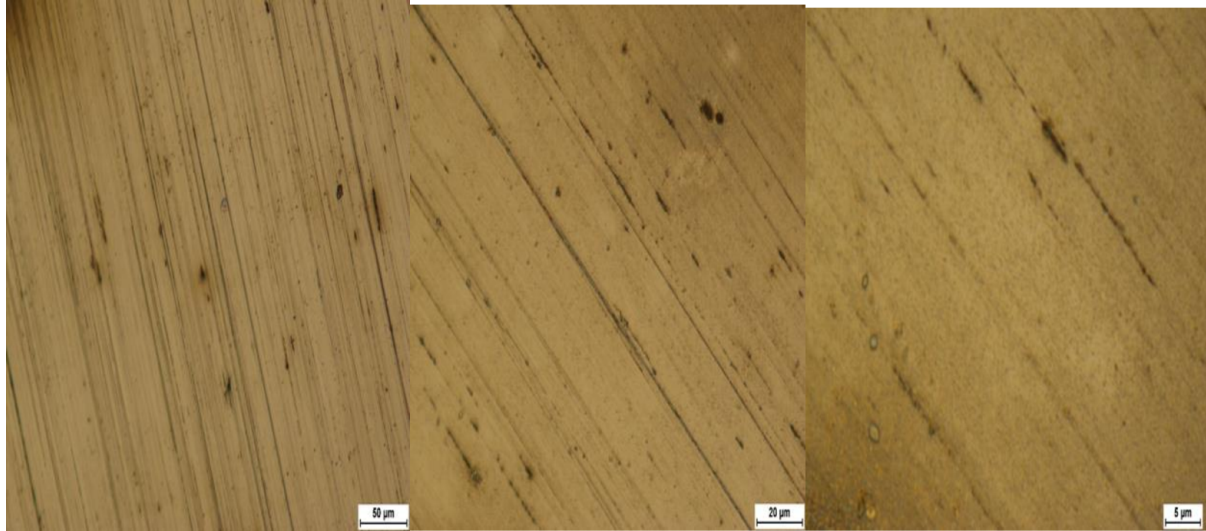
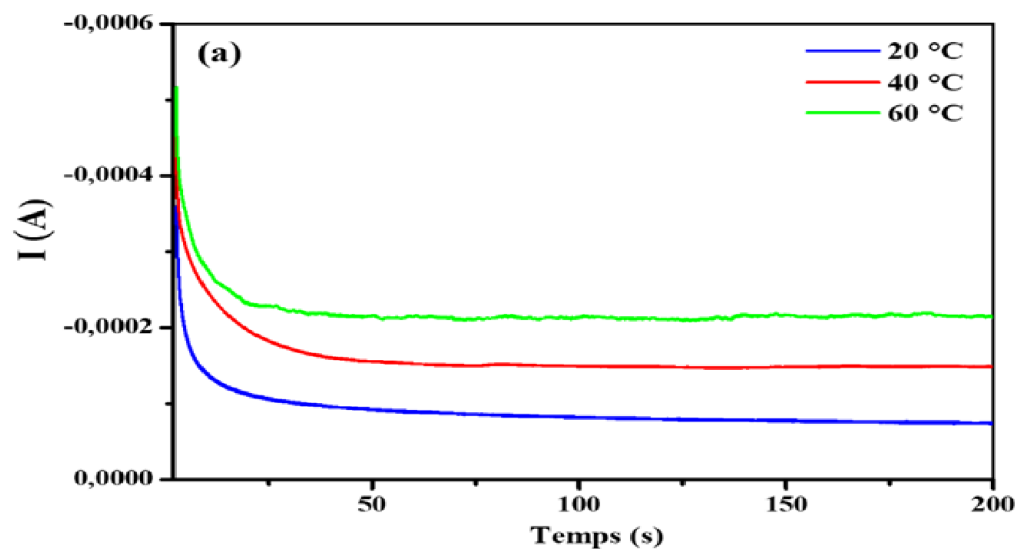


Figure 3 19. Des images par microscope optique de la surface de l'acier en présence de 200 ppm de SRE à 20 °C

b) Influence de Température

➤ Chronoampérométrie



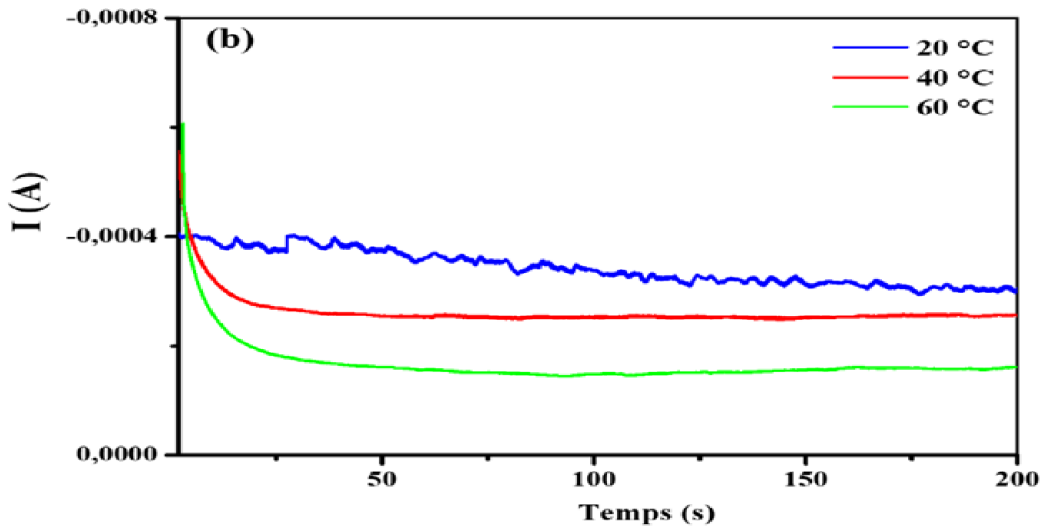


Figure 3 20. Courbes chronoampérométriques enregistrées sur l'électrode de l'acier au Carbone à différentes températures dans une solution carbonique de 120 mg.L^{-1} , (a) En absence d'inhibiteur, (b) en présence de 200 ppm de SRE.

Les essais d'entartrage accéléré utilisant l'eau carbonique à différentes températures (20°C , 40°C et 60°C), ont donné les courbes chronoampérométriques de la Figure 3.20 Les courbes obtenues à -1.0 V/ECS ont confirmé le rôle favorable bien connu de la température sur les dépôts calcaires. Il diminue la solubilité de l'oxygène dissous et augmente la vitesse des réactions électrochimiques. La réaction de réduction d' O_2 (Equation. 1) est accélérée par une augmentation de la température ce qui signifie que la surface de l'électrode est extrêmement entartrée et rapidement bloquée.

L'inhibiteur SRE à 200 ppm montre une inhibition partielle de la formation de dépôts de CaCO_3 à des températures élevées (40°C et 60°C), réduisant le courant électrique. Cela suggère que son efficacité pour prévenir la formation de CaCO_3 peut diminuer à des températures plus élevées en raison de possibles altérations de sa stabilité ou de son activité. Les réactions chimiques et électrochimiques peuvent être accélérées à des températures élevées, affectant les performances de l'inhibiteur. Ainsi, il est crucial de tenir compte des effets de la température lors de l'utilisation de l'inhibiteur SRE dans des environnements chauds afin de maintenir son efficacité dans l'inhibition de la formation de CaCO_3 .

➤ **Microscope optique**

✚ à 40 °C.

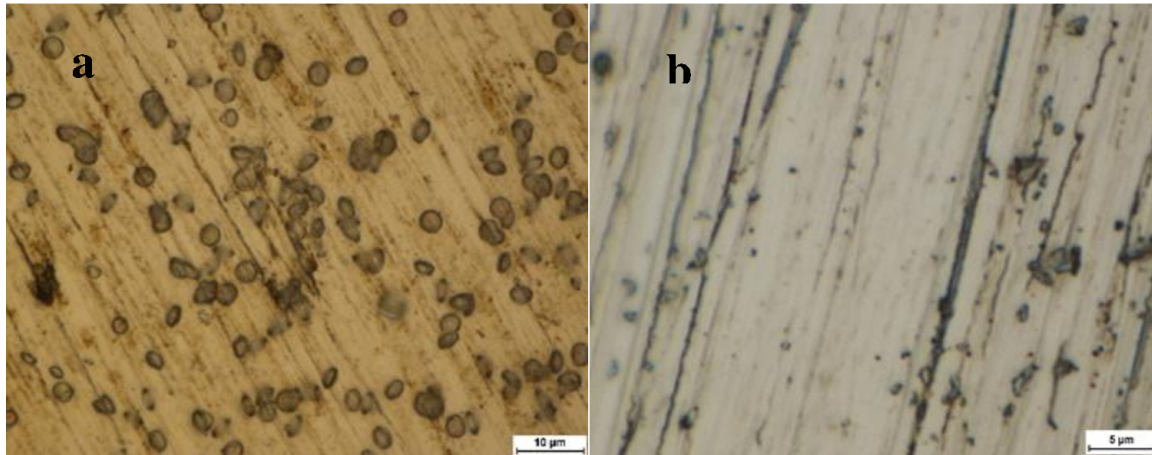


Figure 3 21. Des images par microscope optique de la surface de l'acier à 40 °C : (a) En absence d'inhibiteur, (b) en présence de 200 ppm de SRE

✚ à 60 °C.

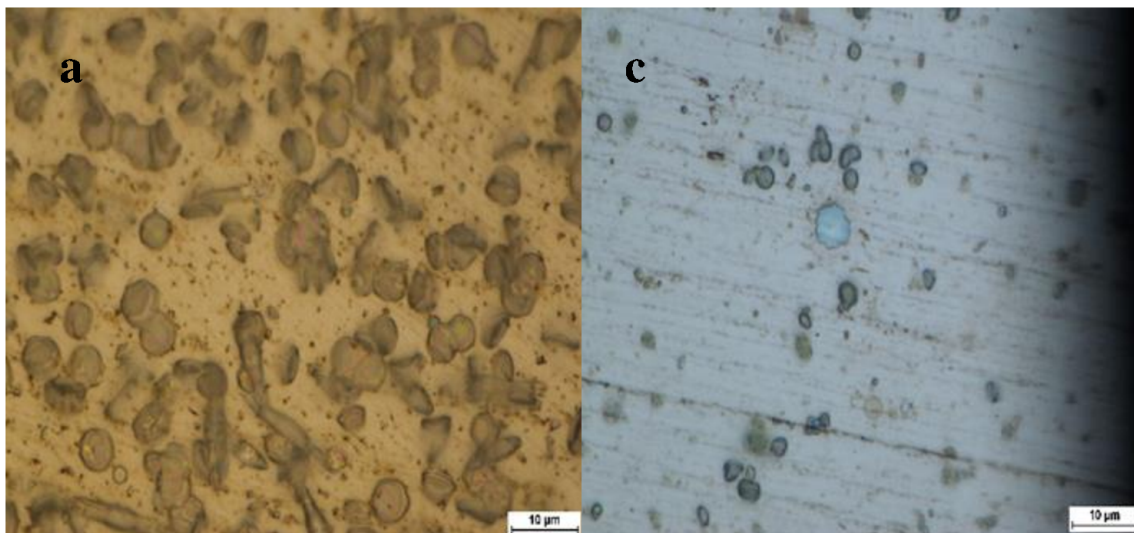


Figure 3.22. Des images par microscope optique de la surface de l'acier à 60 °C : (a) En absence d'inhibiteur, (b) en présence de 200 ppm de SRE

Les résultats déduits de ces photos affirment ce qui a été déjà éclairci par les tests électrochimiques.

3.3.2. Inhibition d'entartrage par l'extrait aqueux du *Paronychia Argentea*

a) L'effet de la concentration de l'extrait du *Paronychia Argentea* (PAE)

➤ Chronoampérométrie

En absence d'inhibiteur, le courant de réduction de l'oxygène dissous diminuait significativement avec le temps. Cette diminution se stabilise aux valeurs résiduelles, indiquant la formation progressive d'une couche isolante de CaCO_3 sur la surface de l'électrode. Cette couche isolante recouvre entièrement la surface de l'électrode, formant ainsi une barrière qui limite la diffusion de l'oxygène.

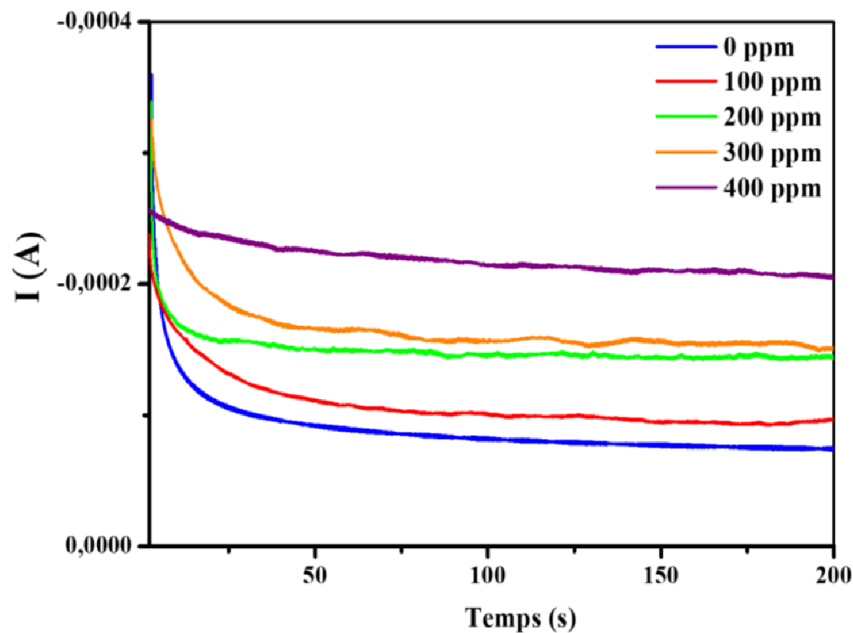


Figure 3 .23. Courbes Chronoampérometriques enregistrées sur l'électrode de l'acier au Carbone à différentes concentrations de l'extrait aqueux du *Paronychia Argentea*, dans une solution carbonique de 120 mg.L^{-1} , à 20°C .

En présence de PAE, à 100 ppm, 200 et 300 ppm, on observe une diminution du courant qui reste relativement stable pendant une longue période d'immersion, sans atteindre une valeur résiduelle. Cela suggère que ces concentrations d'inhibiteur n'empêchent pas la formation de CaCO_3 . En réalité, les valeurs de densité de courant résiduelles sont légèrement plus élevées en présence de ces concentrations d'inhibiteur. Cela pourrait indiquer que la présence de l'inhibiteur altère la structure du dépôt de CaCO_3 , le rendant potentiellement moins dense ou moins compact par rapport à la situation sans inhibiteur.

A 400 ppm de l'inhibiteur PA, le courant à travers l'électrode reste constant tout au long de l'expérience. Cela indique que la présence de l'inhibiteur n'entrave pas la réaction de réduction de l'oxygène dissous. De plus, la surface de l'électrode est entièrement protégée, ce qui empêche la formation de la couche de CaCO_3 . L'inhibiteur PA agit efficacement en prévenant la formation de dépôts indésirables et en maintenant la surface de l'électrode exempte d'accumulation de CaCO_3 . Ainsi, la concentration de 400 ppm est considérée comme optimale pour assurer une protection complète de l'électrode.

En résumé, les résultats montrent que l'inhibiteur PA est capable d'inhiber la formation de tartre de CaCO_3 . Cependant, une concentration optimale de 400 ppm d'inhibiteur PA est nécessaire pour obtenir une protection totale de l'électrode contre la formation de dépôts de tartre

➤ **Microscope optique**

La figure 3.24 montre l'échantillon de l'acier après immersion dans une solution de tartre en présence de PA. Moins de dommage, n'est observé sur ces micrographies, ce qui indique que cette formulation inhibitrice peut former un film mince protecteur sur la surface de l'acier donc réduire l'entartrage

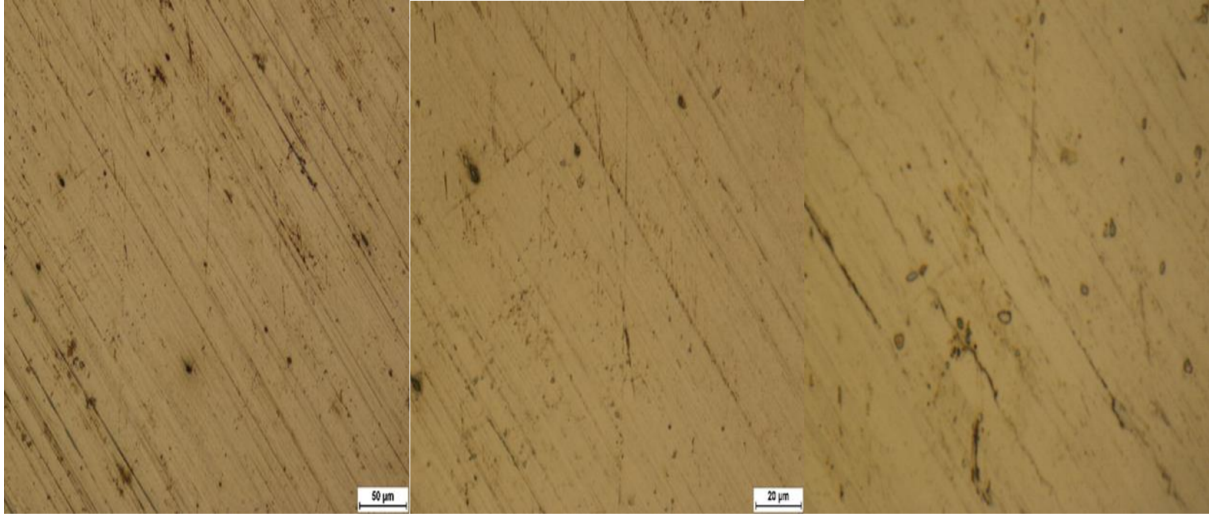
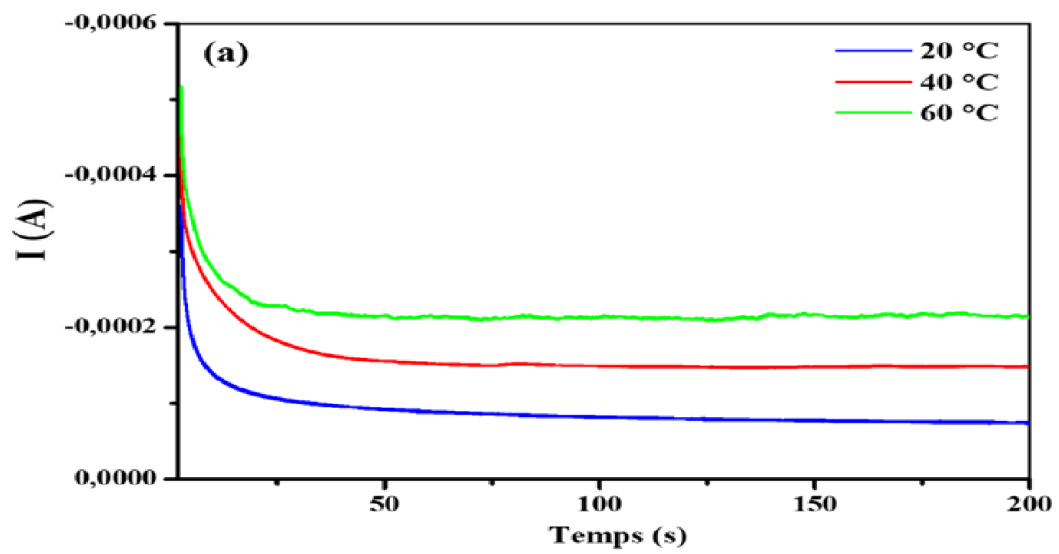


Figure 3 .24. Des images par microscope optique de la surface de l'acier en présence de 400 ppm de PAE à 20 °C.

b) Influence de Température

➤ Chronoampérométrie



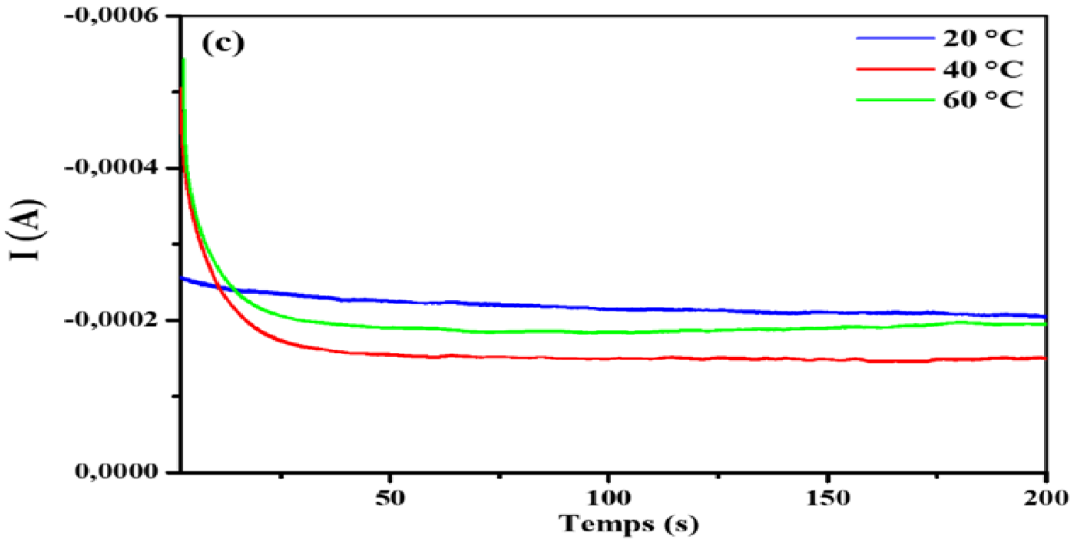


Figure 3 25. Courbes chronoampérométriques enregistrées sur l'électrode de l'acier au Carbone à différentes températures dans une solution carbonique de 120 mg.L-1, (a) En absence d'inhibiteur et (c) en présence de 400 ppm de PAE.

Après l'ajout de 400 ppm de PAE et à des températures élevées de 40°C et 60°C, on note une diminution du courant électrique, suggérant une inhibition partielle de la formation de dépôts de CaCO₃. Cela indique que l'inhibiteur de PA peut être moins efficace à des températures plus élevées en raison de leur moindre stabilité ou activité. Les réactions chimiques et électrochimiques sont accélérées à des températures élevées, ce qui peut influencer les performances de l'inhibiteur. Par conséquent, les propriétés des extraits aqueux de PA peuvent être altérées par les conditions thermiques, réduisant leur efficacité dans la prévention de la formation de CaCO₃. Lors de l'utilisation d'inhibiteurs de PA dans des environnements à haute température, il est essentiel de prendre en compte l'effet de la température.

La diminution des performances d'inhibition de l'entartrage est attribuée sans aucun doute à la diminution de la capacité d'adsorption (désorption) des composés organiques de PAE à température élevée. En effet, la diminution de l'efficacité avec la température a été expliquée comme le résultat des interactions physiques de type Van der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. L'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur de PAE

➤ Microscope optique

✚ à 40 °C

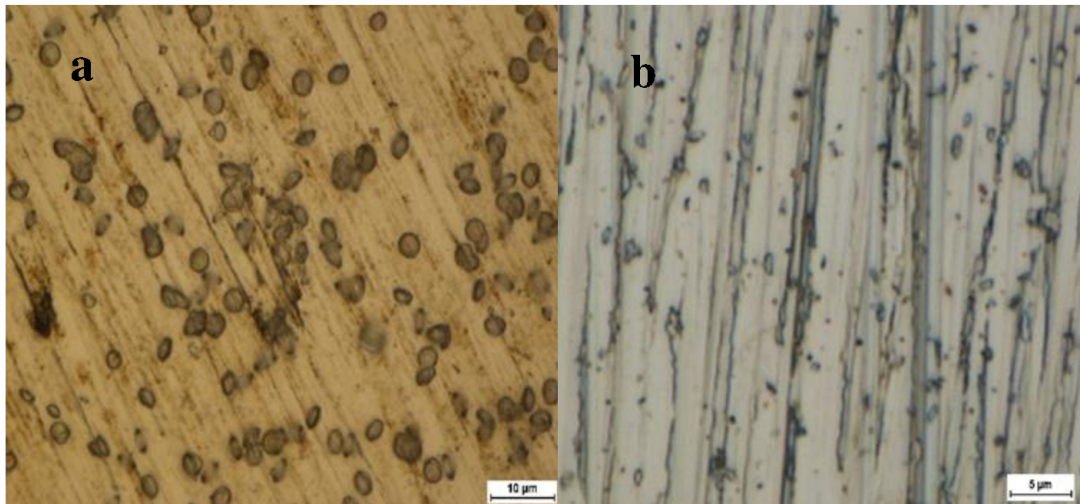


Figure 3 26. Des images par microscope optique de la surface de l'acier à 40 °C : (a) En absence d'inhibiteur et (b) en présence de 400 ppm de PAE

✚ à 60 °C

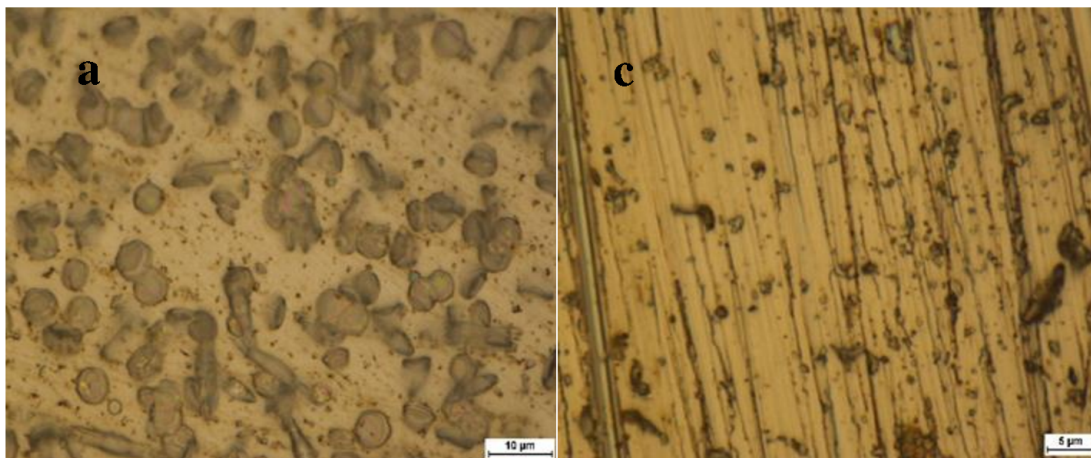


Figure 3 27. Des images par microscope optique de la surface de l'acier à 60 °C : (a) En absence d'inhibiteur et (c) en présence de 400 ppm de PAE.

Ces résultats permettent de conclure que l'extrait aqueux de PAE n'est pas efficace à 40 et 60°C et nous pouvons supposer que la température et l'inhibiteur influencent la cinétique de la formation du dépôt, conduisant à une couche non stable.

3.3.3. Comparaisons entre SPE et PAE

En comparant les résultats de deux extraits, on conclut que, pour une concentration de 200 ppm de *Spergularia Rubra* et 400 ppm de *Paronychia Argentea*, les courbes montrent un courant électrique constant. Cette observation suggère que l'électrode utilisée n'est pas recouverte d'une couche de CaCO_3 . En d'autres termes, les courants électriques mesurés restent stables, ce qui indique que la présence de ces inhibiteurs à ces concentrations spécifiques empêche la formation de dépôts indésirables de CaCO_3 sur l'électrode.

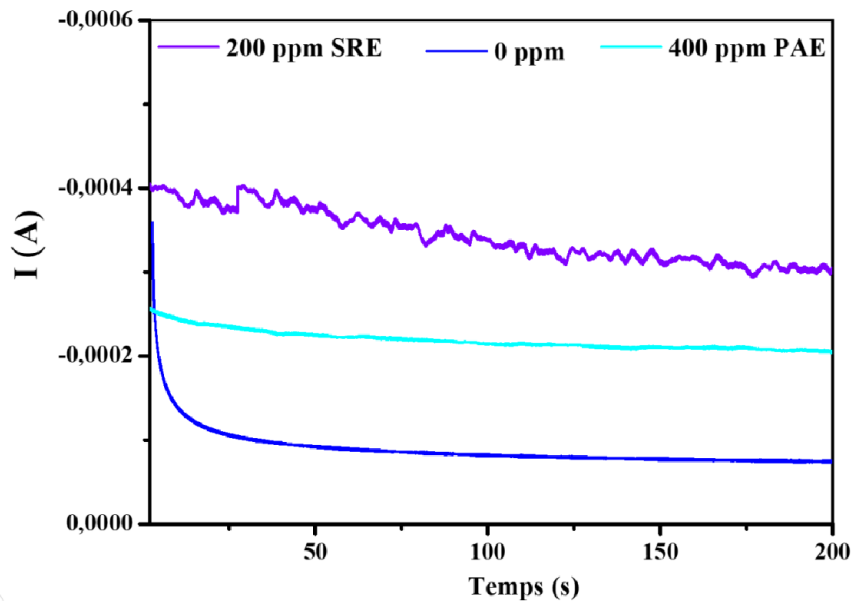


Figure 3 28. Courbes chronoampérométriques enregistrées sur l'électrode de l'acier au Carbone aux concentrations optimales des extraits, dans une solution carbonique de 120 mg.L^{-1} , à 20°C .

Les concentrations de 200 ppm de *Spergularia Rubra* et 400 ppm de *Paronychia Argentea* ont démontré leur efficacité pour inhiber la formation de CaCO_3 sur la partie active de l'électrode. Cela signifie que ces concentrations sont capables de réduire de manière significative la formation indésirable de dépôts de CaCO_3 sur l'électrode, ce qui est bénéfique pour son bon fonctionnement.

Il est intéressant de noter que la concentration optimale nécessaire pour inhiber la formation de CaCO_3 est plus faible dans le cas du *Spergularia Rubra* que la *Paronychia Argentea*. Cela confirme que la *Spergularia Rubra* est nettement plus efficace que *Paronychia Argentea* en termes d'inhibition de la formation de CaCO_3 .

3.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'identifier et comparer la forme cristalline du tartre formé sur le substrat du cuivre en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs naturels, une analyse par la diffraction des rayons X a été effectuée. Les spectres DRX des dépôts du tartre obtenus sont représentés sur la **Figure 3.29**.

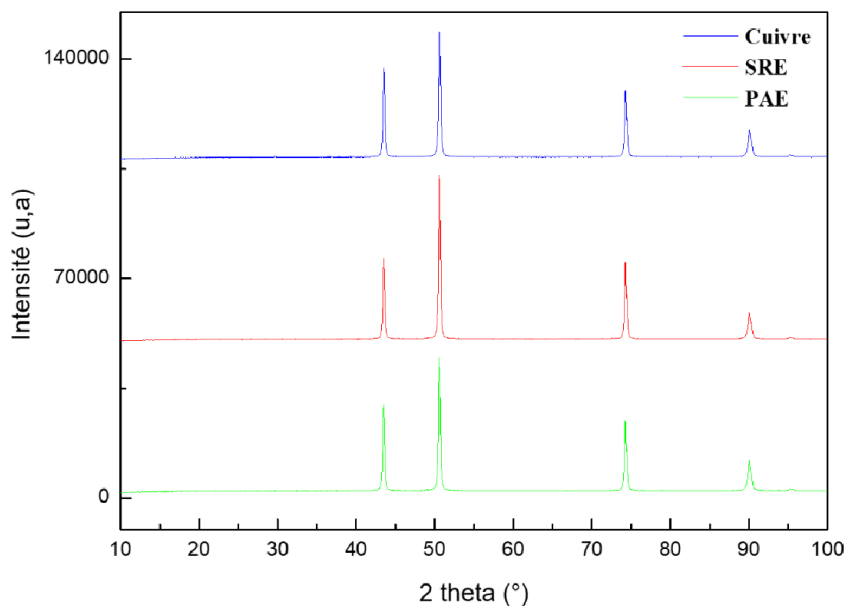


Figure 3. 29. Spectres de diffraction des rayons X des dépôts du tartre obtenus en absence et en présence d'inhibiteurs naturels

En comparaison avec la carte JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) Réf. C code. 00-004-0836 de la poudre de cuivre .On note uniquement la présence du cuivre pour les trois spectres. Cependant, il est indispensable d'utiliser la diffraction des rayons X en incidence rasante afin de déterminer la distribution de Tartre ainsi que les couches inhibitrices adsorbées sur la surface des substrats.

Name and formula

Reference code:	00-004-0836
Mineral name:	Copper, syn
PDF index name:	Copper
Empirical formula:	Cu
Chemical formula:	Cu

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3,6150
b (Å):	3,6150
c (Å):	3,6150
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000

Calculated density (g/cm³): 8,94
Measured density (g/cm³): 8,95
Volume of cell (10⁶ pm³): 47,24
Z: 4,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Educational pattern
Forensic
NBS pattern
Quality: Star (S)

Comments

Color: Red
General comments: Impurities from 0.001-0.01%, Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn.
Measured density and color from *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 99*.
Sample source: Sample from metallurgical laboratory of NBS, Gaithersburg, MD, USA.
Sample preparation: It had been heated in an H₂ atmosphere at 300 C.
Additional pattern: See ICSD 64699 (PDF 85-1326).
Melting point: 1083°
Temperature: Pattern taken at 26 C.

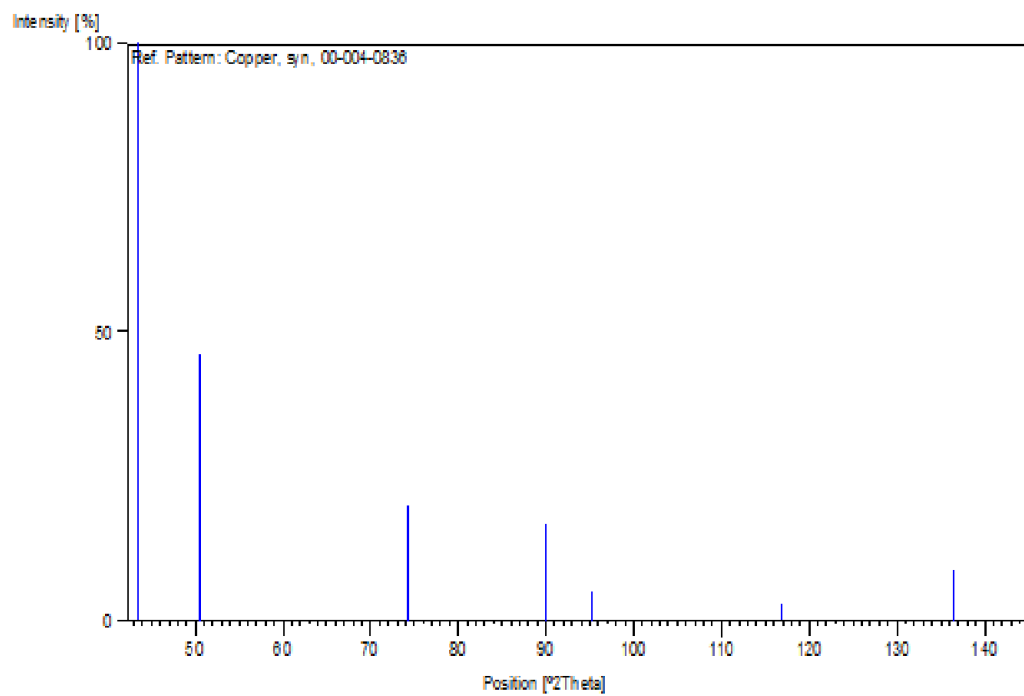
References

Primary reference: Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 15, (1953)*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,08800	43,298	100,0
2	2	0	0	1,80800	50,434	46,0
3	2	2	0	1,27800	74,133	20,0
4	3	1	1	1,09000	89,934	17,0
5	2	2	2	1,04360	95,143	5,0
6	4	0	0	0,90380	116,923	3,0
7	3	3	1	0,82930	136,514	9,0
8	4	2	0	0,80830	144,723	8,0

Stick Pattern



Conclusion

Le présent travail consiste à étudier l'effet d'inhibition des extraits aqueux de deux plantes, à savoir la *Spergularia rubra* SRE et la *Paronychia argentea* PAE, sur le comportement antitartre de deux métaux, le cuivre et l'acier au carbone X70.

L'effet inhibiteur de l'extrait de *Spergularia Rubra* et *Paronychia Argentea* a été étudié en utilisant différentes techniques, notamment l'étude électrochimique (Chronoampérométrie), l'analyse de surface par microscope optique, la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie FTIR (Infrarouge à Transformée de Fourier)

La spectroscopie UV-visible et la spectroscopie FTIR et le criblage photochimique ont permis d'identifier les composés présents dans les extraits. Les résultats ont révélé la présence de divers composés bioactifs tels que des flavonoïdes, des saponines, des tanins, des terpénoïdes, des quinones, des alcaloïdes et des polyphénols, qui pourraient contribuer à l'activité inhibitrice des extraits.

Dans cette étude, nous avons pu réaliser des expériences d'électrodéposition. La densité de courant a atteint $-0,000045 \text{ A/cm}^2$, ce qui correspond à la formation d'un dépôt compact et adhérent de carbonate de calcium (CaCO_3) à la surface de l'électrode.

Les résultats obtenus indiquent que les extraits de *Spergularia rubra* (SRE) et *Paronychia argentea* (PAE) sont efficaces pour prévenir la formation de dépôts sur la surface des matériaux étudiés à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. En présence d'inhibiteurs, on observe un changement du courant résiduel avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. Cela suggère que la vitesse d'électrodéposition du carbonate de calcium est ralenti. Une inhibition maximale de la formation de CaCO_3 a été obtenue à 150 ppm de SRE et à 300 ppm de PAE sur le cuivre. Pour l'acier au carbone X70, l'inhibition maximale était à 200 ppm de SRE et à 400 ppm de PAE.

Les résultats ont également confirmé le rôle favorable de la température sur le dépôt calcaire. Ces résultats permettent aussi de conclure que l'extrait aqueux de PA et SR ne sont pas efficaces à haute température.

De plus, les résultats suggèrent que SRE est l'inhibiteur le plus efficace, car il montre son activité inhibitrice même à une concentration très faible. Cela démontre le potentiel de SRE comme un inhibiteur particulièrement puissant et prometteur pour prévenir la formation de dépôts.

Dans le cadre des perspectives futures et à la lumière des résultats obtenus, nous pouvons suggérer quelques actions envisagées pour la poursuite de ce travail :

- ✓ Etudier l'effet antitartre de ces substances naturelles par d'autres techniques tels que : la spectroscopie d'impédance électrochimique afin de mieux éclaircir et différencier les phénomènes réactionnels existants.
- ✓ Calculer le taux d'efficacité d'inhibition d'entartrage de ces inhibiteurs vert.
- ✓ Faire une étude complémentaire : anticorrosion et antitartre.
- ✓ Mettre en œuvre d'autres techniques de caractérisation de surface telles que : la Microscopie électronique à balayage(MEB).

Référence

[1] Bottero Industrial Scale Deposition of Calcium Carbonate Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 47, no. 8, 2008, pp. 2531-2543]

[2][BEDDIAF HADJER La Qualité Des Eaux Sur Les Conduites De Réseau d'AEP De les régions (HMD-Touggourt) Mémoire du projet de fin d'étude UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA]

[3][S. S. Amiri et al. "Green Inhibitors for Scale Prevention in Industrial Systems: A Review" Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 55, no. 35, 2016, pp. 9323-9339.]

[4] 1 Amaury BUVIGNIER, Hélène CHEAP-CHARPENTIER, Fabrice CHAUSSEC, Guénolé CHAUSSEC, L'entartrage et son inhibition dans les réseaux d'eaux industrielles K390 v1 10 avr. 2023

[5] AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à l'évaluation de l'innocuité et de l'efficacité de procédés anti-tartre « non conventionnels » dans les réseaux de distribution d'eau destinée à la consommation humaine Maisons-Alfort, le 9 janvier 2019

[6] Daniel BILLON-LANFRAY Les dépôts minéraux et leurs traitements Traitement des eaux de refroidissement W9003 v2 10 sept. 2019

[7]. Mme AIDOUD Roumaïssa Etude de l'effet de certains inihibiteurs sur le pouvoir entratant de l'eau potable de la ville ain kebira Thèse de Doctorat l'Université UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 2017

[8].Y. BENDAOU. Contribution a l'étude des procédés électrochimique d'adoucissement des eaux dures. Thèse de Doctorat l'Université de Constantine 2015.

[9] H. Elfil , « Étude des mécanismes, de la prévention, et de la prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium ». Rapport de synthèse des travaux de recherche, École National d'Ingénieur de Gabes, (2005).

[10].Y. HANAFI Caractérisation électrochimique de l'entartrage et inhibition par l'acide hydroxypropylenediphosphonique : cas de la pompe à vide de la papeterie de BABA-ALI ; Thèse de Doctorat l'Université Boumerdes, Octobre 2005.

[11] Hort C. contribution a l'étude des phénomènes d'entartrage : influence de solide en contact avec le liquide sur la cinétique de précipitation. Thèse de doctorat. INSA de Toulouse. France 1994

[12]Roques H. Fondements théoriques du traitement chimique des eaux. vol I. 519. 1990.

[13] Leroy P .Mécanisme de la précipitation du carbonate de calcium , Tribune de l'eau vol 47. n°567/1. 37 42 .1994

[14] Dedieu L, Hort C, Martin Dominiguez A, Rola M, Roques H. contribution a l'étude des phénomènes d'entartrage 1er partie généralités et méthode d'étude LCGE . La tribune de l'eau 571(5) .3 19. 1994.

[15] Plummer L.N. et E. Busesnberg. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in solution between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃- CO₂-H₂O. Géochim.Cosmochimica Acta 46, 1011- 1040, 1982.

[16] ELFIL H., Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud de la tunisie : Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage. Thèse Doctorat.N° 507. INSA Toulouse, Février 1999.

[17] DAVIES. L. W. Ion association. Ed. Butterworth, London 1962.

- [18] M. TLILI. Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage. Thèse de doctorat. Université de Sfax (Tunisie), 2002.
- [19] BRECEVIC L, NIELSEN A. E Solubility of amorphous calcium carbonate, *J Cryst Growth*, 98, 504-510, 1989.
- [20] M. M. TLILI, M. Ben Amor, C. Gaberelli, S. Joiret, J. Maurin, P. Rousseau. Caracterisation of CaCO₃ hydrates by micro-Raman spectroscopy. *Of Raman Spectroscopy*.33, 10. 2001.
- [21] C Garcia, Etude de l'action d'un additif phosphoné sur l'entartrage et sur la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamiques d'une cellule à canal. Thèse de doctorat. PhD thesis. University of Paris VI, France.2000
- [22] B. Ziani. L Haddadi, Etude comparative de l'effet de deux inhibiteurs (vert et commercial) sur la cinétique de précipitation du carbonate de calcium, Université Bejaia, 2014.
- [23] A Manzola. S El Fil,. H Amor, M. Ben. Etude de l'entartrage par les eaux geothermales : influence du bois sur la precipitation de CaCO₃. 2003, *Journal-societe chimique de tunisie* , vol. 5, no 1, p. 145-158.
- [24] M. Ben Amor, D. Zgolli, M.M. Tlili, A.S. Manzola Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation *Desalination* 166 (2004) 79-84
- [25] Tlili .M.M, Elfil .H, Ben Amor .M l'inhibition chimique de l'entartrage :Détermination de la concentration efficace d'inhibiteur par les techniques LCGE et CEG. *Cahier de l'association scientifique européenne pour l'eau et la santé* 6 .29-39. 2001.
- [26] B.A. Abd-El-Nabey,¹ D.E. Abd-El-Khalek,² S. El-Housseiny³ and M.E. Mohamed¹ , Plant extracts as corrosion and scale inhibitors: A review , *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 4, 1287–1328
- [27] Olivier Hornera,b, *, Hélène Cheap-Charpentier a,b , Xavier Cachet c , Hubert Perrot b , Jean Lédion d , Dominique Gelus e , Nathalie Pécoul e , Marc Litaudon c , Fanny Roussi c, Antiscalant properties of Herniariaglabraaqueous solution, *Desalination* 409 (2017) 157-162
- [28] G. Vasyliév† , V. Vorobyova, T. Zhuk, O. Kalinchuk , Agricultural by-product extracts as scale inhibitors of mild steel in tap water , *Materials Today: Proceedings* 50 (2022) 477–482

- [29] Zakiyeh Mohammadi, Mansour Rahsepar, The use of green *Bistorta Officinalis* extract for effective inhibition of corrosion and scale formation problems in cooling water system, *Journal of Alloys and Compounds* 770 (2019) 669e678
- [30] H. Zhang, F. Weng, X. Jin, H. Zhu, A botanical polysaccharide extracted from abandoned corn stalks: modification and evaluation of its scale inhibition and dispersion performance, *Desalination* 326 (2013) 55–61.
- [31] A. Vilorio, L. Castillo, J.A. Garcia, M.A. Carrasquero Ordaz and E.V. Torin, Process using Aloe for inhibiting scale, United States Patent US 8,039,421 B2 (2011).
- [32] Tony Lourteau, Hana Berrichea,b,c, Karima Kécilic, Véronique Heimd, Damien Bricaultb, Marc Litaudone, Xavier Cachete, Fanny Roussie, Hubert Perrotb, Olivier Hornera,b, Hélène Cheap-Charpentiera,b, Scale inhibition effect of *Hylocereus undatus* solution on calcium carbonate formation, *Journal of Crystal Growth* 524 (2019) 125161
- [33] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, H. Abd-El-Rhmann, H. Aglan, A. Ludwick, Green anti-scalant for cooling water systems, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 11930–11940.
- [34] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khaled, A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution, *Desalination* 278 (2011) 337–342
- [35] M.BOURAADA Etude et valorisation des principes actifs des plantes médicinales Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem 2017
- [36] K. Ouldyeou et al, Evaluation de l'activité antioxydant et de la composition physico chimique d'extraits méthanoliques et aqueux de *spergularia rubra* L. d'Algérie. Edition de mars. Vol.8 N°1 (2022).
- [37] Livre Flore française ou description succincte de toutes les plantes qui croissent naturellement en France par M le chevalier de Lamarck
- [38] Alex Baumel. Écologie de la Sabline de Provence, *Arenaria provincialis*, synthèse des connaissances pour sa conservation. [Rapport de recherche] Aix Marseille Université (AMU); IMBE Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Ecologie marine et continentale, 2011

[39]"Flore descriptive et illustrée de la France de la Corse et des contrées limitrophes PAR L'abbé H. COSTE" de Jean-Pascal MILCENT Projet de numérisation de la flore de L'Abbé Coste par le réseau Tela botanica – 2011

[40] Abdelkhalek, A.; Al-Askar, A.A.; Alsubaie, M.M.; Behiry, S.I. First Report of Protective Activity of *Paronychiaargentea* Extractagainst Tobacco Mosaic Virus Infection. *Plants* 2021, *10*, 2435. 11 November 2021.

[41] S. Bouanania,b, C. Henchiri c, E. Migianu-Griffoni b, N. Aouf a, M. Lecouvey b, Pharmacological and toxicologicaleffects of *Paronychiaargentea* in experimental calcium oxalate nephrolithiasis in rats, *Journal of Ethnopharmacology* 129 (2010) 38–45, 2010.

[42] DEMELICOQ (baron) - Le *Paronychia argentea* Lam. Observé à MontherméprèsMézières (Ardenne française) en 1838 et 1865. - 1866, p. 307- 308 - Départ./Région : , *Bulletin de la SociétéBotanique de France*, 2, Tome 13 - Fascicule 1.

[43] ADJADJ Moufida,Activité antioxydante et anti-inflammatoire de la plante médicinale *Paronychiaa rgentea* L, Université Ferhat Abbas Sétif 1 Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, 2016.

[44]Al-Bakri, A. G., &Afifi, F. U. (2007). Evaluation of antimicrobialactivity of selected plant extracts by rapid XTT colorimetry and bacterialenumeration. *Journal of microbiologicalmethods*, 68(1), 19–25.

[45]Veeraraghavan, V. P., Hussain, S., Balakrishna, J. P., & Mohan, S. K ,*ParonychiaArgentea*: A CriticalComprehensiveReview on its Diverse MedicinalPotential and Future as Therapeutics. *Pharmacognosy Journal*, 12(5).. (2020).

[46] K. Ouldyeou et al, Evaluation de l'activité antioxydant et de la composition physicochimique d'extraits méthanoliques et aqueux de *spergularia rubra* L. d'Algérie. Edition de mars. Vol.8 N°1 (2022)

- [47] M. SOULEY KALLO et al, Enquête ethnobotanique et criblage phytochimique de quelques plantes tinctoriales du Niger en vue d'une valorisation en énergie solaire, / Int. J. Biol. Chem. Sci. 12(2): 867-883, 2018.
- [48] H. Benmehdi et al, Etude phytochimique des extraits de feuilles et de fruits de *Chamaerops humilis* L. J. Matière. Environ. Sci. 3 (2) (2012) 2028-2508 CODE: JMESCNC320-237 ISSN: 2028-2508 CODE: JMESCNC.
- [49] T. KODOM , Etudes et caractérisations de couches minces de semi- conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2011, page : 83.
- [50] G.Bahlakeh, B.Ramezanzadeh, A.Dehghani, M.Ramezanzadeh, Novel cost-effective and high-performance green inhibitor based on aqueous *Peganum harmala* seed extract for mild steel corrosion in HCl solution: Detailed experimental and electronic/atomic level computational explorations, Journal of Molecular Liquids 283 (2019) 174–195.
- [51] Myriam Nobial. Etude du mécanisme de germination croissance de l'oxyde de zinc à l'aide de mesures in-situ et simultanées électrochimiques et optiques.. Autre. Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, 2006. Français. ffNNT : ff. fftel-01378664f
- [52] S. Ameer, Typologie des marnes et des argiles de la région de Draa Ben Khada (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).(2016).
- [53] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch , Principles of Instrumental Analysis ,septembre 2021
- [54] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, George S. Kriz, and James R. Vyvyan , Introduction to Spectroscopy , septembre 2021
- [55] Douglas B. Murphy, Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging ,septembre 2021