



**HAL**  
open science

# Étude de revêtements élaborés par le procédé sol-gel sur des surfaces métalliques pour des applications antitartres

Soumaya Nouigues

► **To cite this version:**

Soumaya Nouigues. Étude de revêtements élaborés par le procédé sol-gel sur des surfaces métalliques pour des applications antitartres. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2024. Français. NNT : 2024SORUS216 . tel-04753035

**HAL Id: tel-04753035**

**<https://theses.hal.science/tel-04753035v1>**

Submitted on 25 Oct 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Sorbonne Université

*École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre – ED 388*

*Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques - UMR8235  
Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris - UMR7574*

**THÈSE** présentée par :  
**Soumaya NOUIGUES**

**Étude de revêtements élaborés par le procédé sol-gel  
sur des surfaces métalliques pour des applications  
antitartres**

Soutenue le 24/09/2024

**Devant le jury composé de :**

M. **Xavier CARRIER**, Professeur, Sorbonne Université, Président

M. **Hervé MUHR**, Directeur de Recherche, Université de Lorraine, Rapporteur

Mme **Sabrina MARCELIN**, Ingénieure de recherche, INSA de Lyon, Rapporteur

M. **Hubert PERROT**, Directeur de Recherche, Sorbonne Université, Directeur de thèse

Mme **Hélène CHEAP-CHARPENTIER**, Enseignante chercheuse, EPF, Co-encadrante de thèse

Mme **Christel LABERTY-ROBERT**, Professeure, Sorbonne Université, Co-Directrice de thèse



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mes superviseurs de thèse : Monsieur Hubert Perrot, Directeur de Recherche au laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) de Sorbonne Université, Madame Hélène Cheap-Charpentier, Enseignante Chercheuse à l'EPF et au LISE et Madame Christel Laberty-Robert, Professeure à Sorbonne Université et travaille au laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP). Je leur suis reconnaissante pour leur confiance, leur temps, leurs conseils ainsi que leur disponibilité. Cette expérience d'encadrement m'a permis de développer mes compétences à l'échelle scientifique et technique. Grâce à leur expertise et leur engagement, nous avons pu mener à bien ce projet. C'était un plaisir de travailler avec eux. En effet, la particularité de ce projet réside dans la complémentarité de mes encadrants. Je leur adresse ma sincère gratitude pour tout le travail accompli et les qualités acquises.

Je voudrais également remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce projet. Je remercie Monsieur Hervé Muhr, Directeur de recherche au laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à l'université de Lorraine et Madame Sabrina Marcelin, Ingénieure de Recherche au laboratoire MatéiS de l'INSA de Lyon d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Xavier Carrier, Professeur au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) de Sorbonne Université, d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse.

Je remercie profondément tous les membres du LISE pour leur disponibilité et leur aide notamment : Madame Françoise Pillier pour les analyses au microscope électronique à balayage, Monsieur Cyrille Bazin pour les mesures par diffraction des rayons X, Madame Florence Billon pour les dépôts d'acier inoxydable, Monsieur Axel Desnoyers de Marbaix et Monsieur Nelson Acevedo pour la conception des cellules de la microbalance. Je remercie également Madame Isabelle LEFEBVRE et Madame Martine CHADUC du LISE pour leur disponibilité et leur efficacité dans le traitement des démarches administratives.

Je remercie également les doctorants, post-doctorants et stagiaires rencontrés tout au long de cette magnifique expérience. Spécialement, je tiens à remercier : Adnane, Juan, Nelson, Alex, Pilar, Sophia, Yanis, Sean, Nada, Suqian, Caroline, Fairouz, Camille, Hugo, Borhan, Maxime, Mame et Chams.

*À mes parents,*

*À mon mari et mon fils,*

*À la mémoire de mon frère et de mon grand-père,*

*À toute ma famille et à tous ceux qui me sont chers.*

## Liste des abréviations

**°f** : Degré Français

**AFM** : Microscope à Force Atomique

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**DTPMPA** : Acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique

**ECS** : Electrode au Calomel Saturé

**EQCM** : Microbalance Electrochimique à Cristal de Quartz

**ETEOS** : Ethyltriméthoxysilane

**FTIR-ATR** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée

**MEB** : Microscope Electronique à Balayage

**MEMO** : 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate

**PCR** : Précipitation Contrôlée Rapide

**QCM** : Microbalance à Cristal de Quartz

**QCM-D** : Microbalance à Cristal de Quartz par Dissipation

**SQCM** : Microbalance à Cristal de Quartz avec une Surface pré-entartrée

**t<sub>E</sub>** : Temps d'Entartrage

**TEOS** : Orthosilicate de tétraéthyle

**TH** : Titre Hydrotimétrique

**t<sub>p</sub>** : Temps de Précipitation

**V<sub>E</sub>** : Vitesse d'Entartrage

**V<sub>p</sub>** : Vitesse de Précipitation

**XPS** : Spectroscopie de Photoélectrons X

# Listes des Figures

## Chapitre I : Étude bibliographique

<b>Figure I. 1 :</b> Représentation schématique des échanges de matière aux différentes interfaces .....	28
<b>Figure I. 2 :</b> Diagramme de répartition des espèces issues de CO <sub>2</sub> en fonction du pH.....	29
<b>Figure I. 3 :</b> Illustration de la nucléation homogène et hétérogène.....	31
<b>Figure I. 4 :</b> Angle de contact formé entre le germe et la surface.....	32
<b>Figure I. 5 :</b> (a) Structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) (b) Micrographie MEB de la calcite.....	34
<b>Figure I. 6 :</b> (a) Structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras), (b) Micrographie MEB de l'aragonite.....	34
<b>Figure I.7 :</b> (a) Structure cristallographique de la vaterite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras), (b) Micrographie MEB de la vaterite.....	35
<b>Figure I. 8 :</b> Potentiel entartrant en fonction de degré de sursaturation .....	36
<b>Figure I. 9 :</b> Effet de la température sur la solubilité du carbonate de calcium.....	37
<b>Figure I. 10 :</b> Exemples des phosphonates utilisés comme antitartres : Phosphonate (a), Acide 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique(PBTCA) (b), acide amino(triméthylènephosphonique) (ATMP) (c) et DTPMPA (d).....	42
<b>Figure I. 11 :</b> Schéma général du procédé sol-gel .....	45
<b>Figure I. 12 :</b> Mécanisme d'hydrolyse acide proposé par Pohl et Osterholtz.....	50
<b>Figure I. 13 :</b> Mécanisme de l'hydrolyse sous catalyse basique .....	50
<b>Figure I. 14 :</b> Principales étapes du dip-coating.....	51
<b>Figure I. 15 :</b> Exemples d'organosilanes utilisés comme précurseurs.....	53

## Chapitre II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

<b>Figure II. 1 :</b> Représentation de la rugosité quadratique moyenne (RMS).....	70
<b>Figure II. 2 :</b> Dispositif expérimental de la PCR.....	73
<b>Figure II. 3 :</b> Courbes de pH et de résistivité en fonction du temps d'une eau synthétique de CaCO <sub>3</sub> à 25 °f sans inhibiteur et à 30 °C.....	73
<b>Figure II. 4 :</b> Face supérieure d'un disque de quartz avec la couche d'or.....	75
<b>Figure II. 5 :</b> Résonateur à quartz et son montage pour des mesures QCM.....	75
<b>Figure II. 6 :</b> Dispositif expérimental de l'EQCM.....	76

<b>Figure II. 7 :</b> Courbes de l'évolution du courant relatif ( $I/I_0$ ) et de la variation de la masse ( $\Delta m$ ) obtenues par EQCM, pour une eau synthétique de $\text{CaCO}_3$ à 25 °f sans inhibiteur à 30 °C... 77	
<b>Figure II. 8 :</b> Circuit équivalent BVD ..... 78	
<b>Figure II. 9 :</b> Montage expérimental de la SQCM ..... 80	
<b>Figure II. 10 :</b> Cellule SQCM développée au LISE par impression 3D. .... 81	
<b>Figure II. 11 :</b> Courbe de la variation de la masse déposée sur la surface pré-entartrée obtenue par SQCM, pour une eau synthétique à 25 °f sans inhibiteur, à 30 °C et $\delta = 11$ . .... 81	

### **Chapitre III : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ANTITARTRES D'UN REVÊTEMENT HYBRIDE ÉLABORÉ À PARTIR DES ORGANOSILANES PAR LA MÉTHODE SOL-GEL**

<b>Figure III.1 :</b> Précurseurs utilisés pour l'élaboration du revêtement hybride, (a) TEOS et (b) MEMO. .... 87	
<b>Figure III.2 :</b> Réactions d'hydrolyse du TEOS (a) et du MEMO (b). .... 88	
<b>Figure III. 3 :</b> Réactions de condensation. .... 89	
<b>Figure III.4 :</b> Mécanisme simplifié de la liaison entre le sol et la surface métallique (M étant le métal)..... 90	
<b>Figure III. 5 :</b> Structure du revêtement sur la surface métallique déposée sur l'électrode d'or du résonateur à quartz d'une QCM. .... 92	
<b>Figure III. 6 :</b> Spectre IR de la surface active de l'électrode de résonateur à quartz non revêtue (la couche d'or). .... 93	
<b>Figure III. 7 :</b> Spectre FTIR-ATR d'un revêtement hybride (TEOS/MEMO) déposé sur un résonateur à quartz. .... 94	
<b>Figure III. 8 :</b> Images MEB de la surface active de l'électrode de résonateur à quartz sans (a) et avec le film hybride (b). .... 95	
<b>Figure III. 9 :</b> Analyse AFM de la couche d'or (a) sans et (b) avec revêtement ..... 96	
<b>Figure III.10 :</b> Évolution de la masse déposée de $\text{CaCO}_3$ par QCM sur l'or nu (courbe en orange) et sur l'acier 316 L (courbe en vert) avec une eau à 25 °f et à 30 °C, coefficient de sursaturation $\delta = 11$ ..... 98	
<b>Figure III. 11 :</b> Analyse AFM de l'acier inoxydable 316 L..... 99	
<b>Figure III. 12 :</b> Micrographies MEB des cristaux de $\text{CaCO}_3$ formés après PCR (a, b, c) et diagramme de diffraction des rayons X correspondant..... 101	

<b>Figure III.13 :</b> Micrographies MEB des cristaux de CaCO <sub>3</sub> formés sur la surface d'or (a, b, c) et spectre DRX correspondant (d) après le test d'entartrage.....	102
<b>Figure III. 14 :</b> Micrographies MEB des cristaux de CaCO <sub>3</sub> formés sur la surface d'acier inoxydable 316L (a, b, c) et spectre DRX correspondant (d) après le test d'entartrage. ....	103
<b>Figure III. 15 :</b> Évolutions de la masse déposée de CaCO <sub>3</sub> sur l'or non revêtu (a) et l'or revêtu (b), l'acier 316L revêtu (c) et l'acier 316L nu (d). Eau synthétique à 25 °f et 30 °C, δ = 11.104	
<b>Figure III. 16 :</b> Micrographies MEB des cristaux de CaCO <sub>3</sub> formés sur la surface de revêtement hybride (TEOS/MEMO) déposé sur l'or (a, b, c) et le diagramme DRX correspondant (d). 107	
<b>Figure III. 17 :</b> Micrographies MEB des cristaux de CaCO <sub>3</sub> formés sur la surface de revêtement hybride (TEOS/MEMO) déposé sur l'acier 316L (a, b, c) et le diagramme DRX correspondant (d). ....	108

## **Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES**

<b>Figure IV. 1 :</b> Structure chimique de l'acide stéarique. ....	120
<b>Figure IV. 2 :</b> Comparaison des valeurs moyennes de l'angle de contact obtenues avec les revêtements issus du sol1 et du sol2.....	121
<b>Figure IV. 3 :</b> Spectres FTIR-ATR des revêtements hybrides issus du sol1 (a), du sol2 (b) et de l'acide stéarique seul (c). ....	122
<b>Figure IV. 4 :</b> Analyses AFM des revêtements issus du sol1 (a) et du sol2 (b).....	124
<b>Figure IV. 5 :</b> Images MEB des revêtements issus du sol1 (a) et du sol2 (b) déposés sur une électrode d'or.....	125
<b>Figure IV. 6 :</b> Évolution de la variation de masse $\Delta m$ en fonction du temps sur l'or revêtu avec le sol1 (a) et le sol2 (b).....	128
<b>Figure IV. 7 :</b> Micrographies MEB des cristaux de CaCO <sub>3</sub> formés sur la surface du revêtement hybride sol2 (TEOS/MEMO avec acide stéarique imprégné) déposé sur la couche d'or de l'électrode (a, b) et le diagramme DRX correspondant (c). ....	129
<b>Figure IV. 8 :</b> Schéma récapitulatif de différentes étapes d'élaboration du revêtement (sol3). .....	131
<b>Figure IV. 9 :</b> Micrographie MEB de la section transversale du revêtement issu du sol3 déposé sur l'électrode d'or d'une QCM.....	132

<b>Figure IV. 10 :</b> Comparaison des valeurs moyennes d'angle de contact entre des revêtements issus du sol1 (TEOS/MEMO), du sol2 (TEOS/MEMO avec acide stéarique imprégné) et du sol3 (TEOS/MEMO avec acide stéarique inséré). .....	133
<b>Figure IV. 11 :</b> Spectres FTIR-ATR des revêtements issus du sol1 TEOS/MEMO (a), du sol2 TEOS/MEMO avec l'acide stéarique imprégné (b), du sol3 TEOS/MEMO avec l'acide stéarique inséré (c) et l'acide stéarique seul (d). .....	134
<b>Figure IV. 12 :</b> Analyse AFM des revêtements issus du sol1 (a), du sol2 (b) et du sol3 (c). .....	136
<b>Figure IV. 13 :</b> Courbes gravimétriques de l'évolution de la variation de la masse déposée $\Delta m$ en fonction du temps sur la surface de l'électrode revêtue avec les revêtements issus du sol3 (a), du sol1 (b) et du sol2 (c). .....	137
<b>Figure IV. 14 :</b> Micrographies MEB des cristaux de $\text{CaCO}_3$ formés sur la surface de revêtement hybride sol3 (TEOS/MEMO avec acide stéarique inséré) déposé sur une électrode d'or de la QCM (a, b) et le diagramme DRX correspondant (c). .....	139
<b>Figure IV. 15 :</b> Structure chimique d'ETEOS. ....	142
<b>Figure IV. 16 :</b> Etapes d'élaboration du sol4 à partir de TEOS et d'ETEOS. ....	142
<b>Figure IV. 17 :</b> Réactions d'hydrolyse du TEOS (a) et de l'ETEOS (b). ....	144
<b>Figure IV. 18 :</b> Réactions de condensation du sol4. ....	145
<b>Figure IV. 19 :</b> Micrographie MEB d'une section transversale du revêtement issu du sol4 déposée sur la surface active de l'électrode de résonateur à quartz. ....	145
<b>Figure IV. 20 :</b> Angles de contact moyens obtenus avec les revêtements issus des sol1 et sol4. ....	146
<b>Figure IV. 21 :</b> Spectres FTIR-ATR des revêtements issus du sol2 TEOS/MEMO (a) et du sol4 TEOS/ETEOS (b). .....	147
<b>Figure IV. 22 :</b> Analyse AFM du revêtement issu du sol4. ....	148
<b>Figure IV. 23 :</b> Courbes gravimétriques de la variation de la masse déposée en fonction du temps sur la surface active de l'électrode revêtue avec le sol1 (a), sol3 (b) et le sol4 (c). ....	149
<b>Figure IV. 24 :</b> Micrographies MEB des cristaux de $\text{CaCO}_3$ formés sur la surface de revêtement hybride issu du sol4 (TEOS/ETEOS) (a et b) et le diagramme DRX correspondant (c). .....	150
<b>Figure IV. 25 :</b> Mécanisme récapitulatif du chapitre IV présentant le mécanisme d'action antitartre d'un revêtement hydrophobe VS revêtement hydrophile. ....	153

## **Chapitre V : EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

<b>Figure V.1 :</b> Structure chimique du DTPMPA.....	159
<b>Figure V. 2 :</b> Evolution du pH (1) et la résistivité (2) en fonction du temps pour une solution d'eau synthétique à 25 °f sans DTPMPA (a) et avec différentes concentrations de DTPMPA : 0,001 mg·L <sup>-1</sup> (b); 0,01 mg·L <sup>-1</sup> (c); 0,1 mg·L <sup>-1</sup> (d) et 0,5 mg·L <sup>-1</sup> (e) à 30 °C.....	162
<b>Figure V. 3 :</b> Evolution de l'efficacité de l'inhibition (EI) en fonction de la concentration du DTPMPA pour une solution d'eau synthétique à 25 °f et à 30 °C.....	164
<b>Figure V. 4 :</b> Micrographies MEB et diagrammes DRX des cristaux de CaCO <sub>3</sub> formés dans les solutions d'essai à 25 °f après la PCR sans DTPMPA et avec DTPMPA à différentes concentrations : (1 et 4) 0 mg·L <sup>-1</sup> ; (2 et 5) 0,01 mg·L <sup>-1</sup> et (3 et 6) 0,1 mg·L <sup>-1</sup> . ....	165
<b>Figure V. 5 :</b> Courbes de l'évolution du courant relatif (I/I <sub>0</sub> ) obtenues par EQCM pour une solution d'eau synthétique à 25 °f, 30 °C sans DTPMPA et avec DTPMPA : 0 mg·L <sup>-1</sup> (a), avec 0,5 mg·L <sup>-1</sup> (b), 1 mg·L <sup>-1</sup> (c), 2 mg·L <sup>-1</sup> (d), 4 mg·L <sup>-1</sup> (e).....	168
<b>Figure V. 6 :</b> Evolution de la variation de la masse de CaCO <sub>3</sub> déposée sur une électrode d'or obtenue par EQCM pour une solution d'eau synthétique à 25 °f, 30 °C sans DTPMPA et avec DTPMPA : 0 mg·L <sup>-1</sup> (a), avec 0,5 mg·L <sup>-1</sup> (b), 1 mg·L <sup>-1</sup> (c), 2 mg·L <sup>-1</sup> (d), 4 mg·L <sup>-1</sup> (e). ....	169
<b>Figure V. 7 :</b> Images MEB de dépôt de CaCO <sub>3</sub> après l'EQCM sans (a, b) et avec 1 mg·L <sup>-1</sup> de DTPMPA (c, d). ....	172
<b>Figure V. 8 :</b> Illustration schématique des paramètres de la rugosité d'un film déposé sur une électrode métallique de QCM. ....	173
<b>Figure V. 9 :</b> Courbes de l'évolution de la variation de la masse (Δm) déposée sur une SQCM en fonction de la concentration de DTPMPA pour une eau synthétique à 25 °f.....	175
<b>Figure V. 10 :</b> Courbes d'évolution de la variation de la masse (Δm) déposée en fonction de la concentration de DTPMPA obtenues par SQCM pour une eau synthétique avec δ = 11 à 30 °C, 35 °C et 40 °C : (a) sans DTPMPA à 30 °C, (b) sans DTPMPA à 35 °C, (c) sans DTPMPA à 40 °C, (a') avec 0,05 mg·L <sup>-1</sup> de DTPMPA à 30 °C, (b') avec 0,05 mg·L <sup>-1</sup> de DTPMPA à 35 °C et (c') avec 0,05 mg·L <sup>-1</sup> de DTPMPA à 40 °C. ....	177
<b>Figure V. 11 :</b> Schéma récapitulatif de différentes étapes d'imprégnation de DTPMPA dans le revêtement hybride sol1. ....	181
<b>Figure V. 12 :</b> Spectres FTIR-ATR des revêtements issus du sol1 et du sol5 avec la couche d'or de l'électrode de travail comme référence.....	183

<b>Figure V. 13 :</b> Spectres FTIR-ATR des revêtements issus du sol1(a) et du sol5 avec la première (b) (partie en bleue) et la deuxième référence (c) (partie en orange).	183
<b>Figure V. 14 :</b> Comparaison des mesures d'angle de contact avant et après l'imprégnation du DTPMA.	184
<b>Figure V. 15 :</b> Spectres XPS du film issu du sol1 avant (a) et après l'imprégnation du DTPMPA (b)	186
<b>Figure V. 16 :</b> Micrographies MEB des revêtements issus du sol1 (1) et du sol5 (2) déposés sur la surface active de l'électrode d'or d'un résonateur à quartz.	187
<b>Figure V. 17 :</b> Analyses AFM de films hybrides déposés sur une électrode d'or de QCM issus du sol1 (a) et du sol5 (b) et les profils de la rugosité analysées aux hauteurs définis par les pointillées.	188
<b>Figure V. 18 :</b> Courbes de l'évolution de la variation de la masse ( $\Delta m$ ) obtenues par QCM pour une eau synthétique avec $\delta = 11$ et à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ : (a) sol1 (TEOS/MEMO), (b) sol5 (TEOS/MEMO avec DTPMPA imprégné).	190
<b>Figure V. 19 :</b> Analyse XPS du sol5 : spectres généraux avant la QCM (a), après 3 min du test d'entartrage (b) et à la fin de la QCM (c).	192
<b>Figure V. 20 :</b> Spectres de haute résolution du photopic Ca2p ( $\text{Ca}2p_{1/2}$ et $\text{Ca}2p_{3/2}$ ) avant la QCM (a), après 3 min du test d'entartrage (b) et à la fin de la QCM (c).	193
<b>Figure V. 21 :</b> Courbe d'étalonnage obtenue par spectrophotométrie UV-visible d'une solution de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ de $0,05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .	195
<b>Figure V. 22 :</b> Spectres d'absorption UV-Vis : (a) une solution étalon de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ à $0,05\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ et (b) l'échantillon prélevé après la QCM.	196
<b>Figure V. 23 :</b> Micrographies MEB des cristaux de $\text{CaCO}_3$ présents après 3 min de mesures QCM sur le film sol5 (a,b) et diagramme DRX correspondant (c).	198
<b>Figure V. 24 :</b> Micrographies MEB des cristaux de $\text{CaCO}_3$ présents après 30 min de mesures QCM sur le film sol5 (a,b) et diagramme DRX correspondant (c).	199
<b>Figure V. 25 :</b> Schéma récapitulatif du mécanisme d'action du film sol5 sur la formation du tartre.	201

# Liste des Tableaux

## Chapitre I : Étude bibliographique

<b>Tableau I. 1 :</b> Propriétés thermodynamiques des différentes formes cristallines de $\text{CaCO}_3$ à 25 °C : $K_s$ (produit de solubilité de $\text{CaCO}_3$ ) et $\Delta G_f^\circ$ (l'enthalpie libre de formation).....	35
<b>Tableau I. 2 :</b> Caractéristiques physiques du silicium avec $E_N$ : électronégativité du métal, $\delta_M$ : charge partielle, $r$ : rayon ionique et $N$ : nombre de coordination maximum de métaux tétravalents .....	47

## Chapitre II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

<b>Tableau II. 1 :</b> Précurseurs des films hybrides .....	71
---	----

## Chapitre III : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ANTITARTRES D'UN REVÊTEMENT HYBRIDE ÉLABORÉ À PARTIR DES ORGANOSILANES PAR LA MÉTHODE SOL-GEL

<b>Tableau III. 1 :</b> Conditions de dépôt de l'acier 316 sur le résonateur à quartz.....	90
<b>Tableau III. 2 :</b> Composition molaire des réactifs utilisés pour l'élaboration du sol .....	91
<b>Tableau III. 3 :</b> Conditions de dépôt du sol sur les substrats par dip-coating .....	91
<b>Tableau III. 4 :</b> Bandes caractéristiques du spectre FTIR-ATR de revêtement TEOS/MEMO .....	94
<b>Tableau III. 5 :</b> Comparaison de $\Delta f$ et $\Delta \Gamma$ sans et avec film dans l'eau et à l'air.....	97
<b>Tableau III. 6 :</b> Pourcentages des différentes variétés cristallines déposées sur l'or et l'acier 316L .....	103
<b>Tableau III. 7 :</b> Vitesses d'entartrage sur les substrats métalliques sans et avec film hybride .....	105
<b>Tableau III. 8 :</b> Pourcentages des différentes variétés cristallines déposées sur l'or revêtu avec le film hybride .....	107
<b>Tableau III. 9 :</b> Pourcentages des différentes variétés cristallines déposées sur l'acier 316L revêtu avec le film hybride.....	109

## **Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES**

<b>Tableau IV. 1</b> : Pics caractéristiques des spectres FTIR-ATR avec les références bibliographiques correspondantes .....	123
<b>Tableau IV. 2</b> : Masses des quantités déposées du sol1 et du sol2 obtenues par QCM.....	126
<b>Tableau IV. 3</b> : Comparaison de $\Delta f$ et $\Delta \Gamma$ dans l'eau et dans l'air du sol2 .....	127
<b>Tableau IV. 4</b> : Fractions molaires de chaque forme cristalline de $\text{CaCO}_3$ obtenue après le test d'entartrage par QCM sur le revêtement (sol2) .....	130
<b>Tableau IV. 5</b> : Conditions de dépôt du sol3 sur le substrat par dip-coating.....	131
<b>Tableau IV. 6</b> : Pics caractéristiques des spectres FTIR-ATR avec les références bibliographiques correspondantes .....	135
<b>Tableau IV. 7</b> : Comparaison de $\Delta f$ et $\Delta \Gamma$ dans l'eau et dans l'air .....	137
<b>Tableau IV. 8</b> : Fractions molaires de chaque forme cristalline de $\text{CaCO}_3$ obtenue après le test d'entartrage par QCM sur le revêtement issu du sol3 .....	139
<b>Tableau IV. 9</b> : Composition molaire des réactifs utilisés pour l'élaboration du sol4 .....	143
<b>Tableau IV. 10</b> : Conditions de dépôt du sol4 sur le substrat par dip-coating.....	143
<b>Tableau IV. 11</b> : Comparaison de $\Delta f$ et $\Delta \Gamma$ dans l'eau et dans l'air .....	149
<b>Tableau IV. 12</b> : Fractions molaires de chaque forme cristalline de $\text{CaCO}_3$ obtenue après le test d'entartrage par QCM sur le sol4. ....	151

## **Chapitre V : EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

<b>Tableau V. 1</b> : Paramètres caractéristiques de l'entartrage sans DTPMPA et avec DTPMPA obtenus par PCR pour une solution d'eau synthétique à 25 °f ( $t_p$ : temps de précipitation ; $V_p$ : vitesse de précipitation).....	162
<b>Tableau V. 2</b> : Fraction molaire de chaque forme cristalline des cristaux de $\text{CaCO}_3$ obtenus après un test PCR sans DTPMPA et avec DTPMPA.....	166
<b>Tableau V. 3</b> : Temps d'entartrage en fonction de la concentration du DTPMPA obtenus à partir de l'EQCM : $t_E$ (temps d'entartrage) d'inhibition). ....	168
<b>Tableau V. 4</b> : Paramètres caractéristiques de l'entartrage obtenus à partir des résultats de l'EQCM : $V_E$ (vitesse d'entartrage), $E_{EQCM}$ (efficacité d'inhibition) .....	170
<b>Tableau V. 5</b> : Grandeurs mesurées et paramètres de rugosité déterminés par QCM-D avant et après le dépôt de tartre par EQCM : $\Delta f_{sa}$ , variation de la fréquence sans et avec une couche de tartre entre l'air et l'eau ; $\Delta \Gamma_{sa}$ , variation de la largeur à mi-hauteur du pic conductance –	

fréquence de l'admittance électrique du résonateur, $\Gamma$ , avec la couche de tartre entre l'air et l'eau ; $h_r$ , caractéristique verticale de la rugosité de la couche de $\text{CaCO}_3$ ; et $l_r$ , caractéristique horizontale de la rugosité de la couche de $\text{CaCO}_3$ . .....	174
<b>Tableau V. 6 :</b> Vitesses d'entartrages révélées par SQCM pour les différentes concentrations de DTPMPA. ....	176
<b>Tableau V. 7 :</b> Masses du film élaboré par la méthode sol-gel déterminées par QCM avant et après l'imprégnation du DTPMPA. ....	187
<b>Tableau V. 8 :</b> Comparaison de $\Delta f$ et $\Delta \Gamma$ sans et avec film dans l'eau et dans l'air .....	189
<b>Tableau V. 9 :</b> Fractions molaires des différentes formes cristallines présentes sur le film sol5 .....	200

## Table des matières

INTRODUCTION GENERALE .....	20
-----------------------------	----

### Chapitre I : Étude bibliographique

I.1	Introduction .....	27
I.2	Phénomène d'entartrage.....	27
I.2.1	Généralités sur le carbonate de calcium : contexte et problématique.....	27
I.2.2	Mécanisme de cristallisation du carbonate de calcium.....	27
I.2.2.1	Équilibres calco-carboniques .....	27
I.2.2.2	Cristallisation du carbonate de calcium.....	30
I.2.3	Variétés cristallographiques de carbonate de calcium .....	33
I.2.4	Facteurs influençant l'entartrage .....	36
I.2.4.1	Coefficient de sursaturation .....	36
I.2.4.2	La température .....	37
I.2.4.3	Le pH .....	37
I.2.4.4	La dureté de l'eau.....	38
I.2.4.5	Effet des matériaux .....	38
I.2.5	Mécanismes d'inhibition du tartre .....	39
I.2.6	Méthodes d'inhibition ou de contrôle de l'entartrage .....	41
I.2.6.1	Méthodes physiques .....	41
I.2.6.2	Méthodes chimiques.....	41
I.3	Le procédé sol-gel.....	45
I.3.1	Généralités et définitions .....	45
I.3.2	Mécanisme réactionnel .....	46
I.3.2.1	L'hydrolyse .....	46
I.3.2.2	La condensation.....	47
I.3.3	Paramètres influençant le mécanisme de formation et la structure finale du matériau .....	47
I.3.3.1	La nature du centre métallique.....	47

I.3.3.2	La nature des groupements R .....	48
I.3.3.3	Le solvant .....	48
I.3.3.4	Le taux d'hydrolyse.....	49
I.3.3.5	Le catalyseur .....	49
I.3.4	Les procédés de dépôt par voie sol-gel .....	50
I.3.5	Les matériaux hybrides .....	52
I.3.6	Application des revêtements hybrides pour l'entartrage .....	54
I.4	Positionnement du projet : objectifs et stratégie .....	54

## **Chapitre II : MATÉRIELS ET MÉTHODES**

II.1	Caractérisation des films hybrides .....	68
II.1.1	Caractérisation structurale et morphologique des films hybrides .....	68
II.1.1.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) .....	68
II.1.1.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	69
II.1.1.3	Microscopie à force atomique (AFM).....	69
II.1.2	Évaluation de l'hydrophobicité des films par des mesures d'angle de contact.....	70
II.2	Réactifs et solution d'essai d'entartrage .....	71
II.2.1	Précurseurs des films sol-gels.....	71
II.2.2	Solution d'essai d'entartrage.....	71
II.3	Méthodes d'évaluation des propriétés antitartres.....	72
II.3.1	Précipitation Contrôlée Rapide (PCR).....	72
II.3.2	Méthodes à base de la Microbalance à Cristal de Quartz (QCM).....	74
II.3.2.1	Principe général.....	74
II.3.2.2	Électrode de résonateur à quartz.....	75
II.3.2.3	Microbalance à Cristal de Quartz couplée à l'Électrochimie (EQCM) ....	76
II.3.2.4	Microbalance à Cristal de Quartz avec Dissipation (QCM-D) .....	77

II.3.2.5	Microbalance à Cristal de Quartz avec une Surface pré-entartrée (SQCM).....	79
II.3.3	Méthodes de caractérisation morphologique des cristaux de carbonates de calcium.....	82
II.3.3.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	82
<b>Chapitre III : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ANTITARTRES D'UN REVÊTEMENT HYBRIDE ÉLABORÉ À PARTIR DES ORGANOSILANES PAR LA MÉTHODE SOL-GEL</b>		
III.1	Synthèse de revêtements hybrides .....	87
III.1.1	Choix du précurseur .....	87
III.1.2	Réactions de synthèse des sols .....	87
III.1.2.1	Première étape : l'hydrolyse.....	87
III.1.2.2	Deuxième étape : la condensation.....	88
III.1.3	Substrats.....	89
III.1.4	Protocole d'élaboration et de dépôt du film hybride .....	90
III.1.4.1	Élaboration du sol .....	90
III.1.4.2	Conditions de dépôt.....	91
III.2	Caractérisation des films .....	93
III.2.1	Caractérisation structurale par FTIR-ATR .....	93
III.2.2	Caractérisation morphologique par MEB .....	95
III.2.3	Évaluation de la rugosité par AFM .....	96
III.3	Évaluation des propriétés antitartres par QCM .....	97
III.3.1	Vérification du régime gravimétrique.....	97
III.3.2	Propriétés antitartres du film hybride et des substrats métalliques.....	98
III.3.2.1	Caractérisation de pouvoir entartrant des substrats métalliques par QCM.....	98
III.3.2.2	Propriétés antitartres du revêtement hybride.....	104
III.4	Conclusion.....	109

## **Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES**

<b>IV.1</b>	<b>Introduction</b> .....	117
<b>IV.2</b>	<b>Choix du réactif hydrophobe</b> .....	120
<b>IV.2.1</b>	<b>Méthode 1 : imprégnation de l'acide stéarique dans le revêtement hybride</b>	120
<b>IV.2.1.1</b>	<b>Protocole d'élaboration du sol2</b> .....	120
<b>IV.2.1.2</b>	<b>Évaluation de l'hydrophobicité du film hybride sol2</b> .....	121
<b>IV.2.1.3</b>	<b>Caractérisation structurale du sol2 par FTIR-ATR</b> .....	122
<b>IV.2.1.4</b>	<b>Evaluation de la rugosité du sol2 par AFM</b> .....	124
<b>IV.2.1.5</b>	<b>Caractérisation morphologique du sol2 par MEB</b> .....	125
<b>IV.2.1.6</b>	<b>Quantification de la quantité déposée de l'acide stéarique par QCM</b>	125
<b>IV.2.1.7</b>	<b>Evaluation de l'efficacité contre l'entartrage du sol2</b> .....	126
<b>IV.2.2</b>	<b>Méthode 2 : Insertion de l'acide stéarique dans le film hybride</b> .....	130
<b>IV.2.2.1</b>	<b>Protocole d'élaboration du sol3</b> .....	130
<b>IV.2.2.2</b>	<b>Évaluation de l'hydrophobicité du sol3</b> .....	132
<b>IV.2.2.3</b>	<b>Caractérisation structurale du sol3 par FTIR-ATR</b> .....	133
<b>IV.2.2.4</b>	<b>Évaluation de la rugosité du sol3 par AFM</b> .....	136
<b>IV.2.2.5</b>	<b>Evaluation des propriétés antitartres par QCM du sol3</b> .....	136
<b>IV.2.3</b>	<b>Conclusion</b> .....	140
<b>IV.3</b>	<b>Choix du précurseur</b> .....	142
<b>IV.4</b>	<b>Protocole d'élaboration et mécanisme réactionnel du sol4</b> .....	142
<b>IV.4.1</b>	<b>Protocole d'élaboration du sol4</b> .....	142
<b>IV.4.2</b>	<b>Mécanisme réactionnel et structure finale du film hybride</b> .....	144
<b>IV.5</b>	<b>Caractérisations du revêtement hybride sol4</b> .....	146
<b>IV.5.1</b>	<b>Évaluation de l'hydrophobicité du sol4</b> .....	146
<b>IV.5.2</b>	<b>Caractérisation structurale par FTIR-ATR du sol4</b> .....	147
<b>IV.5.3</b>	<b>Évaluation de la rugosité du sol4 par AFM</b> .....	148

<b>IV.6</b>	<b>Evaluation des propriétés antitartres du sol4 par QCM .....</b>	<b>148</b>
<b>IV.6.1</b>	<b>Vérification du régime gravimétrique.....</b>	<b>148</b>
<b>IV.6.2</b>	<b>Evaluation de la quantité déposée de CaCO<sub>3</sub> sur le sol4 par QCM .....</b>	<b>149</b>
<b>IV.6.3</b>	<b>Caractérisation morphologique des cristaux formés sur le sol4 après la QCM par MEB et DRX.....</b>	<b>150</b>
<b>IV.7</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>152</b>

## **Chapitre V : EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

<b>V.1</b>	<b>Choix de l'inhibiteur .....</b>	<b>159</b>
<b>V.2</b>	<b>Évaluation de l'efficacité du DTPMPA contre l'entartrage.....</b>	<b>161</b>
<b>V.2.1</b>	<b>Évaluation de l'effet du DTPMPA sur la précipitation homogène par PCR.....</b>	<b>161</b>
<b>V.2.1.1</b>	<b>Résultats de l'analyse PCR.....</b>	<b>161</b>
<b>V.2.1.2</b>	<b>Caractérisation morphologique par MEB ET DRX des cristaux après PCR.....</b>	<b>165</b>
<b>V.2.2</b>	<b>Evaluation de l'efficacité du DTPMPA sur la précipitation hétérogène.....</b>	<b>167</b>
<b>V.2.2.1</b>	<b>La microbalance à cristal de quartz couplée à l'électrochimie (EQCM) 167</b>	
<b>V.2.2.2</b>	<b>Evaluation de l'effet antitartre de DTPMPA par SQCM.....</b>	<b>175</b>
<b>V.3</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>178</b>
<b>V.4</b>	<b>Effet de l'imprégnation du DTPMPA au sein du revêtement sur les propriétés antitartres.....</b>	<b>181</b>
<b>V.4.1</b>	<b>Protocole d'élaboration.....</b>	<b>181</b>
<b>V.4.2</b>	<b>Caractérisation du film hybride après imprégnation du DTPMPA.....</b>	<b>182</b>
<b>V.4.2.1</b>	<b>Caractérisation structurale par FTIR-ATR .....</b>	<b>182</b>
<b>V.4.2.2</b>	<b>Caractérisation structurale du sol5 par XPS.....</b>	<b>185</b>
<b>V.4.2.3</b>	<b>Estimation de la quantité de DTPMPA .....</b>	<b>186</b>
<b>V.4.2.4</b>	<b>Caractérisation morphologique du revêtement hybride après l'imprégnation du DTPMPA.....</b>	<b>187</b>

<b>V.4.3</b>	<b>Propriétés antitartres du film hybride avec le DTPMPA imprégné.....</b>	<b>189</b>
<b>V.4.4</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>200</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....</b>		<b>207</b>

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

L'entartrage est un phénomène qui pose un problème majeur que ce soit à l'échelle domestique ou industrielle. En effet, l'accumulation des dépôts solides dans les canalisations, au contact de parois froides ou chaudes, entraîne une surconsommation d'énergie et une augmentation des coûts de maintenance. Ce phénomène d'encrassement, inévitable en présence d'eau naturelle ou industrielle, est principalement dû aux minéraux formés, dont le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) qui constitue l'un des composants majeurs du tartre<sup>1</sup>.

En effet, l'entartrage consiste en un dépôt minéral isolant qui limite les transferts thermiques et qui provoque parfois l'obstruction des canalisations d'eau. Les systèmes basés sur les transferts thermiques, tels que les circuits de refroidissement ou les dispositifs d'échangeurs de chaleur, sont particulièrement touchés par ce phénomène. Il engendre des dépenses et des conséquences financières non-négligeables, liées principalement aux coûts de maintenance et de nettoyage. Bien que les données précises relatives à ces coûts ne soient pas actualisées au fil du temps, les dépenses annuelles liées à l'entartrage dépassent déjà le milliard d'euros en France ainsi que dans plusieurs pays du monde.

La formation de ce tartre dépend de plusieurs paramètres : la température des parois des canalisations/échangeurs, celle de l'eau elle-même, le pH ainsi que la dureté de l'eau. En fait, la dureté est le paramètre qui reflète la concentration en calcium et en magnésium, les deux éléments principaux responsables de la formation du tartre. En France et d'après le dernier rapport du contrôle sanitaire des eaux réalisé par les agences régionales de santé (ARS) du ministère de la santé en 2013, 23% des installations de production d'eau potable délivrent des eaux très dures (une dureté moyenne supérieure ou égale à 30 °f équivalente à 300  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ ).

Les méthodes actuelles de lutte contre l'entartrage se basent sur des solutions curatives (mécaniques et physiques) ou préventives (principalement chimiques basées sur l'utilisation des inhibiteurs). Ces approches classiques présentent des inconvénients majeurs : des coûts

élevés de traitement et un impact environnemental non-négligeable. Ces inconvénients sont liés principalement à la consommation énergétique associée à ces traitements, aux coûts des installations de stations de traitement comme l'osmose ainsi que la modification de la qualité de l'eau par les molécules d'inhibiteurs.

L'enjeu alors est de développer des solutions durables et surtout plus respectueuses de l'environnement. Si les méthodes classiques, telles que l'adoucissement de l'eau ou l'utilisation d'additifs chimiques détartrants, présentent des limites en termes d'impact environnemental et économique, l'application de nouveaux revêtements antitartres constituent une piste prometteuse et peu explorée. Ces revêtements permettraient une protection continue des surfaces métalliques sans problème majeur pour l'environnement, offrant ainsi une alternative durable et efficace aux méthodes actuelles.

L'objectif de ce projet est d'éviter le relargage direct d'inhibiteur dans l'eau en agissant directement à l'interface paroi/électrolyte. L'originalité de ce projet réside dans le développement d'un revêtement hybride (organique-inorganique) élaboré par un procédé sol-gel à partir d'organosilanes qui va servir de support pour piéger les molécules d'inhibiteur, et donc, préserver la qualité de l'eau. Ces revêtements ont été largement utilisés pour protéger les matériaux contre la corrosion<sup>2,3</sup>, mais leur application contre l'entartrage a été peu explorée. Il s'agit ainsi de l'une des premières utilisations de cette approche pour des applications antitartres. En effet, celle-ci, basée sur la chimie douce, offre plusieurs avantages : une facilité de mise en œuvre, un large choix de précurseurs disponibles pour élaborer le film et des conditions expérimentales douces d'élaboration de films sans utiliser des solvants organiques toxiques. Le choix des précurseurs à bases des silanes a été retenu pour leur stabilité chimique et thermique<sup>4,5</sup>, ce qui est aussi compatible avec une utilisation dans les dispositifs à haute température.

Ce manuscrit de thèse est divisé en 5 chapitres :

**Chapitre I** : ce chapitre est consacré un état de l'art sur les phénomènes d'entartrage. La première partie de ce chapitre porte sur les mécanismes de formation du tartre, les paramètres pouvant l'influencer, les méthodes d'inhibition ainsi que leurs limites. La deuxième partie concerne le procédé sol-gel pour élaborer différents revêtements. Dans cette partie, une présentation générale de ce procédé est faite, y compris les mécanismes réactionnels associés et les facteurs qui l'influencent. Enfin, une revue concernant l'application de ce procédé pour l'élaboration des revêtements antitartres est présentée, afin de mieux illustrer l'intérêt principal de ce projet de thèse.

**Chapitre II** : ce second chapitre débute par les principales méthodes employées pour caractériser les revêtements hybrides, comme les propriétés morphologiques, structurales, chimiques et antitartres. Les propriétés morphologiques ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM) alors que les propriétés structurales/chimiques par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-ATR). Ensuite, une présentation des différentes méthodes d'évaluation des propriétés antitartres est donnée. Elle est divisée entre l'étude de la formation homogène de germes de tartre en solution *via* la méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) et celle de la formation hétérogène et son étude par des méthodes à base de microbalance à quartz (QCM). Cet éventail de techniques gravimétriques permettra d'étudier ce processus d'entartrage hétérogène : la microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM) qui permet de déposer du tartre dans des conditions de pH assez élevées sur une électrode métallique, la microbalance à quartz avec mesure du facteur de dissipation (QCM-D) et la microbalance à cristal de quartz avec une surface pré-entartrée (SQCM), méthode douce se rapprochant des conditions réelles d'entartrage.

**Le chapitre III** : Ce chapitre présente les résultats relatifs à l'application d'un revêtement hybride contre l'entartrage. Il s'agit du premier film élaboré à partir de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et le 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (MEMO) dans ce but. Les résultats de caractérisation de ce film sont présentés dans ce chapitre, ainsi que l'évaluation de ses propriétés antitartres par les différentes méthodes citées précédemment dans le chapitre II.

**Le chapitre IV** : Ce chapitre met l'accent sur l'influence de l'hydrophobicité des films hybrides sur les performances antitartres. En effet, deux approches ont été explorées afin d'augmenter l'hydrophobicité des revêtements : la première est basée sur l'ajout d'un réactif hydrophobe, l'acide stéarique, tandis que la deuxième utilise un précurseur plus hydrophobe, l'éthyltriméthoxysilane (ETEOS). L'hydrophobicité de ces films a été évaluée par des mesures d'angle de contact, et leurs propriétés antitartres ont été évaluées par les différentes mesures QCM.

**Le chapitre V** : Ce chapitre est consacré à l'étude de l'imprégnation d'un inhibiteur de tartre, l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMPA), au sein du revêtement hybride cité précédemment. Ce chapitre est divisé en deux grandes parties. La première partie étudie l'efficacité du DTPMPA seul, présent directement en solution, par PCR et une combinaison des techniques à base de la QCM. La deuxième partie est dédiée au protocole de son imprégnation au sein du film ainsi qu'à l'évaluation de l'efficacité des films antitartre ainsi obtenus par QCM.

Enfin, une conclusion générale est présentée afin de synthétiser tous les résultats obtenus, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles perspectives.

**Références bibliographiques**

1. Gal, J.-Y., Gache, N. & Fovet, Y. Mécanisme de formation du tartre et influence de la température. *Journal européen d'hydrologie* **30**, 47–64 (1999).
2. Sarmiento, V.H.V., Hammer, P., Benedetti, A.V., Fugivara, C.S., Suegama, P.H., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V.. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol–gel process. *Surface and Coatings Technology* **204**, 2689–2701 (2010).
3. Zheludkevich, M.L., Serra, R., Montemor, M.F., Yasakau, K.A., Salvado, I.M.M., Ferreira, M.G.S. Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance. *Electrochimica Acta* **51**, 208–217 (2005).
4. Vasconcelos, D. C. L., Carvalho, J. A. N., Mantel, M. & Vasconcelos, W. L. Corrosion resistance of stainless steel coated with sol–gel silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* **273**, 135–139 (2000).
5. Pepe, A., Aparicio, M., Durán, A. & Ceré, S. Cerium hybrid silica coatings on stainless steel AISI 304 substrate. *J Sol-Gel Sci Technol* **39**, 131–138 (2006).

**Chapitre I**  
**Étude bibliographique**

---

## **I.1 Introduction**

L'étude bibliographique se divise en deux grandes parties :

- Le phénomène d'entartrage ; cette partie a pour objectif d'expliquer l'entartrage, en explorant son mécanisme de formation et les méthodes utilisées pour le prévenir.
- Le procédé sol-gel : cette deuxième partie présente ce procédé et son utilisation pour la synthèse de revêtement à partir de précurseurs en solution. Dans cette partie, nous discuterons les mécanismes qui conduisent à la formation des films et les paramètres de synthèse et du procédé pour réaliser des films, homogènes d'épaisseur et de microstructure contrôlées.

## **I.2 Phénomène d'entartrage**

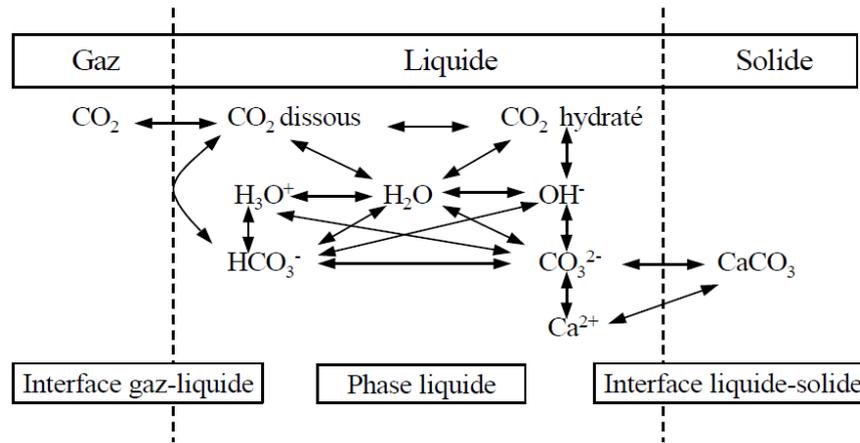
### **I.2.1 Généralités sur le carbonate de calcium : contexte et problématique**

L'entartrage est un phénomène lié à la précipitation de composés minéraux, principalement le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) composé majoritaire dans le dépôt de tartre<sup>1</sup>. Ce phénomène cause de nombreux problèmes techniques et économiques dans les circuits industriels, tels que les échangeurs de chaleur, en réduisant l'efficacité de transfert thermique<sup>2,3</sup>, les systèmes de refroidissement<sup>4,5</sup> et les stations de dessalement<sup>6</sup>. En effet, ce dépôt réduit le débit de fluide et provoque des arrêts imprévus des équipements<sup>7</sup>. Par ailleurs, il favorise la corrosion localisée sous le dépôt<sup>8,9</sup>, augmentant les risques de défaillances.

### **I.2.2 Mécanisme de cristallisation du carbonate de calcium**

#### **I.2.2.1 Équilibres calco-carboniques<sup>10</sup>**

Le système calco-carbonique, à l'origine du processus de l'entartrage, implique des interactions complexes entre trois phases : gazeuse, liquide et solide. Ce phénomène est basé sur l'échange de  $\text{CO}_2$  entre la phase gazeuse et la phase solide à travers les différentes interfaces gaz/liquide et liquide/solide. Ces échanges influencent les réactions chimiques se déroulant dans la phase liquide et déterminent la formation de dépôts solides. Les interactions entre les différentes phases sont représentées dans la Figure I.1.



**Figure I. 1 : Représentation schématique des échanges de matière aux différentes interfaces<sup>11</sup> dans le système calco-carbonique**

La Figure I.1 montre qu'il existe trois interfaces où se déroulent les différents échanges de matière :

**L'interface gaz-liquide :**

L'interface gaz-liquide correspond au lieu d'échange de CO<sub>2</sub> entre l'air et la phase aqueuse. La cinétique d'échange est régie par la loi de Henry, qui établit une relation proportionnelle entre la concentration de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau et sa pression partielle dans la phase gazeuse. L'équilibre suit la loi de Henry selon l'équation Eq.I.1 :

$$a_{CO_{2aq}} = K_0 \times P_{CO_2} \quad (\text{Eq.I.1})$$

où :

$a_{CO_{2aq}}$  : activité du CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse

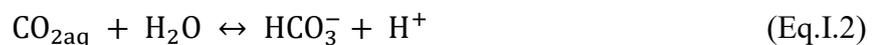
$K_0$  : coefficient de Henry

$P_{CO_2}$  : pression partielle du CO<sub>2</sub> (gaz)

L'équilibre à l'interface gaz-liquide est régi par la température et la pression.

**Phase liquide :**

Le dioxyde de carbone dissous en solution, CO<sub>2aq</sub>, se dissocie en ion hydrogénocarbonate puis en ions carbonates selon les réactions (Eq.I.2 et Eq.I.3) :



## Chapitre I

### Étude bibliographique

L'application de la loi d'action de masse aboutit aux deux relations suivantes :

$$K_1 = \frac{a_{H^+} a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2(aq)}} \quad (\text{Eq.I.4})$$

$$K_2 = \frac{a_{H^+} a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} \quad (\text{Eq.I.5})$$

avec  $K_1$  et  $K_2$  les deux constantes d'équilibres des équations Eq.I.4 et Eq.I.5.

Les relations (Eq.I.4) et (Eq.I.5) permettent d'estimer les pourcentages des différentes espèces carbonatées selon les relations suivantes (Eq.I.6, Eq.I.7 et Eq.I.8) :

$$a_{CO_2}(\%) = \frac{1}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}} \times 100 \quad (\text{Eq.I.6})$$

$$a_{HCO_3^-}(\%) = \frac{10^{pH-pK_1}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}} \times 100 \quad (\text{Eq.I.7})$$

$$a_{CO_3^{2-}}(\%) = \frac{10^{2pH-pK_1-pK_2}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}} \times 100 \quad (\text{Eq.I.8})$$

avec  $pK_i = -\log K_i$

Ces différentes relations permettent d'établir le diagramme de prédominance des différentes espèces carbonatées qui est présenté dans la Figure I.2.

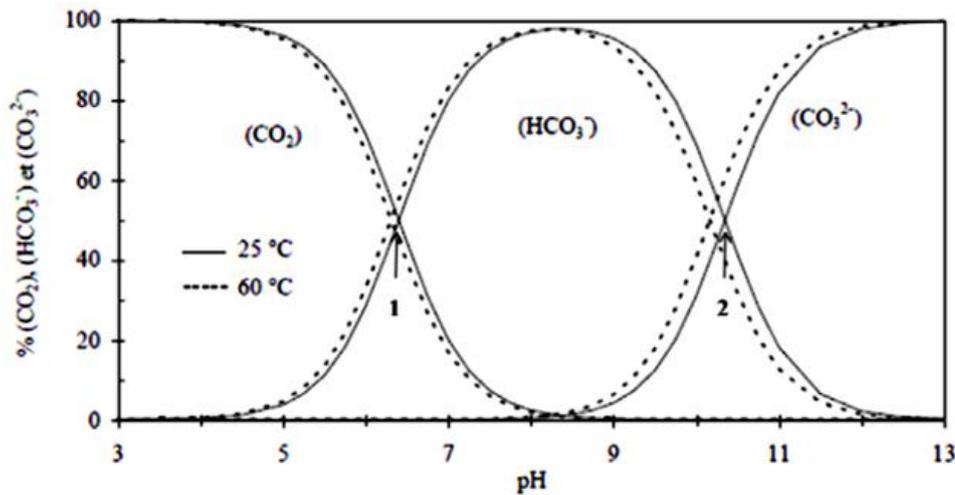


Figure I. 2 : Diagramme de prédominance des différentes espèces carbonatées en fonction du pH<sup>11</sup>.

D'après le diagramme de répartition des espèces carbonatées, plusieurs domaines peuvent être repérés en fonction du pH :

- Pour  $\text{pH} = \text{pK}_1 = 6,5$  : à ce pH, la concentration de  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ , est égale à celle de  $\text{HCO}_3^-$  (point 1 sur la Figure I.2).
- Pour  $\text{pH} = \text{pK}_2 = 10,2$  : Les concentrations de  $\text{HCO}_3^-$  et de  $\text{CO}_3^{2-}$  sont égales (point 2 sur la Figure I.2).
- En dessous de la valeur  $\text{pH} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2 = 8,3$ , l'ion carbonate est minoritaire.
- Au-delà de  $\text{pH} = 12,4$ , l'espèce prédominante est l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### **Interface liquide-solide :**

L'équilibre défini à l'interface liquide-solide correspond à la précipitation de  $\text{CaCO}_{3(s)}$  selon la réaction (Eq.I.9) :



Cet équilibre est régi par la loi d'action de masse et permet de définir le produit de solubilité ( $K_s$ ) selon l'équation (Eq.I.10) :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{Eq.I.10})$$

avec  $[\text{Ca}^{2+}]$  et  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , les concentrations des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , respectivement.

## **I.2.2.2 Cristallisation du carbonate de calcium**

### **I.2.2.2.1 Nucléation**

La formation du carbonate de calcium se déroule en deux étapes clés : la nucléation et la croissance cristalline.

La nucléation, appelée également germination, est caractérisée par l'apparition des germes ou nucléi définis comme le premier embryon du cristal d'une taille nanométrique<sup>11</sup>. Les germes sont formés suite à l'agrégation d'ions en solution.

Selon la théorie classique de la nucléation (CNT), le modèle qui décrit le processus de nucléation en termes de changement d'énergie libre de formation, la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  ne peut avoir lieu que lorsque le germe atteint un rayon supérieur au rayon critique. En effet, il

correspond à la valeur minimale qui garantit la stabilité thermodynamique des germes formés. Il s'agit ainsi d'une barrière énergétique à franchir pour se stabiliser et grandir. Cette barrière est liée à la variation d'enthalpie libre de formation du germe à partir de la solution<sup>12</sup>.

Deux types de nucléation peuvent être observés (cf. Figure I.3) : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène :

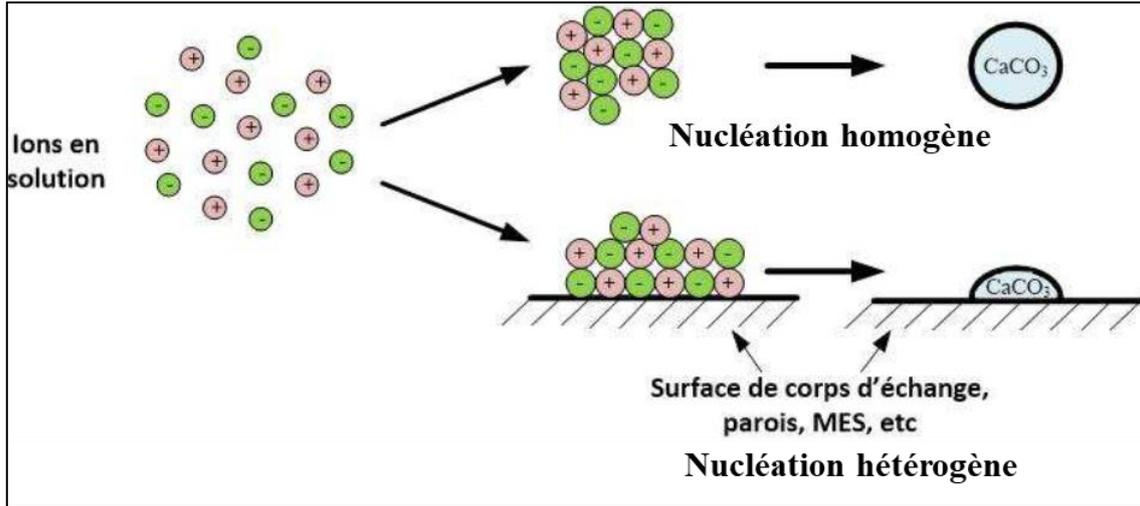


Figure I. 3 : Illustration de la nucléation homogène et hétérogène<sup>12</sup>.

#### I.2.2.2.1.1 Nucléation homogène

La nucléation homogène a lieu en solution et en l'absence de tout support solide (tels que les impuretés en solution, les parois, etc.). L'enthalpie libre de formation du germe ainsi que le rayon critique sont décrits par les équations (Eq.I.11 et Eq.I.12)<sup>12</sup> :

$$\Delta G_{homogène}^* = \Phi_v \frac{V_m^2 \gamma_{g,l}^3}{(KT \ln \delta)^2} \quad (\text{Eq.I.11})$$

$$r_{homogène}^* = \frac{2V_m \gamma_{g,l}}{KT \ln \delta} \quad (\text{Eq.I.12})$$

où :

$\Delta G_{homogène}^*$  : l'enthalpie libre de formation du germe par nucléation homogène en joule (J)

$r_{homogène}^*$  : le rayon critique en mètre (m)

T : la température exprimée en Kelvin (K)

$V_m$  : le volume du germe en ( $m^3$ )

$\gamma_{g,l}$  : l'énergie de surface entre le germe et la solution en ( $J.m^{-2}$ )

$\delta$ : coefficient de sursaturation

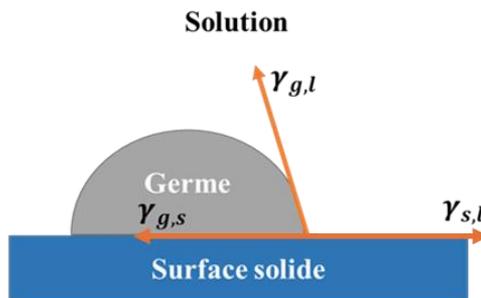
$K$  : la constante de Boltzman en ( $J.K^{-1}$ )

$\Phi_v$  : le facteur de forme du germe

La germination homogène est généralement moins favorisée thermodynamiquement que la nucléation hétérogène<sup>13</sup>. En effet, l'absence de support externe rend le processus plus difficile à se produire.

#### I.2.2.1.2 Nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène se produit sur une surface, impliquant les interactions entre le germe et la surface sur laquelle il se forme. Ces interactions dépendent de l'angle de contact entre le germe et la surface. L'illustration schématique de ses interactions est présentée dans la Figure I.4 inspirée de la référence<sup>12</sup>.



**Figure I. 4 : Angle de contact formé entre le germe et la surface.**

Les interactions interfaciales entre le germe et le substrat influencent le processus de nucléation et modifie par la suite la barrière énergétique avec un nouveau facteur relatif à l'angle de contact,  $F(\alpha)$  qui apparaît<sup>12</sup> (Eq.I.13 et Eq.I.14):

$$\Delta G_{hétérogène}^* = F(\alpha) \Delta G_{homogène}^* \quad (\text{Eq.I.13})$$

$$F(\alpha) = \frac{(1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha)}{4} \quad (\text{Eq.I.14})$$

L'angle de contact influence la façon dont le germe s'étale sur la surface du substrat.  $F(\alpha)$  varie entre 0 (pour un angle égal à 0 correspondant à un mouillage total) et 1 (angle de  $180^\circ$  qui traduit l'absence d'interaction entre le germe et le substrat)<sup>12</sup>.

Un angle de contact faible entre le germe et la surface favorise la nucléation. Cela se traduit par une faible énergie de surface. Par conséquent, la nature du substrat a un impact significatif sur le processus de la nucléation.

#### I.2.2.2 Croissance cristalline

La croissance cristalline a lieu après la phase de nucléation, lorsque les germes créés lors de celle-ci, grossissent et s'organisent en une structure cristalline définie. Selon la théorie de la nucléation classique, CNT, une fois qu'un noyau atteint une taille critique, il devient thermodynamiquement stable et peut croître. Cette croissance résulte de l'agrégation de germes à la surface du noyau critique, menant ainsi à la formation d'un cristal<sup>14</sup>.

Le processus est principalement régi par deux étapes :

- ✓ Le transfert des germes vers la surface du cristal (étape de diffusion).
- ✓ L'intégration des particules dans le réseau cristallin (étape d'intégration).

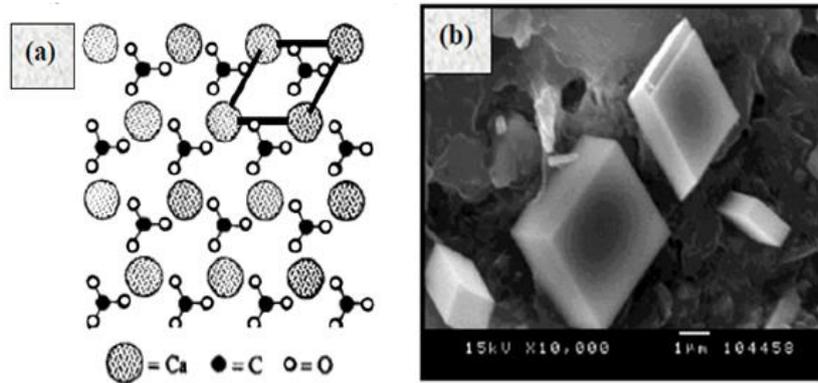
La structure cristalline finale est influencée par plusieurs paramètres, notamment l'énergie de surface des différentes faces cristallines et l'environnement de formation, y compris la surface de dépôt.

#### I.2.3 Variétés cristallographiques de carbonate de calcium

Le carbonate de calcium existe sous six formes allotropiques différentes, à la fois anhydres et hydratées, chacune possédant ses propres structure et propriétés uniques. Classées par ordre de stabilité croissante, ces formes sont : la calcite, l'aragonite, la vaterite, le  $\text{CaCO}_3$  monohydraté, le  $\text{CaCO}_3$  hexahydraté et le  $\text{CaCO}_3$  amorphe. Les trois premières formes sont les plus abondantes et les plus stables. Elles sont décrites ci-dessous :

**La calcite** : la forme thermodynamiquement la plus stable et la plus commune. Elle cristallise dans le système trigonal<sup>15</sup>.

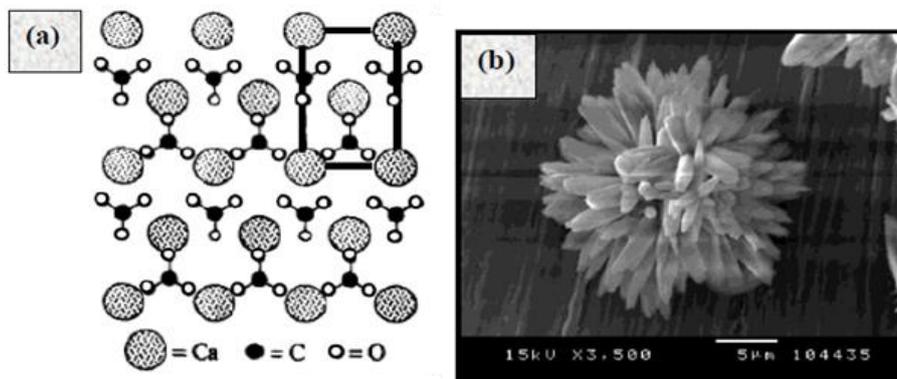
Comme la montre la Figure I.5, la structure de la calcite se compose d'une alternance de plans d'ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et de groupes carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Ces plans s'empilent de manière régulière, créant un motif cristallin complexe.



**Figure I. 5 : (a) Structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) (b) Micrographie MEB de la calcite<sup>15,16</sup>.**

Les cristaux de calcite adoptent une forme rhomboédrique à base quasi carrée<sup>15</sup>. La maille élémentaire, représentée en gras sur la Figure I.5(a), renferme deux motifs  $\text{CaCO}_3$ . Cette maille définit les dimensions unitaires du cristal et sert de base à la construction de l'ensemble de la structure. La calcite se distingue par sa forme cubique (Figure I.5(b)).

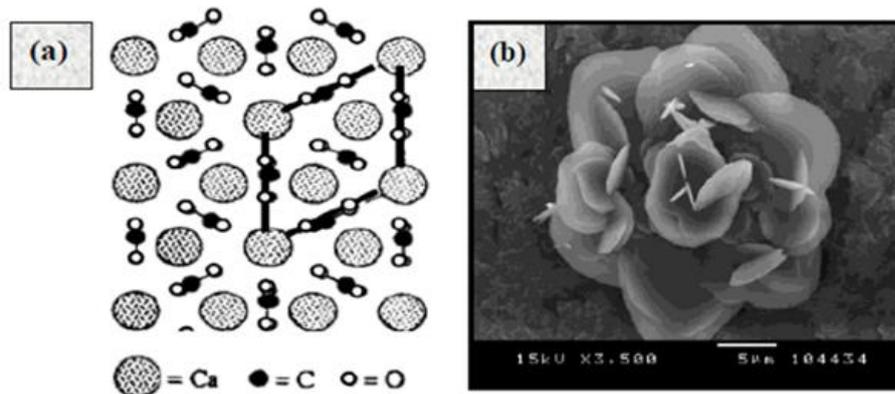
**L'aragonite**: une forme moins stable que la calcite<sup>15</sup>. Elle cristallise dans le système orthorhombique. Comme le montre la Figure I.6, la structure de l'aragonite se compose d'un empilement de plans de  $\text{Ca}^{2+}$  (disposés en triangles équilatéraux) séparés par deux plans de d'ions carbonates. La maille élémentaire contient quatre motifs de  $\text{CaCO}_3$ .



**Figure I. 6 : (a) Structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras), (b) Micrographie MEB de l'aragonite<sup>15,16</sup>.**

Les cristaux d'aragonite adoptent généralement une forme d'aiguilles plus ou moins allongées, comme illustré dans la Figure I. 6 (b).

**La vatérite** : Il s'agit de la forme la moins abondante et la moins favorable d'un point de vue thermodynamique. Elle se distingue par sa structure hexagonale. Sa structure cristallographique est représentée dans la Figure I.7 :



**Figure I. 7 : (a) Structure cristallographique de la vatérite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras), (b) Micrographie MEB de la vatérite<sup>15,16</sup>.**

Comme montré dans la Figure I.3.a, la structure de la vatérite se compose d'un alignement des groupements carbonates parallèlement à l'axe c. La vatérite se présente sous des formes variées, telles que des roses des sables et parfois des lentilles.

Les propriétés thermodynamiques des différents polymorphes du carbonate de calcium sont présentées dans le Tableau I.1 :

**Tableau I. 1 : Propriétés thermodynamiques des différentes formes cristallines de CaCO<sub>3</sub> à 25 °C : K<sub>s</sub> (produit de solubilité de CaCO<sub>3</sub>) et  $\Delta G_f^\circ$  (l'enthalpie libre de formation)<sup>17</sup>**

<i>Polymorphe</i>	<i>K<sub>s</sub></i>	<i> ΔG<sub>f</sub><sup>o</sup>  (KJ · mol<sup>-1</sup>)</i>
<i>Calcite</i>	10 <sup>-8,4</sup>	1129,2
<i>Aragonite</i>	10 <sup>-8,2</sup>	1128,4
<i>Vatérite</i>	10 <sup>-7,9</sup>	1125,5

Le carbonate de calcium se précipite d'abord sous forme amorphe (ACC). Ensuite, l'ACC se transforme en aragonite ou en vatérite, car ces polymorphes sont structurellement plus proches de la forme amorphe et présentent une barrière énergétique de conversion plus faible que celle de la calcite<sup>17</sup>. La vatérite et l'aragonite étant thermodynamiquement instables, elles peuvent se

transformer facilement en calcite, la forme la plus stable thermodynamiquement<sup>18</sup>. Par ailleurs, le produit de solubilité de chaque polymorphe est lié à sa stabilité thermodynamique, ainsi la vatérite présente la valeur la plus basse et la calcite présente la valeur la plus élevée (Tableau I.1).

## I.2.4 Facteurs influençant l'entartrage

### I.2.4.1 Coefficient de sursaturation

La réaction de précipitation est définie par un état d'équilibre décrit par l'équation (Eq.I.9). La déviation par rapport à son état d'équilibre est caractérisée par le coefficient de sursaturation ( $\delta$ ) défini par la relation (Eq.I.15). Cette relation permet de quantifier la précipitation de carbonate de calcium dans l'eau :

$$\delta \times K_s = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \quad (\text{Eq.I.15})$$

La précipitation de carbonate de calcium ne se produit qu'avec un coefficient de sursaturation  $\delta > 1$ . Dans ce cas, la solution est plus riche en ions calcium et carbonate, qu'elle ne peut en solubiliser. A l'inverse, pour  $\delta < 1$ , la dissolution du carbonate de calcium est favorisée. Enfin lorsque  $\delta = 1$ , aucune dissolution ou précipitation ne se produit. D'une façon générale, le potentiel entartrant d'une solution varie en fonction du coefficient de sursaturation, comme illustré dans la Figure I.8 :

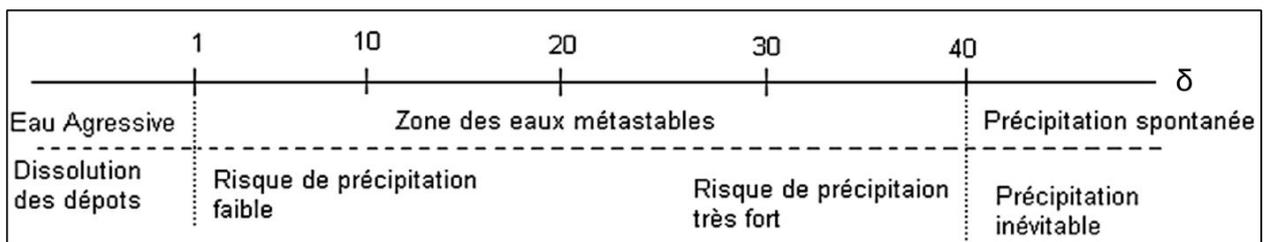
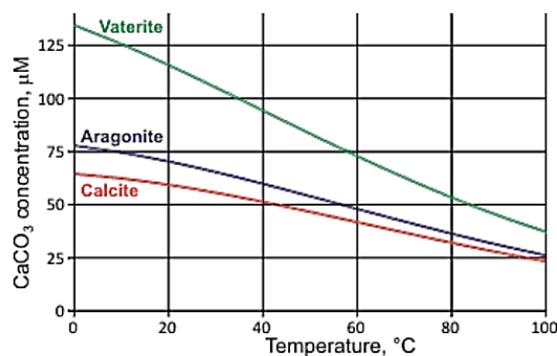


Figure I. 8 : Potentiel entartrant en fonction du degré de sursaturation ( $\delta$ )<sup>12</sup>.

### I.2.4.2 La température

La température est un paramètre clé qui a un effet direct sur la formation de carbonate de calcium. En effet, l'augmentation de la température favorise les réactions d'entartrage et augmente le coefficient de diffusion.

Par ailleurs, la solubilité des polymorphes formés dépend de la température. La Figure I.9 montre l'effet de l'augmentation de la température sur la solubilité des cristaux pour chaque forme cristalline.



**Figure I. 9 : Effet de la température sur la solubilité du carbonate de calcium<sup>19</sup>.**

D'après la Figure I.9, nous remarquons que la solubilité du carbonate de calcium décroît en fonction de l'augmentation de la température pour chaque forme cristalline. En effet, la diminution du produit de solubilité ( $K_s$ ) conduit à l'augmentation du coefficient de sursaturation ( $\bar{\sigma}$ ), favorisant ainsi la précipitation de  $\text{CaCO}_3$ .

La température a un effet également sur la morphologie des cristaux formés<sup>19</sup>. En effet, la calcite, la forme la plus stable, prédomine dans un intervalle de température compris entre 10 et 25 °C. L'aragonite se forme à des températures plus élevées, entre 48 et 80 °C, tandis que la vaterite prédomine entre 25 et 48 °C<sup>12</sup>.

### I.2.4.3 Le pH

Comme montré dans la section I.2.1 et d'après le diagramme de répartition des espèces carbonatées (Figure I.2), le pH est un paramètre déterminant dans la formation du tartre. Ainsi les pH basiques correspondant aux domaines de prédominance des carbonates (d'après le diagramme de la Figure I.2) favorisent la formation du carbonate de calcium.

#### **I.2.4.4 La dureté de l'eau**

La dureté de l'eau constitue un indicateur de son pouvoir entartrant. Elle est exprimée en titre hydrométrique (TH) ou en degré français (°f). Nous notons que 1 °f correspond à 10 mg·L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>. Par définition, le TH correspond à la somme des concentrations des ions calcium et magnésium en solution.

Plus la dureté de l'eau est élevée, plus elle a tendance à former du tartre. En général, une eau avec une dureté inférieure à 15 °f est considérée comme douce et présente un faible risque d'entartrage, tandis qu'une eau avec une dureté supérieure à 30 °f est considérée comme dure et présente un risque élevé d'entartrage.

#### **I.2.4.5 Effet des matériaux**

Le mécanisme de cristallisation de carbonate de calcium dépend de la nature du matériau sur lequel il se forme. Plusieurs facteurs influencent l'entartrage notamment la nature des matériaux ainsi que ses propriétés de surface (rugosité, hydrophobicité, etc.). Ces propriétés influencent non seulement le mécanisme d'entartrage mais également la morphologie et le degré d'adhésion des cristaux sur la surface<sup>20-22</sup>.

##### **✓ Rugosité**

La rugosité constitue un facteur favorisant l'entartrage, comme l'ont démontré plusieurs études<sup>20,23</sup>. En effet, elle offre des nombreux sites de nucléation qui stabilisent les germes et renforcent leur adhérence à la surface.

Keysar *et al.*<sup>21</sup> ont mis en évidence l'influence déterminante de la rugosité de la surface métallique sur l'adhésion du dépôt de calcite. En effet, ils ont montré que la contrainte de traction nécessaire pour décoller un dépôt de calcite adhérent à une surface rugueuse est 30 fois supérieure à celle requise pour décoller un dépôt adhérent à une surface lisse.

#### ✓ **La mouillabilité / l'hydrophobicité**

La mouillabilité, caractérisée par l'angle de contact, est un paramètre clé gouvernant l'interaction entre la solution et la surface du substrat. Un grand angle de contact, correspondant à une surface hydrophobe, est associé à une faible énergie de surface. Cette faible énergie limite les interactions entre les particules de  $\text{CaCO}_3$  et la surface, limitant ainsi leur dépôt<sup>20</sup>.

Yamanaka *et al.*<sup>24</sup> ont démontré que l'énergie de formation de tartre requise pour la nucléation hétérogène sur une surface hydrophobe est 40 fois supérieure à celle sur une surface hydrophile. Dans une autre étude Koishi *et al.*<sup>25</sup> ont mis en évidence l'effet de la mouillabilité de la surface sur la cinétique de cristallisation. Les premiers cristaux de carbonate de calcium formés sont plus stabilisés sur les surfaces hydrophiles.

#### **I.2.5 Mécanismes d'inhibition du tartre**

Plusieurs mécanismes d'inhibition de tartre ont été proposés et étudiés. En effet, les antitartres, avec leurs différents groupements fonctionnels, peuvent interagir à différentes étapes de la formation de tartre. Les mécanismes les plus connus sont : la chélation, la dispersion et la distorsion du réseau cristallin<sup>26</sup>.

#### ✓ **La chélation**

Ce mécanisme se base sur l'interaction électrostatique entre les ions calcium et les agents antitartres<sup>26</sup>. Les agents chélatants forment des complexes stables avec les  $\text{Ca}^{2+}$ , les empêchant de se combiner avec les ions carbonates.

#### ✓ **La dispersion**

Ce phénomène se produit lorsque les agents antitartres s'adsorbent sur les germes de carbonate de calcium. Cette adsorption confère aux cristaux une charge de surface, permettant de les maintenir dispersés dans la solution *via* des forces de répulsion<sup>27,28</sup>. L'agrégation des germes est ainsi défavorisée, empêchant la formation du tartre.

#### ✓ **Distorsion du réseau cristallin**

Plusieurs antitartres agissent sur le processus de cristallisation en interférant avec les sites actifs de croissance cristalline<sup>26,27,29</sup>. L'adsorption des inhibiteurs sur les sites actifs perturbe l'arrangement ordonné des ions et déforme la structure du réseau cristallin. L'étude du comportement d'adsorption des inhibiteurs sur les surfaces cristallines permet de mieux

comprendre le mécanisme d'action des antitartres. En effet, le taux de couverture de la surface cristalline par l'inhibiteur ( $R_i$ ) influence le taux de croissance des cristaux, comme le montre l'équation Eq.I.15<sup>30-32</sup>.

$$R_i = R_0(1 - \theta) \quad (\text{Eq.I.15})$$

avec

$R_i$  : taux de croissance des cristaux en présence de l'inhibiteur

$R_0$  : taux de croissance en absence d'inhibiteur

$\theta$  : taux de couverture par l'inhibiteur.

D'après l'équation Eq.I.15, l'ajout de l'inhibiteur entraîne une diminution du taux de croissance. Pour mieux comprendre cet effet, plusieurs modèles ont été proposés, dont le modèle de Langmuir<sup>29</sup>, qui était le plus couramment utilisé pour décrire ce phénomène et interpréter la diminution des taux de croissance en présence d'agent antitartre. Le taux de couverture ( $\theta$ ) selon ce modèle est décrit par l'équation Eq.I.16<sup>30-32</sup> :

$$\theta = \frac{K C_i}{1 + K C_i} \quad (\text{Eq.I.16})$$

où :  $K$  représente la constante d'affinité entre les molécules d'inhibiteur et la surface cristalline (rapport de la vitesse d'adsorption sur la vitesse de désorption) et  $C_i$  est la concentration d'équilibre de l'inhibiteur.

Les deux équations Eq.I.15 et Eq.I.16 mènent à la relation Eq.I.17<sup>32</sup> :

$$\frac{R_0}{R_0 + R_i} = 1 + \frac{1}{K C_i} \quad (\text{Eq.I.17})$$

La constante d'affinité ( $K$ ) peut être obtenue à partir de cette relation, permettant de mieux comprendre l'interaction entre les molécules de l'agent antitartre et les cristaux. Dans ce contexte, il a été démontré que les cristaux déformés sont moins adhérents aux surfaces avec une faible tendance à s'agglomérer<sup>32</sup>.

Les phosphonates sont parmi les inhibiteurs les plus connus qui agissent par distorsion du réseau cristallin<sup>32,33</sup>.

## **I.2.6 Méthodes d'inhibition ou de contrôle de l'entartrage**

### **I.2.6.1 Méthodes physiques**

#### **➤ Les résines échangeuses d'ions**

Les méthodes physiques de prévention d'entartrage visent à empêcher la formation de dépôts dans les canalisations, les échangeurs et les autres équipements. Elles reposent principalement sur l'utilisation de membranes ou de résines échangeuses d'ions.

Ces méthodes exploitent le principe d'échange d'ions pour éliminer les ions calcium et les remplacer par des ions sodium. Deux approches sont utilisées :

- adoucisseurs à résines échangeuses d'ions
- osmose inverse

Ces méthodes sont efficaces, mais elles présentent plusieurs limites : le coût des installations ainsi que la modification de la qualité de l'eau (l'échange d'ions calcium par des ions sodium augmente la teneur en sodium).

#### **➤ Le traitement magnétique**

Le traitement magnétique contre l'entartrage suscite un intérêt croissant ces dernières années. Cette méthode est basée sur l'application d'un champ magnétique qui influence la nucléation ainsi que la croissance cristalline<sup>34</sup>. Elle est appliquée notamment dans l'agriculture.

Cette méthode présente une alternative écoresponsable et ne modifie pas la qualité de l'eau, mais son efficacité diminue en fonction du temps<sup>34</sup>. Par ailleurs, ce type de traitement demande un coût plus élevé surtout pour les installations à grande échelle.

### **I.2.6.2 Méthodes chimiques**

#### **I.2.6.2.1 En solution : ajout des inhibiteurs**

Un inhibiteur de tartre est une molécule chimique qui empêche ou retarde la formation de tartre en chélatant les cations et/ou en modifiant la morphologie du cristal de carbonate de calcium en croissance<sup>35,36</sup>. Ils contiennent généralement de nombreux groupements fonctionnels et il en existe plusieurs types.

➤ **Inhibiteurs polymériques**

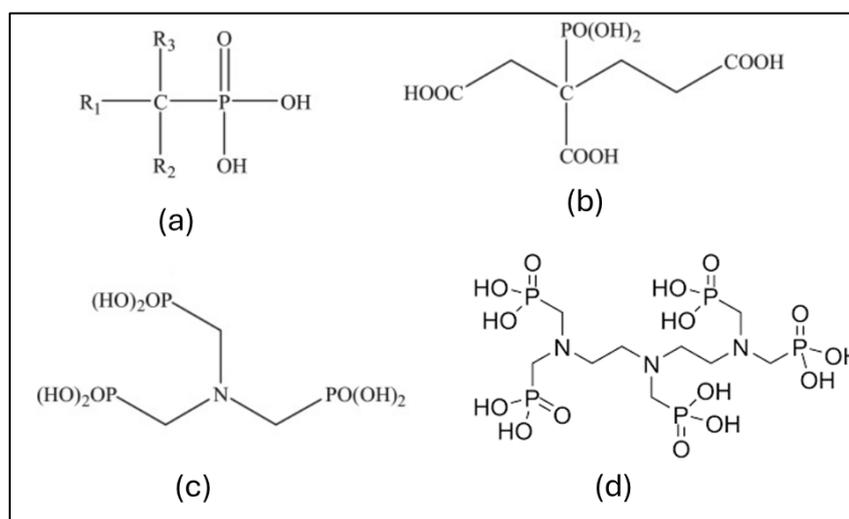
Ces inhibiteurs sont principalement les polyacrylates et les dérivés d'acide polycarboxyliques. Ils possèdent plusieurs groupements carboxyles (-COOH) qui chélatent les ions calcium.

Les acides polyacryliques sont très utilisés. Plusieurs études ont démontré leur efficacité antitartre<sup>37,38</sup>, mais cette efficacité diminue en fonction de l'augmentation de la température<sup>39</sup>.

➤ **Les inhibiteurs à base de phosphore**

Il s'agit des inhibiteurs de tartre les plus efficaces et les plus utilisés. Cette famille regroupe les phosphates et les phosphonates connus par leur efficacité antitartre à des faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>40,41</sup> :

- ✓ les phosphates : ce sont des sels d'acide phosphorique, contenant une liaison P-O, avec l'ion orthophosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) comme unité de base<sup>41</sup>. Les plus courants sont le tripolyphosphate de sodium (STPP) et l'hexamétophosphate de sodium (SHMP).
- ✓ les phosphonates : ce sont des composés organophosphorés contenant au moins un groupement C-PO(OH)<sub>2</sub>, ils sont plus stables que les phosphates en raison de la liaison covalente carbone- phosphore, C-P<sup>40</sup> ; la Figure I.10 rassemble quelques structures des phosphonates les plus utilisés.



**Figure I. 10 : Exemples des phosphonates utilisés comme antitartres : (a) Phosphonate (b) Acide 2-phosphonobutane-1, 2,4-tricarboxylique (PBTCA), (c) acide amino(triméthylènegphosphonique) (ATMP) et (d) DTPMPA.**

Les antitartres phosphorés sont les plus utilisés pour des applications antitartres en raison de leur bon rapport coût-efficacité<sup>42,43</sup>. Ketrane *et al.*<sup>44</sup> ont prouvé que les phosphonates présentaient les meilleures performances antitartres par rapport aux polycarboxylates.

Pour des raisons environnementales, l'utilisation de ce type d'inhibiteur connu actuellement une réduction à cause de l'émission du phosphore qui entraîne l'eutrophisation<sup>45,46</sup>.

#### I.2.6.2.2 En surface : les matériaux antitartres

Les méthodes basées sur l'ajout des inhibiteurs en solution sont efficaces mais non durables sur le long terme. En effet, quelle que soit le type de la molécule, son ajout modifie la qualité de l'eau et nécessite une consommation continue d'agent antitartre. Face à ce constat, l'enjeu actuel réside dans le développement de nouvelles méthodes préventives par l'application des revêtements protecteurs : les matériaux antitartres. Ces derniers ont la capacité d'inhiber la formation de carbonate de calcium sur une surface.

Une grande partie de ces revêtements est basée sur l'utilisation de la poudre de zinc, connue par ses propriétés antitartres. Wang *et al.*<sup>47</sup> ont préparé un revêtement composite à base d'un alliage zinc-graphite dont les performances ont été évaluées par immersion des substrats métalliques en acier inoxydable, nus et revêtus, dans un mélange de  $\text{CaCl}_2/\text{NaHCO}_3$  durant 72 heures à 50 °C. Les performances antitartres ont été évaluées en caractérisant morphologiquement les deux surfaces par MEB et en dosant la quantité restante de calcium dans les solutions d'essai par l'EDTA. Ces caractérisations ont prouvé une meilleure performance antitartre de l'acier revêtu. En effet, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  ont agi comme une barrière contre les  $\text{Ca}^{2+}$  par répulsion électrostatique réduisant ainsi le risque de nucléation de  $\text{CaCO}_3$ . Cependant, l'ajout excessif des particules inorganiques diminue la capacité adhésive du revêtement en raison de l'agrégation des particules<sup>48</sup>.

Une autre famille de revêtements, les revêtements superhydrophobes, a été développée pour des applications contre l'entartrage. Leur faible énergie de surface limite l'adhésion des cristaux et réduit ainsi leur dépôt<sup>49</sup>. Ces revêtements sont généralement obtenus avec des composés fluorés. Leurs performances antitartres ont été démontrées par plusieurs études. Li *et al.*<sup>50</sup> ont utilisé un revêtement à base d'un alliage cuivre-zinc sur l'acier par électrodéposition, qui a ensuite été modifié par fluoration pour lui conférer des propriétés superhydrophobes. Des tests

d'entartrage statiques ont été réalisés en mélangeant les sels de carbonate et de calcium pour obtenir une solution sursaturée à 70 °C. Les performances antitartres ont été évaluées par MEB en caractérisant la morphologie de CaCO<sub>3</sub> déposé sur le substrat métallique sans et avec le revêtement. Les résultats ont montré que le revêtement superhydrophobe a eu un impact sur la morphologie du tartre formé. En effet, la surface superhydrophobe a favorisé la formation de l'aragonite, une forme métastable et moins adhérente que la calcite. Par ailleurs, dans une étude ultérieure, Jiang *et al.*<sup>51</sup> ont comparé les performances antitartres des couches de CuO anodisées avant et après modification avec du perfluorodécyltriéthoxysilane (FAS-17). Ces couches modifiées présentaient un angle de contact d'environ 154°. Les performances antitartres des films ont été évaluées par immersion dans un mélange de CaCl<sub>2</sub>/NaHCO<sub>3</sub> à 90 °C. La quantité de calcium déposée sur le film a été mesurée avant et après modification par le FAS, en dosant la quantité de calcium suite à la dissolution du CaCO<sub>3</sub> déposé dans du HCl.

Les résultats ont montré que la quantité de tartre déposée sur le film modifié a diminué de manière significative, passant de 0,6322 mg·cm<sup>-2</sup> sans traitement à 0,1607 mg·cm<sup>-2</sup> après modification.

Bien que leurs propriétés antitartres de ces revêtements fluorés soient prometteuses, leur utilisation soulève des préoccupations environnementales en raison de l'impact négatif connu des composés fluorés<sup>52</sup>.

La recherche d'une nouvelle approche plus durable s'avère nécessaire, d'où l'intérêt de développer des procédés plus écoresponsables. Dans ce cadre, le procédé sol-gel, connu par sa facilité de mise en œuvre et sa durabilité, pourrait être une solution prometteuse afin d'élaborer de nouveaux matériaux antitartres. Ce type de matériaux n'a pas encore été largement exploré dans ce domaine ce qui ouvre un champ de recherche promoteur.

La section suivante de la partie bibliographique sera dédiée au procédé sol-gel.

### I.3 Le procédé sol-gel

#### I.3.1 Généralités et définitions

Le procédé sol-gel est une technique d'élaboration des matériaux à partir de précurseurs en solution. Ce procédé se déroule dans des conditions de chimie douce et offre plusieurs avantages par rapport aux procédés de synthèse classique<sup>53-56</sup>. En effet, il offre plus de flexibilité de synthèse et une facilité de mise en œuvre<sup>55</sup>.

Ces conditions (à température et pression ambiantes) permettent également l'association d'espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides.

Le procédé se base sur l'évolution d'un système colloïdal par la formation d'un sol inorganique ou hybride, suivie de sa gélification pour former un réseau continu (gel) dans lequel le liquide est piégé. Les précurseurs utilisés sont de deux types : des précurseurs inorganiques et des précurseurs organométalliques<sup>53</sup>.

Les précurseurs les plus utilisés sont principalement des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$  où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Si, Ti, Zr, Al, Sn) et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné. Ces précurseurs présentent une solubilité élevée dans une grande variété des solvants, permettant une bonne maîtrise du procédé<sup>57</sup>.

À partir de la solution, une large gamme de matériaux peut être obtenue (Figure I.11):

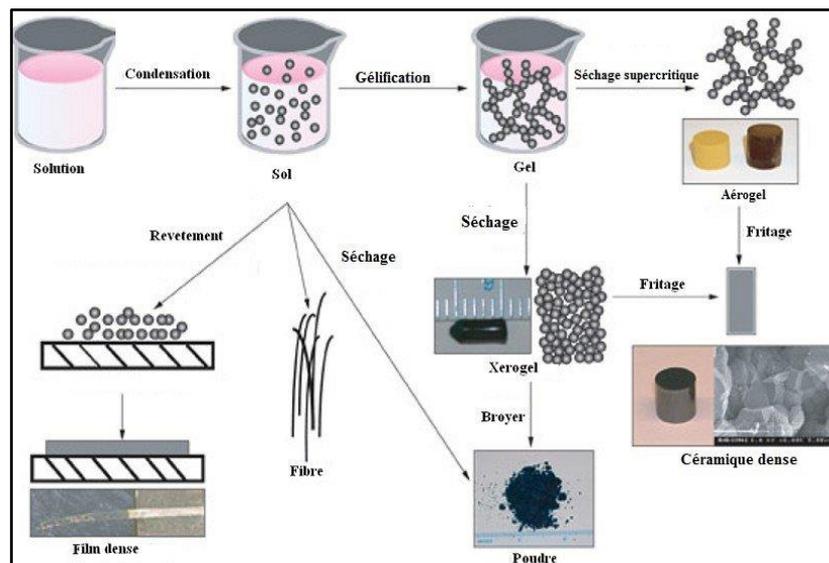


Figure I. 11 : Schéma général du procédé sol-gel <sup>58</sup>.

D'après la Figure I.11, les matériaux sous différentes formes peuvent être obtenus par le procédé sol-gel en fonction du couplage du procédé avec d'autres procédés de mise en forme et des conditions de séchage :

- Sol : suspension des particules de tailles nanométriques dans un solvant<sup>53</sup>.
- Gel : réseau d'oxyde tridimensionnel dans lequel le solvant reste piégé. La cohésion mécanique du matériau est assurée par des liaisons covalentes<sup>53</sup>.
- Xérogel : il est obtenu par séchage classique du gel<sup>53</sup>.
- Aérogel : matériau solide avec une porosité assez élevée obtenu suite au séchage du gel à l'autoclave dans des conditions supercritiques<sup>53</sup>.

Dans le cadre de ce travail, des alcoxydes de silicium ont été utilisés pour l'élaboration des matériaux à base de SiO<sub>2</sub>.

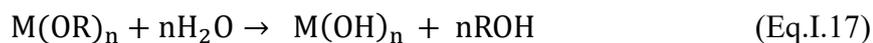
### I.3.2 Mécanisme réactionnel

La réactivité des précurseurs dans le procédé sol-gel est due au caractère électroattracteur des groupements "alcoxy" qui renforce le caractère électrophile du centre métallique et facilite ainsi l'attaque nucléophile.

Le mécanisme réactionnel se décompose en deux étapes principales : l'hydrolyse et la condensation<sup>59,60</sup>.

#### I.3.2.1 L'hydrolyse

L'hydrolyse est l'étape initiale du processus sol-gel, où les molécules d'eau réagissent avec les centres métalliques. Cette réaction est initiée suite à l'attaque nucléophile de l'oxygène de la molécule d'eau sur le centre métallique de l'alcoxyde. Cette étape conduit à une modification des groupements alcoxydes (-OR) en hydroxyles (-OH). Le mécanisme a été étudié par Khaskin<sup>61</sup> en utilisant l'oxygène 18, un isotope de l'oxygène détectable par résonance magnétique nucléaire (RMN). La réaction globale est représentée par l'équation Eq.I.17 :



L'ajout d'un catalyseur peut accélérer considérablement la réaction d'hydrolyse. Les catalyseurs les plus courants sont les acides minéraux (acide chlorhydrique, acide sulfurique, etc.) et les bases sont à base d'ammoniaque.

### I.3.2.2 La condensation

La polycondensation permet la formation des liaisons M-O-M. Elle commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Il s'agit d'un phénomène assez complexe, car quatre mécanismes entrent en jeu : l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation et l'olation. Dans le cas des précurseurs à base de **silicium**, seules l'alcoxolation et l'oxolation auront lieu.

L'alcoxolation implique la condensation d'un groupe hydroxyle de l'alcoxyde métallique partiellement hydrolysé avec un groupe alcoxy (OR) d'un autre précurseur, formant une liaison M-O-M et libérant une molécule d'alcool selon l'équation Eq.I.18:



L'oxolation se produit entre deux alcoxydes hydrolysés avec une libération d'une molécule d'eau :



La cinétique de ces réactions ainsi que les propriétés physico-chimiques des matériaux «sol-gel» dépendent de plusieurs facteurs et paramètres.

### I.3.3 Paramètres influençant le mécanisme de formation et la structure finale du matériau

#### I.3.3.1 La nature du centre métallique

Le choix du centre métallique joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés physico-chimiques du matériau final. Dans le cadre de cette thèse, nous avons travaillé principalement avec des alcoxydes de silicium. Leurs propriétés physiques sont regroupées dans le Tableau I.2 :

**Tableau I. 2 : Caractéristiques physiques du silicium avec  $E_N$  : électronégativité du métal,  $\delta_M$  : charge partielle,  $r$  : rayon ionique et  $N$  : nombre de coordination maximum de métaux tétravalents**

Eléments	$E_N$	$\delta_M$	$r$ (nm)	$N$
Si	1,9	+0,32	0,26	4

Les alcoxydes de silicium présentent une réactivité plus faible que les alcoxydes de d'autres métaux lourds en raison de leur électronégativité plus élevée<sup>63</sup>. Cependant, cette faible réactivité avec l'eau s'avère bénéfique pour le procédé sol-gel. En effet, elle permet une homogénéisation plus facile du mélange réactionnel dans l'eau<sup>64</sup>. Cette bonne dispersion des précurseurs en solution généralement aboutit à des revêtements plus homogènes et plus uniformes.

De plus, les revêtements à base de silicium présentent une excellente stabilité chimique et thermique<sup>65,66</sup> ce qui augmente leur champ d'application.

#### **I.3.3.2 La nature des groupements R**

Les groupements R liés aux atomes de métal dans les alcoxydes métalliques ont un effet important sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation. Cet effet dépend de deux facteurs principaux : l'encombrement stérique et leurs effets électroniques (attracteur ou donneur)<sup>67,68</sup>.

L'augmentation de l'encombrement stérique entraîne une diminution de la charge partielle positive des centres métalliques, ce qui retarde l'attaque nucléophile et diminue la cinétique de l'hydrolyse. En effet, pour les alcoxydes de silicium, il a été démontré que la vitesse d'hydrolyse diminue quand la taille des substituants augmente en catalyse acide<sup>69</sup>.

#### **I.3.3.3 Le solvant**

Le solvant joue un rôle déterminant dans le procédé sol-gel. Il assure non seulement l'homogénéisation du système réactionnel, mais aussi, influence la cinétique des réactions. Les propriétés physico-chimiques, à savoir la polarité et la viscosité du solvant, peuvent modifier la vitesse des réactions. En effet, les solvants polaires, tels que les alcools, stabilisent les alcoxydes métalliques par la formation de liaisons hydrogène.

Le solvant le plus couramment utilisé est généralement l'alcool "parent" du groupement R du précurseur alcoxyde, car il permet de minimiser les réactions de trans-estérifications susceptibles d'affecter les réactions d'hydrolyse et de polycondensation<sup>62</sup>.

### I.3.3.4 Le taux d'hydrolyse

Le taux d'hydrolyse, noté  $h$ , est défini par le rapport entre la quantité d'eau et la concentration des précurseurs en solution selon l'Eq.I.20<sup>57,70,71</sup> :

$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_n]} \quad (\text{Eq.I.20})$$

avec  $[H_2O]$  : la concentration de l'eau en solution

$[M(OR)_n]$  : la concentration des précurseurs (alcoxysilane) en solution

La quantité d'eau dans la solution affecte la cinétique de l'hydrolyse et de la condensation. En fonction du ratio ( $h$ ), deux cas peuvent être distingués<sup>57,70,71</sup> :

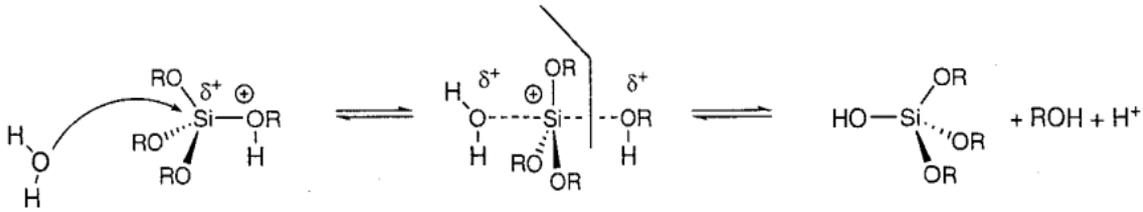
- Si  $h \ll 1$  : la cinétique de l'hydrolyse est ralentie et les groupements alcoxydes sont partiellement hydrolysés. La réaction de condensation est également ralentie. Le faible taux d'hydrolyse et la condensation lente favorisent la formation de structures moins ramifiées et plus denses.
- Si  $h \gg 1$  : l'hydrolyse est rapide et conduit à une hydrolyse complète d'alcoxysilane. Cependant, une valeur de  $h$  trop élevée peut entraîner l'hydrolyse des ponts siloxane (Si-O-Si) déjà formés après la condensation ce qui fragilise la structure du matériau.

### I.3.3.5 Le catalyseur

Un catalyseur de type acide ou basique est couramment utilisé afin d'accélérer ces processus<sup>67,72</sup>. Il affecte la cinétique, mais également la structure finale du matériau. En effet, la catalyse basique conduit à la formation de réseaux de silice denses hautement ramifiés contrairement à la catalyse acide où se forment principalement des polymères linéaires ou ramifiés de manière aléatoire<sup>72</sup>.

#### ✓ Catalyse acide

Hydrolyse acide : dans les conditions acides, la première étape consiste à la protonation de l'oxygène du groupement alcoxyde. Cette protonation diminue la densité électronique du silicium, le rendant plus sensible à l'attaque nucléophile de l'eau. Un mécanisme de type  $S_N2$  a été proposé par Pohl et Osterholtz<sup>61</sup> et est représenté dans la Figure I.12 :

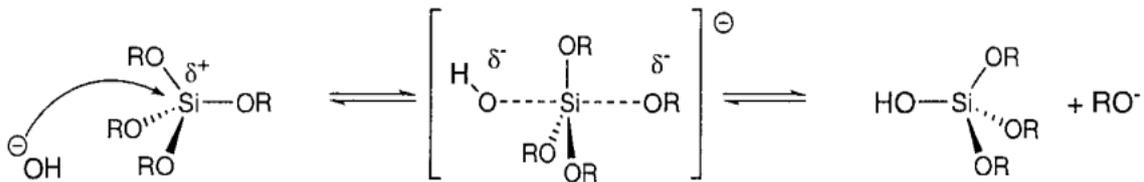


**Figure I. 12 : Mécanisme d'hydrolyse acide proposé par Pohl et Osterholtz<sup>61</sup>.**

Selon ce mécanisme et lors de l'attaque de l'eau sur le silicium, la charge portée par l'alcoxyde protoné se réduit. L'alcool devient alors un bon groupement partant.

#### ✓ Catalyse basique

Dans le cas de l'hydrolyse basique, la réaction débute par la dissociation de la molécule d'eau sous l'action de la base utilisée. Cette dissociation produit un ion hydroxyde nucléophile (OH<sup>-</sup>). L'ion hydroxyde ainsi formé attaque le centre métallique, provoquant la rupture de la liaison Si-O et la formation d'un groupement hydroxyle (-OH). Le sous-produit est un alcool (R-OH). Il s'agit d'une substitution nucléophile de type S<sub>N</sub>2 dont le mécanisme est présenté dans la Figure I.13 :



**Figure I. 13 : Mécanisme de l'hydrolyse sous catalyse basique<sup>61</sup>**

En catalyse acide, le taux d'hydrolyse de l'alcoxysilane présente une cinétique plus élevée et la réaction de polymérisation aura lieu en bout de chaîne, ce qui conduit à la formation des structures linéaires. Cependant, en catalyse basique, l'attaque s'effectue sur le silicium central ce qui conduit à des chaînes plutôt ramifiées.

### I.3.4 Les procédés de dépôt par voie sol-gel

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour faire le dépôt à partir du «sol». Ces techniques permettent l'élaboration de couches minces sur plusieurs types de substrats. Les plus

fréquemment utilisés sont : la centrifugation (spin-coating), la pulvérisation (spray-coating) et le trempage-retrait (dip-coating)<sup>73</sup>.

Durant cette thèse, nous avons utilisé la technique de dip-coating. Cette dernière est facile à mettre en œuvre et permet de contrôler l'épaisseur de la couche déposée. Elle se déroule en deux étapes principales : l'immersion du substrat dans le sol puis son retrait à une vitesse contrôlée<sup>74</sup> comme illustré dans la Figure I.14.

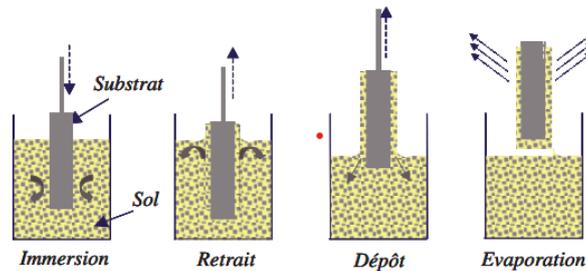


Figure I. 14 : Principales étapes du dip-coating<sup>73</sup>

Les étapes de dépôt sont comme suit :

1. **Immersion** : le substrat est immergé dans le sol à une vitesse constante. Le temps de séjour permet l'interaction entre le substrat et le sol pour assurer un mouillage complet.
2. **Retrait et dépôt** : au cours du retrait à une vitesse constante, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont initiées et les siloxanes (Si-O-Si) constituant l'unité de base du film déposé se forment.
3. **Évaporation** : Durant cette étape, le solvant s'évapore, et la couche mince déposée finit de se former.

L'épaisseur du revêtement est principalement définie par : la vitesse de retrait, la concentration de la solution et la viscosité du liquide. Pour de faibles vitesses de retrait (typiquement entre 1 et 10 mm.s<sup>-1</sup>), l'épaisseur du revêtement peut être calculée par l'équation (Eq.I.21) conformément à la loi de Landau et Levich<sup>73,74</sup> :

$$e = K (\eta U)^{2/3} \gamma_{LV}^{-1/6} (\rho_g)^{-1/2} \quad (\text{Eq.I.21})$$

Avec :

e : épaisseur du revêtement

K : constante

$\eta$  : viscosité du sol

U : vitesse de retrait

$\gamma_{LV}$  : tension de surface

$\rho_g$  : paramètre de la gravité

Cette technique permet alors de contrôler l'épaisseur du film formé en ajustant en particulier la vitesse de retrait ainsi que la viscosité du sol. En effet, d'après l'équation (Eq.I.21), un sol plus visqueux entraîne une augmentation de l'épaisseur du film. Par ailleurs, une augmentation de la vitesse de retrait entraîne également une augmentation de l'épaisseur.

### I.3.5 Les matériaux hybrides

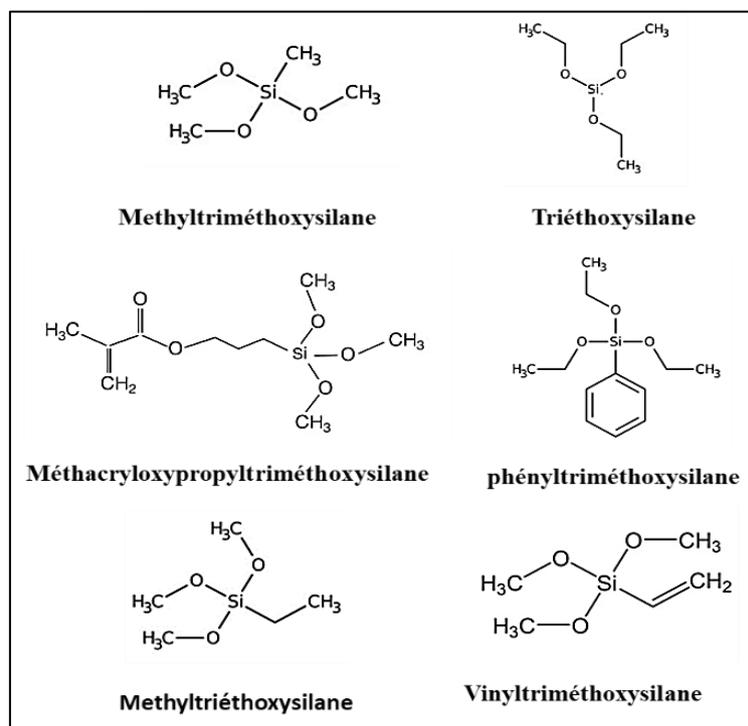
Le procédé sol-gel a permis l'élaboration de matériaux hybrides : organique-inorganique. Les températures peu élevées du procédé, généralement à l'ambiante, rendent compatible l'introduction de composés organiques. Les propriétés de ces revêtements peuvent être modifiées à façon pour former un revêtement optimal en fonction de l'application souhaitée<sup>75</sup>. La phase inorganique contribue à l'augmentation de la résistance aux rayures, de la durabilité et de l'adhérence au substrat métallique du film. Cependant, la phase organique augmente la densité, la flexibilité et la compatibilité fonctionnelle avec les systèmes organiques<sup>76</sup>. Grâce à la combinaison des propriétés organiques et inorganiques, les matériaux hybrides ont été appliqués dans plusieurs domaines tels que l'optique<sup>77</sup>, l'électronique<sup>78</sup>, le médical et le biomédical<sup>79</sup>, le textile<sup>80</sup> et le traitement de surface<sup>81</sup>.

Selon les interactions entre les deux phases, Sanchez et Judeinstein ont proposé deux classes de matériaux hybrides<sup>82</sup>:

- **Les matériaux de classe I** : les deux phases, organique et inorganique, sont caractérisées par des faibles interactions de type Van Der Waals, électrostatiques ou des liaisons hydrogènes.
- **Les matériaux de classe II** : les deux composantes sont liées par des interactions plus fortes de type liaisons covalentes ou iono-covalentes. Ils sont généralement plus stables que les matériaux de classe I. Les précurseurs classiquement utilisés sont des organosilanes de type R'M(OR) qui ont au moins une liaison non-hydrolysable M-R'.

Les groupements R' peuvent être des groupements non réactifs alkyls ou fluorés, ajoutés pour modifier ou apporter une fonctionnalité comme l'hydrophobicité, par exemple. Dans ce cas, ils sont appelés des **modificateurs de réseau**. Par contre, dans le cas des groupements avec des fonctions réactives (vinyl, méthacrylate, etc.), ils sont plutôt des **formateurs de réseau**, car ils vont participer à des réactions de polymérisation du réseau organique.

Les matériaux de classe II peuvent être obtenus à partir d'une large gamme de précurseurs disponibles (Figure I.15).



**Figure I. 15 : Exemples d'organosilanes utilisés comme précurseurs.**

Ces précurseurs présentent des caractéristiques très intéressantes pour élaborer des revêtements antitartres pour leur caractère hydrophobe.

#### **I.3.6 Application des revêtements hybrides pour l'entartrage**

Le procédé sol-gel est une solution alternative prometteuse pour le développement de revêtements hybrides antitartres. Il offre des avantages considérables sur le plan environnemental et technique :

- Respectueux de l'environnement : les réactifs ainsi que les précurseurs ne sont pas toxiques et les conditions de réaction sont modérées, ce qui minimise les sous-produits et les déchets dangereux, ce qui réduit l'impact environnemental. Par ailleurs, la synthèse à basse température permet de diminuer la consommation d'énergie par rapport à d'autres procédés.
- Flexibilité et large gamme de matériaux : la technique permet de synthétiser une variété de matériaux aux propriétés ajustables (telles que la porosité, l'hydrophobicité, la dureté, etc.) pour répondre à des besoins spécifiques.
- Application industrielle à grande échelle : ce procédé est déjà utilisé à l'échelle industrielle pour la protection des vitres par des entreprises renommées comme Saint-Gobain.

Malgré les nombreux avantages offerts par le procédé sol-gel, son application dans le domaine de l'entartrage est assez limitée contrairement au domaine de la corrosion. En effet, plusieurs travaux de recherche ont été menés pour développer des revêtements hybrides pour la protection contre la corrosion du zinc<sup>83,84</sup>, de l'acier inoxydable<sup>85,86</sup> et des alliages d'aluminium<sup>87,88</sup>.

Une étude récente réalisée au LISE a montré l'efficacité d'un revêtement hybride élaboré par le procédé sol-gel contre l'entartrage<sup>89</sup>. Il s'agit d'un revêtement à base de phosphosilicate dopé avec des cations de cuivre et de zinc<sup>89</sup>. En se basant sur ce travail, nous allons élaborer des nouveaux revêtements hybrides à partir de silanes et d'organosilanes pour des applications antitartres. En effet, notre nouvelle approche est basée sur l'exploration d'un éventail plus large de précurseurs en utilisant une combinaison originale de méthodes basée sur la microbalance à cristal de quartz pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition et définir les paramètres clés d'élaboration.

#### **I.4 Positionnement du projet : objectifs et stratégie**

Cette étude bibliographique nous a permis de mieux connaître le mécanisme de formation du carbonate de calcium afin de développer une meilleure solution pour le prévenir. Dans cette

revue de la littérature, nous avons rassemblé les méthodes classiques d'inhibition d'entartrage. Ces méthodes se basent sur l'utilisation d'inhibiteurs directement en solution. L'inconvénient majeur de cette approche est la pollution de l'eau par l'ajout d'inhibiteur. A l'inverse, le traitement de la surface par des inhibiteurs d'antitartre est peu étudié. C'est dans ce cadre que se passe notre étude.

Notre approche utilise des revêtements à base de silice appliqués directement sur les surfaces métalliques, par le procédé sol-gel. En effet, les organosilanes ont été sélectionnés pour leur stabilité thermique et chimique, les rendant ainsi des bons candidats pour les applications dans les circuits d'eau à haute température.

Nous avons envisagé plusieurs stratégies pour piéger les antitartres :

i/ Tout d'abord, l'élaboration des films hybrides à caractère hydrophobe par une synthèse one-pot, à partir d'organosilanes avec des groupements hydrophobes. Ces précurseurs constituent des alternatives prometteuses aux composés fluorés, connus par leur impact environnemental négatif. L'augmentation de l'hydrophobicité du film réduit son énergie de surface, diminuant par conséquent l'interaction avec les germes de  $\text{CaCO}_3$  et réduit le risque de nucléation hétérogène à la surface.

ii/ La deuxième stratégie consiste à piéger un inhibiteur de tartre dans le film déjà élaboré par sol-gel. En effet, ce film offre un support stable pour piéger les molécules antitartres. L'inhibiteur choisi est l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMPA), appartenant à la famille des phosphonates. Reconnu pour son efficacité antitartre, le DTPMPA peut établir des liaisons stables avec le revêtement hybride, garantissant une fixation plus durable des molécules d'inhibiteur. Cette approche permet d'éviter le relargage direct des phosphonates dans l'environnement et de bien cibler l'action antitartre.

Les choix effectués présentent un double avantage : préserver la qualité de l'eau et garantir une durabilité de la protection.

**Références bibliographiques**

1. Gal, J.-Y., Gache, N. & Fovet, Y. Mécanisme de formation du tartre et influence de la température. *Journal européen d'hydrologie* **30**, 47–64 (1999).
2. Yang, Q., Liu, Y., Gu, A., Ding, J. & Shen, Z. Investigation of induction period and morphology of CaCO<sub>3</sub> fouling on heated surface. *Chemical Engineering Science* **57**, 921–931 (2002).
3. Luo, Ye, Zengliang Chen, Weisheng Xu, Zhiwei Chen, Xiaochuan Wang, Bingyuan Hong, et Xiao Ruan. Study on scale formation and corrosion behavior of heat exchanger steel 20 at different temperatures. *International Journal of Electrochemical Science* **19**, 100510 (2024).
4. Peronno, D., Cheap-Charpentier, H., Horner, O. & Perrot, H. Study of the inhibition effect of two polymers on calcium carbonate formation by fast controlled precipitation method and quartz crystal microbalance. *Journal of Water Process Engineering* **7**, 11–20 (2015).
5. Zaza, A., Bennouna, E. G., Iranzo, A., El Hammami, Y. & Pino, F. J. Optimizing sustainability in hybrid cooling towers: Investigating fouling resistance, water quality correlations, modeling, and cleaning strategies for thermal power plants. *Journal of Cleaner Production* **462**, 142706 (2024).
6. Morizot, A. P. & Neville, A. Insights into Electrodeposition of an Inhibitor Film and Its Inhibitive Effects on Calcium Carbonate Deposition. *Journal of Colloid and Interface Science* **245**, 40–49 (2002).
7. Zeino, A., Albakri, M., Khaled, M. & Zarzour, M. Comparative study of the synergistic effect of ATMP and DTPMPA on CaSO<sub>4</sub> scale inhibition and evaluation of induction time effect. *Journal of Water Process Engineering* **21**, 1–8 (2018).

8. Wei, B., Tan, H., Wang, Y., Wang, X., Yang, T., Ruan, R.. Investigation of characteristics and formation mechanisms of deposits on different positions in full-scale boiler burning high alkali coal. *Applied Thermal Engineering* **119**, 449–458 (2017).
9. Rahmani, Kh. Reducing water consumption by increasing the cycles of concentration and Considerations of corrosion and scaling in a cooling system. *Applied Thermal Engineering* **114**, 849–856 (2017).
10. Hamrouni, B. & Dhahbi, M. Calco-carbonic equilibrium calculation. *Desalination* **152**, 167–174 (2003).
11. Gritli, M. Protection de l'acier au carbone contre l'entartrage par un traitement à base de polymère non toxique et dopage aux cations cuivre et zinc. (Sorbonne Université ; Université de Tunis El Manar, 2019).
12. Chhim, N. Effets d'additifs polymériques sur les cinétiques de précipitation de carbonate de calcium en présence de matières en suspension et de matériaux de corps d'échange thermique: applications aux circuits de refroidissement industriels.
13. Beaunier, L., Gabrielli, C., Poindessous, G., Maurin, G. & Rosset, R. Investigation of electrochemical calcareous scaling: Nuclei counting and morphology. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **501**, 41–53 (2001).
14. Georges, T. Compréhension des premières étapes de nucléation de l'apatite biomimétique. (Sorbonne Université, 2023).
15. Tarits, C. Etude des variations de composition isotopique du carbone et de l'oxygène dans le domaine de la précipitation spontanée homogène du carbonate de calcium : modélisation du comportement isotopique du carbone dans ce domaine. (Paris 5, 1990).

16. Teghidet, H. Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite.
17. You, X., Hu, X., Xiao, Z., Saleh Bairq, Z.A., Chen, W., Shi, C. Thermodynamic modelling of CaCO<sub>3</sub> polymorphs during CO<sub>2</sub> sequestration by cement slurry with the addition of MgCl<sub>2</sub>. *Journal of Cleaner Production* **410**, 137294 (2023).
18. Cölfen, H. & Qi, L. A Systematic Examination of the Morphogenesis of Calcium Carbonate in the Presence of a Double-Hydrophilic Block Copolymer. *Chemistry – A European Journal* **7**, 106–116 (2001).
19. Drochon, M. Cristallisation sous champ magnétique : applications dans la prévention du phénomène d'entartrage.
20. Cheong, W. C., Gaskell, P. H. & Neville, A. Substrate effect on surface adhesion/crystallisation of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth* **363**, 7–21 (2013).
21. Keysar, S., Semiat, R., Hasson, D. & Yahalom, J. Effect of Surface Roughness on the Morphology of Calcite Crystallizing on Mild Steel. *Journal of Colloid and Interface Science* **162**, 311–319 (1994).
22. Wang, H., Alfredsson, V., Tropsch, J., Ettl, R. & Nylander, T. Formation of CaCO<sub>3</sub> Deposits on Hard Surfaces—Effect of Bulk Solution Conditions and Surface Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 4035–4045 (2013).
23. Alahmad, M. Factors Affecting Scale Formation in Sea Water Environments – An Experimental Approach. *Chemical Engineering & Technology* **31**, 149–156 (2008).

- 
24. Yamanaka, S., Ito, N., Shimosaka, A., Shirakawa, Y. & Hidaka, J. AFM Investigation for the Initial Growth Processes of Calcium Carbonate on Hydrophilic and Hydrophobic Substrate. *Crystal Growth & Design* **9**, 3245–3250 (2009).
  25. Koishi, A., Fernandez-Martinez, A., Van Driessche, A.E.S., Michot, L.J., Pina, C.M., Pimentel, C., Lee, B., Montes-Hernandez, G.. Surface Wetting Controls Calcium Carbonate Crystallization Kinetics. *Chem. Mater.* **31**, 3340–3348 (2019).
  26. Darton, E. G. Membrane chemical research: centuries apart. *Desalination* **132**, 121–131 (2000).
  27. Li, H., Hsieh, M.-K., Chien, S.-H., Monnell, J.D., Dzombak, D.A., Vidic, R.D. Control of mineral scale deposition in cooling systems using secondary-treated municipal wastewater. *Water Research* **45**, 748–760 (2011).
  28. Eriksson, R., Merta, J. & Rosenholm, J. B. The calcite/water interface: I. Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science* **313**, 184–193 (2007).
  29. Liu, Q., Xu, G.-R., Das, R. Inorganic scaling in reverse osmosis (RO) desalination: Mechanisms, monitoring, and inhibition strategies. *Desalination* **468**, 114065 (2019).
  30. Akın, B., Öner, M., Bayram, Y. & Demadis, K. D. Effects of Carboxylate-Modified, “Green” Inulin Biopolymers on the Crystal Growth of Calcium Oxalate. *Crystal Growth & Design* **8**, 1997–2005 (2008).
  31. Nielsen, J.W., Sand, K.K., Pedersen, C.S., Lakshtanov, L.Z., Winther, J.R., Willemoës, M. Polysaccharide Effects on Calcite Growth: The Influence of Composition and Branching. *Crystal Growth & Design* **12**, 4906–4910 (2012).
  32. Yu, W., Song, D., Chen, W. & Yang, H. Antiscalants in RO membrane scaling control. *Water Research* **183**, 115985 (2020).

33. Davis, R. V., Carter, P. W., Kamrath, M. A., Johnson, D. A. & Reed, P. E. The Use of Modern Methods in the Development of Calcium Carbonate Inhibitors for Cooling Water Systems. in *Mineral Scale Formation and Inhibition* (ed. Amjad, Z.) 33–46 (Springer US, Boston, MA, 1995). doi:10.1007/978-1-4899-1400-2\_4.
34. Latifa, S. B., Cheap-Charpentier, H., Perrot, H. & Amor, Y. B. Effects of Magnetic Field on Homogeneous and Heterogeneous Precipitation of Calcium Carbonate. *ChemElectroChem* **10**, e202300105 (2023).
35. Tomson, M. B., Fu, G., Watson, M. A. & Kan, A. T. Mechanisms of Mineral Scale Inhibition. *SPE Production & Facilities* **18**, 192–199 (2003).
36. Sorbie, K. S. & Laing, N. How Scale Inhibitors Work: Mechanisms of Selected Barium Sulphate Scale inhibitors Across a Wide Temperature Range. in (OnePetro, 2004). doi:10.2118/87470-MS.
37. Yu, J., Lei, M., Cheng, B. & Zhao, X. Effects of PAA additive and temperature on morphology of calcium carbonate particles. *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 681–689 (2004).
38. Jada, A., Ait Akbour, R., Jacquemet, C., Suau, J. M. & Guerret, O. Effect of sodium polyacrylate molecular weight on the crystallogensis of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth* **306**, 373–382 (2007).
39. Al-Hamzah, A. A., East, C. P., Doherty, W. O. S. & Fellows, C. M. Inhibition of homogenous formation of calcium carbonate by poly (acrylic acid). The effect of molar mass and end-group functionality. *Desalination* **338**, 93–105 (2014).
40. Nowack, B. Environmental chemistry of phosphonates. *Water Research* **37**, 2533–2546 (2003).

41. Rashchi, F. & Finch, J. A. Polyphosphates: A review their chemistry and application with particular reference to mineral processing. *Minerals Engineering* **13**, 1019–1035 (2000).
42. Lin, Y.-P. & Singer, P. C. Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. *Water Research* **39**, 4835–4843 (2005).
43. Gryta, M. Polyphosphates used for membrane scaling inhibition during water desalination by membrane distillation. *Desalination* **285**, 170–176 (2012).
44. Ketrane, R., Saidani, B., Gil, O., Leleyter, L. & Baraud, F. Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water : Effect of temperature and concentration. *Desalination* **249**, 1397–1404 (2009).
45. Studnik, H., Liebsch, S., Forlani, G., Wieczorek, D., Kafarski, P., Lipok, J.. Amino polyphosphonates – chemical features and practical uses, environmental durability and biodegradation. *New Biotechnology* **32**, 1–6 (2015).
46. Rott, E., Minke, R., Bali, U. & Steinmetz, H. Élimination des phosphonates des eaux usées industrielles avec traitement UV/Fe II , Fenton et UV/Fenton. *Water Research* **122**, 345–354 (2017).
47. Wang, G., Zhu, L., Liu, H. & Li, W. Zinc-graphite composite coating for anti-fouling application. *Materials Letters* **65**, 3095–3097 (2011).
48. Zhang, Xiguang, Liu, Z., Zhang, Xiaoying, Li, Y., Wang, H., Wang, J., Zhu, Y. High-adhesive superhydrophobic litchi-like coatings fabricated by in-situ growth of nano-silica on polyethersulfone surface. *Chemical Engineering Journal* **343**, 699–707 (2018).
49. Qian, H., Zhu, Y., Wang, H., Song, H., Wang, C., Liu, Z., Li, H. Preparation and Antiscaling Performance of Superhydrophobic Poly(phenylene sulfide)/Polytetrafluoroethylene Composite Coating. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 12663–12671 (2017).

50. Li, H., Yu, S., Han, X. & Zhao, Y. A stable hierarchical superhydrophobic coating on pipeline steel surface with self-cleaning, anticorrosion, and anti-scaling properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **503**, 43–52 (2016).
51. Jiang, W., He, J., Xiao, F., Yuan, S., Lu, H., Liang, B. Preparation and Antiscaling Application of Superhydrophobic Anodized CuO Nanowire Surfaces. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 6874–6883 (2015).
52. He, Y., Wan, M., Wang, Z., Zhang, X., Zhao, Y., Sun, L. Fabrication and characterization of degradable and durable fluoride-free super-hydrophobic cotton fabrics for oil/water separation. *Surface and Coatings Technology* **378**, 125079 (2019).
53. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (Academic Press, 2013).
54. Sanchez, C. *et al.* “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *Comptes Rendus Chimie* **13**, 3–39 (2010).
55. Figueira, R. B., Fontinha, I. R., Silva, C. J. R. & Pereira, E. V. Hybrid Sol-Gel Coatings: Smart and Green Materials for Corrosion Mitigation. *Coatings* **6**, 12 (2016).
56. Ciriminna, R. *et al.* The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. *Chem. Rev.* **113**, 6592–6620 (2013).
57. CALVO MUNOZ, M. L. Capteurs chimiques de benzene et de toluene a base de polymeres inorganiques et hybrides organique-inorganiques elaborés par le procede sol-gel. (Paris 11, 2000).
58. Lahcene, D. Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type MXOY-TiO<sub>2</sub> (M = V, Zr et Si) par voie Sol-Gel. Application à l'époxydation du cyclohexène. (2014).

59. Roy, R. Aids in Hydrothermal Experimentation : II, Methods of Making Mixtures for Both “Dry” and “Wet” Phase Equilibrium Studies. *Journal of the American Ceramic Society* **39**, 145–146 (1956).
60. Cattey, H. Etude de gelification d’alcoxydes de zirconium et de titane par voie électrochimique. Elaboration d’électrodes modifiées et de structures composites organiques-inorganiques. (Besançon, 1997).
61. Berrier, E. Élaboration par voie sol-gel et étude structurale de verres de silice destinés à la fabrication de fibres microstructurées. (Lille 1, 2005).
62. Sallard, S. Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels.
63. Livage, J. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids* **145**, 11–19 (1992).
64. Milea, C. A., Bogatu, C. & Duta, A. The Influence of Parameters in Silica Sol- Gel Process. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Series I - Engineering Sciences* 59–66 (2011).
65. Vasconcelos, D. C. L., Carvalho, J. A. N., Mantel, M. & Vasconcelos, W. L. Corrosion resistance of stainless steel coated with sol–gel silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* **273**, 135–139 (2000).
66. Pepe, A., Aparicio, M., Durán, A. & Ceré, S. Cerium hybrid silica coatings on stainless steel AISI 304 substrate. *J Sol-Gel Sci Technol* **39**, 131–138 (2006).
67. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (Academic Press, 2013).
68. Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry* **18**, 259–341 (1988).

- 
69. Schmidt, H., Scholze, H. & Kaiser, A. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxyxilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **63**, 1–11 (1984).
  70. Aelion, R., Loebel, A. & Eirich, F. Hydrolysis of Ethyl Silicate \*. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5705–5712 (1950).
  71. Klein, L. C. Sol-Gel Processing of Silicates. *Annual Review of Materials Science* **15**, 227–248 (1985).
  72. Castro, Y., Ferrari, B., Moreno, R. & Durán, A. Silica Sol-Gel Coatings on Metals Produced by EPD. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**, 735–739 (2003).
  73. Bonino, J.-P., Xuereb, E., Esteban, J. & Ansart, F. Les revêtements sol-gel pour l'anticorrosion. *Matériaux & Techniques* **99**, 41–50 (2011).
  74. Brinker, C. J. Dip Coating. in *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films* (eds. Schneller, T., Waser, R., Kosec, M. & Payne, D.) 233–261 (Springer, Vienna, 2013). doi:10.1007/978-3-211-99311-8\_10.
  75. Mackenzie, J. D. & Bescher, E. Some Factors Governing the Coating of Organic Polymers by Sol-Gel Derived Hybrid Materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **27**, 7–14 (2003).
  76. Zheludkevich, M. L., Salvado, I. M. & Ferreira, M. G. S. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. *J. Mater. Chem.* **15**, 5099–5111 (2005).
  77. Nedeljko, P., Turel, M. & Lobnik, A. Hybrid sol-gel based sensor layers for optical determination of biogenic amines. *Sensors and Actuators B: Chemical* **246**, 1066–1073 (2017).
  78. Mensing, J. Ph., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A. & Kerdcharoen, T. Inkjet-printed sol-gel films containing metal phthalocyanines/porphyrins for opto-electronic nose applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* **176**, 428–436 (2013).

79. Rathinamala, I., Jeyakumaran, N. & Prithvikumaran, N. Sol-gel assisted spin coated CdS/PS electrode based glucose biosensor. *Vacuum* **161**, 291–296 (2019).
80. Ismail, W. N. W. Sol-gel technology for innovative fabric finishing—A Review. *J Sol-Gel Sci Technol* **78**, 698–707 (2016).
81. Figueira, R. B. & Silva, C. J. R. Hybrid Sol-Gel Coatings for Surface Protection. in *World Scientific Reference of Hybrid Materials* 145–192 (World Scientific, 2019).
82. Judeinstein, P. & Sanchez, C. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary. *Journal of Materials Chemistry* **6**, 511–525 (1996).
83. Garcia-Heras, M. *et al.* Preparation and electrochemical study of cerium–silica sol–gel thin films. *Journal of Alloys and Compounds* **380**, 219–224 (2004).
84. Cousture, A., Lenormand, P., Manov, S. & Ansart, F. *Revêtements Hybrides Par Voie Sol-Gel Appliqués à La Protection Contre La Corrosion Du Zinc. MATERIAUX* 17 (2006).
85. Sarmiento, V.H.V., Hammer, P., Benedetti, A.V., Fugivara, C.S., Suegama, P.H., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol–gel process. *Surface and Coatings Technology* **204**, 2689–2701 (2010).
86. Chou, T. P., Chandrasekaran, C., Limmer, S., Nguyen, C. & Cao, G. Z. Organic-inorganic sol-gel coating for corrosion protection of stainless steel **21**, 251–255 (2002).
87. Zheludkevich, M.L., Serra, R., Montemor, M.F., Yasakau, K.A., Salvado, I.M.M., Ferreira, M.G.S. Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance. *Electrochimica Acta* **51**, 208–217 (2005).

88. Voevodin, N. N., Kurdziel, J. W. & Mantz, R. Corrosion protection for aerospace aluminum alloys by Modified Self-assembled NAnophase Particle (MSNAP) sol–gel. *Surface and Coatings Technology* **201**, 1080–1084 (2006).
89. Gritli, M., Cheap-Charpentier, H., Perrot, H., Horner, O. & Ben Amor, Y. Scaling inhibition by sol-gel phosphosilicate hybrid films: Influence of doping Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> cations. *Surface and Coatings Technology* **443**, 128597 (2022).

**Chapitre II**  
**MATÉRIELS ET MÉTHODES**

---

## Introduction

Ce chapitre présente les différentes techniques utilisées pour caractériser les films hybrides élaborés. Ces caractérisations concernent des caractérisations morphologiques et structurales par un ensemble de techniques : la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée (FTIR-ATR). De plus, ce chapitre présente les différents réactifs utilisés ainsi que la solution d'essai d'entartrage. Il détaille également les différentes techniques utilisées afin d'évaluer le pouvoir antitartre de l'inhibiteur mis en solution, ainsi que des revêtements hybrides, principalement la précipitation contrôlée rapide (PCR) et les méthodes basées sur la microbalance à cristal de quartz (QCM).

### II.1 Caractérisation des films hybrides

#### II.1.1 Caractérisation chimique/structurale et morphologique des films hybrides

##### II.1.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée (FTIR-ATR)

La FTIR-ATR a été utilisée pour caractériser la structure des films hybrides élaborés. Elle est basée sur le phénomène de réflexion totale interne qui permet l'analyse directe d'échantillons solides ou liquides sans aucune préparation préalable. La caractérisation par FTIR-ATR fournit des informations sur les liaisons chimiques, permettant ainsi l'identification chimique des revêtements.

Les films hybrides ont été caractérisés après leurs dépôts sur la surface active de l'électrode d'or du résonateur à quartz. Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre FTIR Bruker VERTEX 70 équipé d'un module ATR Quest à diamant ACC.

La référence analysée durant ce travail (le "background") est la couche active de l'électrode, c'est-à-dire la couche d'or déposée sur le résonateur à quartz. Le domaine spectral de mesure s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.1.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie qui permet d'analyser la morphologie des surfaces à une échelle nanométrique. Elle repose sur les interactions entre un faisceau d'électrons primaires et la surface de l'échantillon. Ces interactions génèrent différents signaux électroniques, dont les électrons secondaires, qui sont ensuite collectés et utilisés pour former une image détaillée de la surface caractérisée<sup>1</sup>.

L'appareil utilisé est un Ultra 55 Zeiss, équipé d'un canon à émission de champ à cathode chaude générant un faisceau d'électrons d'environ 1 nm. Les mesures ont été réalisées avec une tension d'accélération comprise entre 2,5 et 5 kV. Les poudres de carbonate de calcium ont été recouvertes avec une couche d'or (8 nm d'épaisseur). Cette couche a été déposée sur les cristaux avec un évaporateur d'or à plasma par pulvérisation cathodique.

Le MEB a été utilisé afin de caractériser la morphologie des revêtements déposés et de déterminer leurs épaisseurs. Par conséquent, des coupes transversales des échantillons ont été faites afin de visualiser facilement la couche du matériau.

Le MEB a été employé également afin de caractériser morphologiquement les cristaux de tartre formés après les tests d'entartrage par précipitation contrôlée rapide (PCR) et la microbalance à cristal de quartz (QCM). Cette caractérisation morphologique a été effectuée afin de mettre en évidence l'effet de l'inhibiteur sur la forme cristalline ainsi que l'impact de la surface revêtue avec les différents films hybrides sur les variétés cristallines formées. En effet, le MEB permet de révéler les différents aspects liés à la morphologie principalement, la forme cristalline, la taille ainsi que les éventuels défauts créés dans la structure.

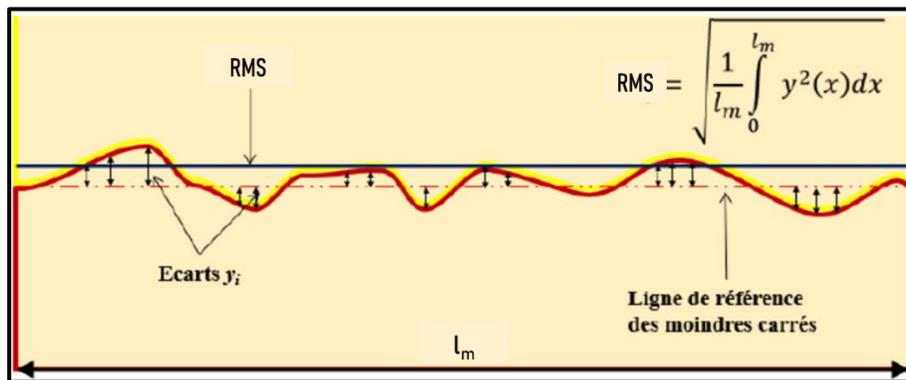
Les échantillons analysés de CaCO<sub>3</sub> obtenus par PCR ont été préparés en filtrant la solution d'essai après chaque expérience. Cependant, les échantillons obtenus par les méthodes à base de la microbalance ont été analysés directement sur leur support.

### II.1.1.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique qui permet d'analyser la topographie d'une surface grâce à un balayage par une sonde constituée d'une pointe fine<sup>2</sup>. Elle est basée sur la

mesure de l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes constituant la pointe nanométrique de la sonde et les atomes de la surface de l'échantillon<sup>3</sup>. Les mesures des forces d'interaction sont converties en une image topographique 3D de la surface, représentant les variations de hauteur à l'échelle nanométrique.

Plusieurs approches mathématiques existent pour évaluer la rugosité de la surface à partir d'images AFM, y compris l'analyse fractale et la rugosité moyenne quadratique RMS (Root Mean Squared roughness-rugosité quadratique moyenne)<sup>4</sup>. L'évaluation de la RMS est l'une des mesures de rugosité les plus utilisées à partir de l'analyse AFM (voir illustration dans la Figure II.1). Il s'agit de la grandeur utilisée afin de comparer les rugosités des films hybrides élaborés, car elle est plus sensible aux irrégularités de la surface.



**Figure II. 1 : Représentation de la rugosité quadratique moyenne (RMS)<sup>5</sup>.**

L'analyse a été faite en mode contact avec un PicoPlus de Molecular Imaging en utilisant une pointe à base de silicium ( $\varnothing < 8$  nm). Le calcul de la RMS a été fait avec le logiciel libre Gwyddion, en utilisant un outil de traitement statistique.

### II.1.2 Évaluation de l'hydrophobicité des films par des mesures d'angle de contact

La mesure de l'angle de contact permet de caractériser l'hydrophobicité du revêtement. Il représente l'angle formé entre la goutte d'eau et la surface du film. Plus cet angle est élevé, plus la surface est hydrophobe, indiquant une faible interaction entre la surface du matériau et l'eau.

Les mesures ont été effectuées avec un "drop shape analyser" de la marque KRÜSS, permettant la caractérisation de la forme de la goutte dosée déposée à la surface. Les analyses ont été réalisées à température ambiante avec un volume de goutte égal à 2  $\mu\text{L}$ .

## **II.2 Réactifs et solution d'essai d'entartrage**

### **II.2.1 Précurseurs des films sol-gels**

Les organosilanes utilisés pour élaborer les films hybrides sont regroupés dans le Tableau II.1.

**Tableau II. 1 : Précurseurs des films hybrides**

<b>Nom du film hybride</b>	<b>Précurseurs et/ou réactifs utilisés</b>
<b>Sol de référence (sol1)</b>	L'orthosilicate de tétraéthyle ( <b>TEOS</b> , Sigma Aldrich) et le 3-triméthoxysilyl propyl méthacrylate ( <b>MEMO</b> , Sigma Aldrich)
<b>sol2</b>	<b>TEOS, MEMO</b> et acide stéarique (Sigma Aldrich)
<b>sol3</b>	
<b>sol4</b>	<b>TEOS</b> , l'éthyltriméthoxysilane ( <b>ETEOS</b> , Sigma Aldrich)
<b>sol5</b>	<b>TEOS, MEMO</b> et l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique ( <b>DTPMPA</b> , $M = 573,198 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Sigma Aldrich)

### **II.2.2 Solution d'essai pour l'entartrage et son inhibition**

La solution d'essai est une eau synthétique ayant une dureté de 50 °f (équivalente à 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$ ). Elle a été préparée par dissolution d'1 g de carbonate de calcium (VWR, pureté = 99,7 %) dans 2 L d'eau ultra pure (résistivité = 18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ). La dissolution complète de  $\text{CaCO}_3$  est obtenue avec un barbotage de  $\text{CO}_2$  (Air Liquide) sous agitation modérée à 450  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à l'obtention d'une solution limpide, pendant 24h. L'eau synthétique ainsi préparée a été filtrée avec des membranes en polyamide (porosité = 0,45  $\mu\text{m}$ , de la marque Whatman) pour enlever toute trace d'impureté. Le pH initial de la solution d'essai est d'environ 5,6.

L'inhibiteur utilisé est l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (**DTPMPA**,  $M = 573,198 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Sigma Aldrich, 100%).

## II.3 Méthodes d'évaluation des propriétés antitartres

### II.3.1 Précipitation Contrôlée Rapide (PCR)

La méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) permet de caractériser le pouvoir entartrant d'une solution d'eau synthétique selon différentes conditions. Elle permet notamment d'évaluer l'effet d'un inhibiteur de tartre. Le principe de la PCR se base sur le dégazage de  $\text{CO}_2$  dissous dans la solution sous l'effet d'une agitation modérée par un agitateur magnétique. En effet, le pH augmente sous l'action du dégazage suite à la formation des  $\text{OH}^-$  en solution selon les réactions (Eq.II.1, Eq.II.2 et Eq.II.3) :



La formation des  $\text{OH}^-$  dans la solution favorise la précipitation de carbonate de calcium selon les réactions (Eq.II.4 et Eq.II.5) :



L'étude de la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  par PCR est effectuée à une température à  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , sous une agitation de l'ordre de  $850 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , ce qui permet le dégazage du  $\text{CO}_2$  dissous. Plusieurs concentrations de DTPMPA ont été testées, variant de  $0,001$  à  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  pour évaluer le pouvoir d'inhibition de cette molécule sur la précipitation homogène de tartre.

Les deux paramètres suivis en fonction du temps par la PCR sont le pH et la résistivité de la solution testée mesurés à l'aide d'un pH mètre (PHM250 Radiometer Analytical) et d'un conductimètre

(CDM230 Radiometer Analytical), respectivement. Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure II.2.

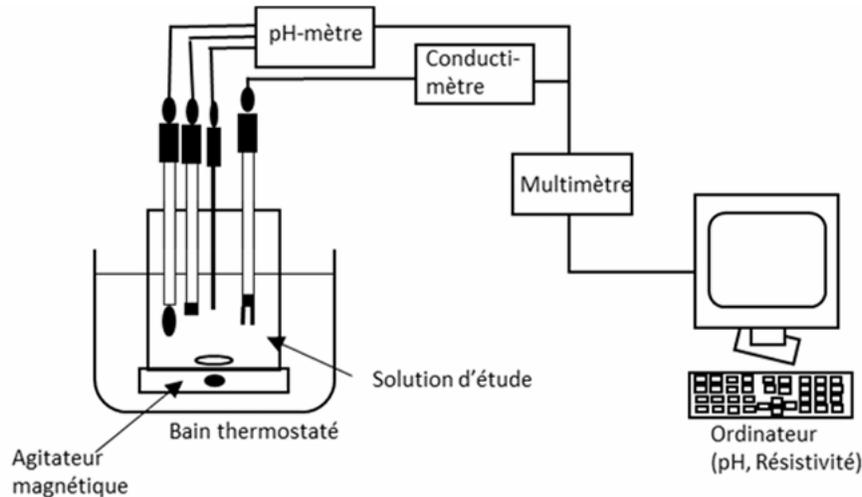


Figure II. 2 : Dispositif expérimental de la PCR<sup>6</sup>.

Les allures typiques de l'évolution du pH et de la résistivité en fonction du temps sont présentées dans la Figure II.3 :

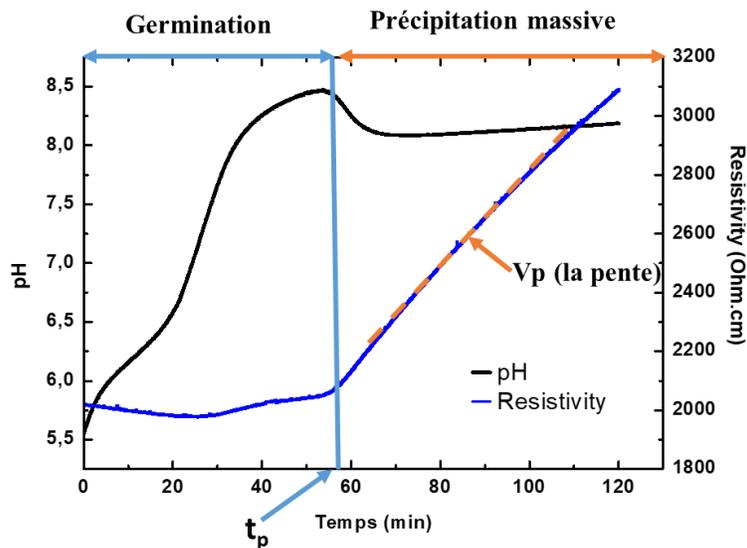


Figure II. 3 : Courbes de pH et de résistivité en fonction du temps d'une eau synthétique de  $\text{CaCO}_3$  à 25 °f sans inhibiteur et à 30 °C.

On voit clairement d'après la Figure II.3 que l'évolution de la résistivité et du pH présente deux zones distinctes. La première correspond à l'étape de la germination, marquée par l'augmentation du pH suite au dégazage du CO<sub>2</sub> dissous sous l'action de l'agitation. La rupture brutale de la pente de la courbe de résistivité correspond au début de la précipitation massive, le temps correspondant étant le temps de précipitation ( $t_p$ ). La pente de la partie linéaire de la courbe de résistivité permet de déterminer la vitesse de précipitation ( $V_p$ ).

### II.3.2 Méthodes à base de Microbalance à Cristal de Quartz (QCM)

#### II.3.2.1 Principe général

La piézoélectricité est la propriété de certains matériaux à se charger en surface suite à l'application d'une contrainte mécanique, il s'agit dans ce cas de l'effet piézoélectrique direct. L'effet inverse existe et il représente la capacité du même matériau à se déformer sous l'application d'un champ électrique. Le quartz (SiO<sub>2</sub>) est l'un des matériaux les plus connus possédant cette propriété et permettant ainsi la conversion d'une contrainte mécanique en un signal électrique. Ce cristal a été utilisé pour réaliser un transducteur piézoélectrique : la microbalance à cristal de quartz (QCM). La QCM permet de corréler les variations de la masse à la variation de la fréquence du résonateur à quartz. Cette corrélation a été modélisée par Sauerbrey en 1959 moyennant une relation qui relie les variations de la masse  $\Delta m$  aux variations de la fréquence de résonance,  $\Delta f$ <sup>7</sup>. Cette relation est définie par l'équation Eq.II.6, elle est applicable pour un matériau rigide déposé en couche mince homogène sur la surface active du résonateur<sup>7</sup>.

$$\Delta f = -2 \frac{f_0^2}{S\sqrt{\mu\rho}} \Delta m = -K_s \Delta m \quad (\text{Eq.II.6})$$

avec

$\Delta f$  : variation de la fréquence microbalance en Hz

$f_0$  : fréquence de la microbalance dans l'air en Hz

S : surface active de l'électrode de résonateur à quartz

$\mu$  : module de cisaillement du quartz ( $2,947 \cdot 10^{11} \text{ g} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$\rho$  : densité du quartz ( $2,648 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

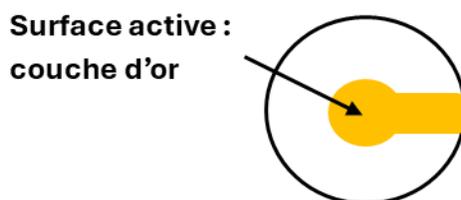
$K_s$  : coefficient de sensibilité de la QCM

Ce dernier coefficient vaut  $1,09 \text{ ng}\cdot\text{Hz}^{-1}$  pour une surface  $S$  égale à  $0,2 \text{ cm}^2$  et un résonateur fonctionnant à 9 MHz.

Ces résonateurs ont été fournis par la société AWS en Espagne.

### II.3.2.2 Électrode du résonateur à quartz

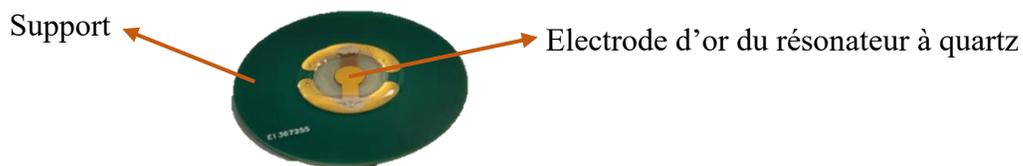
Le cristal de quartz utilisé pour la microbalance se présente sous forme d'un disque avec une couche d'or déposée sur ses deux faces (épaisseur de 100 à 200 nm, la partie centrale présente la surface active d'or). La Figure II.4 présente une face supérieure d'un disque de quartz.



**Figure II. 4 : Face supérieure d'un disque de quartz avec la couche d'or.**

Le résonateur à quartz est monté sur un support afin de prendre les contacts électriques et de les isoler de l'électrolyte. Il s'agit d'un support adapté et réalisé sur mesure, permettant son montage dans les différentes cellules QCM.

Tout d'abord, ce support doit être nettoyé à l'acétone. Ensuite, le quartz a été positionné au centre du support. Les connexions électriques ont été réalisées avec de la laque d'argent (G302 de la marque Agar Scientific). L'étape finale consiste à protéger les extrémités du quartz avec un mince film de silicone (de la marque SADER) pour une meilleure étanchéité. Le montage ainsi obtenu se présente comme illustré dans la Figure II.5 :



**Figure II. 5 : Résonateur à quartz et son montage pour des mesures QCM.**

### II.3.2.3 Microbalance à Cristal de Quartz couplée à l'Électrochimie (EQCM)

La microbalance à cristal de quartz couplée à l'électrochimie (EQCM) est une méthode qui permet d'accélérer le phénomène d'entartrage suite à l'application d'un potentiel suffisamment cathodique de l'ordre de -1 V/ECS. Ce potentiel induit la réduction du dioxygène dissous dans l'eau ce qui provoque la formation des  $\text{OH}^-$  à l'interface électrode/électrolyte selon la réaction (Eq.II. 7) :

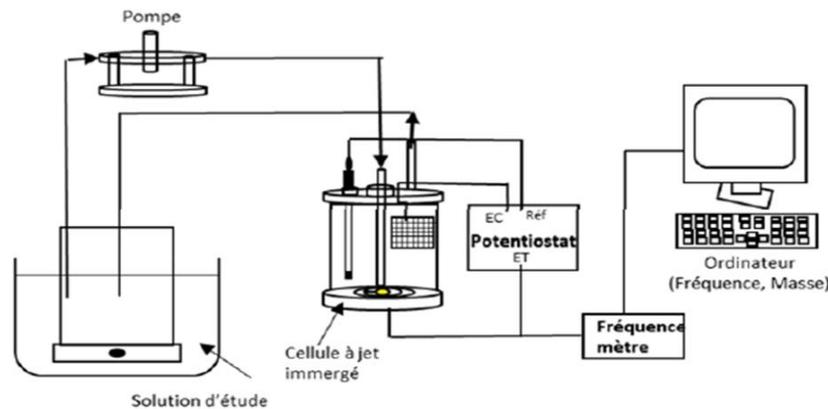


Cette réaction engendre l'augmentation locale du pH ce qui favorise la formation des carbonates selon la réaction de l'Eq.II.4.

La réaction bilan de la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  est représentée selon la réaction suivante (Eq.II.8) :



La cellule utilisée pour l'étude par l'EQCM est une cellule à jet immergé conçue au laboratoire LISE. La circulation de la solution d'essai est assurée à l'aide d'une pompe à engrenage, le débit de la solution a été fixé à  $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le système est thermostaté à  $30^\circ\text{C}$  afin de maintenir une température constante. Le dispositif expérimental de l'EQCM est représenté par la Figure II. 6.

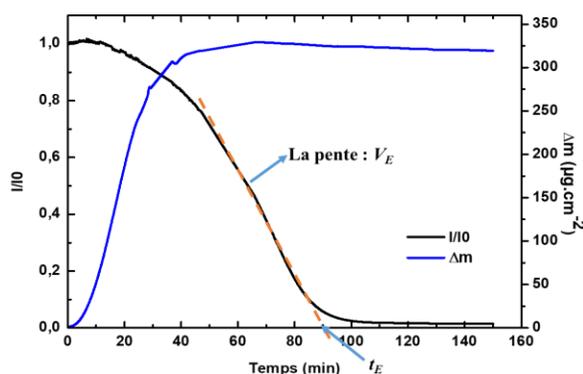


**Figure II. 6 : Dispositif expérimental de l'EQCM<sup>6</sup>**

Le système électrochimique est composé de trois électrodes : l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ESC), l'électrode de travail est l'électrode déposée sur le résonateur à quartz et la contre-électrode est une grille en platine. Ces électrodes ont été branchées à un

potentiostat développé au LISE (PRT0603). Les signaux relatifs à la variation du courant et de la fréquence ont été mesurés et enregistrés *via* un multimètre (Keithley 2000) et un fréquencemètre (FlukePM6685). L'acquisition des données a été réalisée par le logiciel FRQM (logiciel développé au LISE).

L'EQCM permet de caractériser l'entartrage électrochimique en suivant l'évolution du courant relatif,  $I/I_0$ , et la variation de la masse,  $\Delta m$ , à la surface de l'électrode de travail. Les courbes obtenues sont présentées dans la Figure II. 7 :



**Figure II. 7 : Courbes de l'évolution du courant relatif ( $I/I_0$ ) et de la variation de la masse ( $\Delta m$ ) obtenues par EQCM, pour une eau synthétique de  $\text{CaCO}_3$  à 25 °f sans inhibiteur à 30 °C.**

Les courbes obtenues permettent de caractériser le phénomène d'entartrage moyennant : le temps d'entartrage ( $t_E$ ) défini par le point d'intersection de la partie linéaire de la courbe de l'évolution du courant avec l'axe des abscisses, et la vitesse d'entartrage ( $V_E$ ) définie par la pente de la partie linéaire de la courbe de l'évolution de la variation du courant relatif en fonction du temps.

#### II.3.2.4 Microbalance à Cristal de Quartz avec Dissipation (QCM-D)

La QCM-D a été utilisée en premier lieu afin de valider le régime gravimétrique lors des mesures de QCM pour suivre la formation des revêtements hybrides et de la couche de tartre formée par voie électrochimique (EQCM). En effet, l'équation de Sauerbrey (Eq.II.6) n'est applicable que pour les dépôts fins, rigides et homogènes<sup>7</sup>.

Les mesures du facteur de dissipation,  $D$ , ont été réalisées *via* des mesures d'admittance électroacoustique. Ces mesures permettent d'évaluer la perte d'énergie de l'onde acoustique générée dans le résonateur à quartz. L'analyse électroacoustique consiste à mesurer l'admittance électrique du résonateur à quartz sans et avec le film autour de la fréquence de résonance<sup>8,9</sup>. La modélisation de la réponse électroacoustique du résonateur à quartz a déjà été faite avec un circuit électrique équivalent afin de séparer la contribution massique de la viscoélasticité du film déposé. Ce circuit est connu sous le nom de circuit équivalent Butterworth-Van Dyke (BVD)<sup>10</sup>. Il est présenté dans la Figure (II.8) et il est composé de deux branches<sup>10</sup> :

- La première est de nature électrique, composée uniquement d'une capacité statique ( $C_0$ ) due aux deux électrodes d'or séparées par un isolant électronique, le quartz.
- La deuxième est une branche dite "motionnelle", possédant plusieurs composants : une inductance motionnelle ( $L_m$ ), une résistance motionnelle  $R_m$  liée à la dissipation d'énergie et d'une capacité motionnelle ( $C_m$ ).

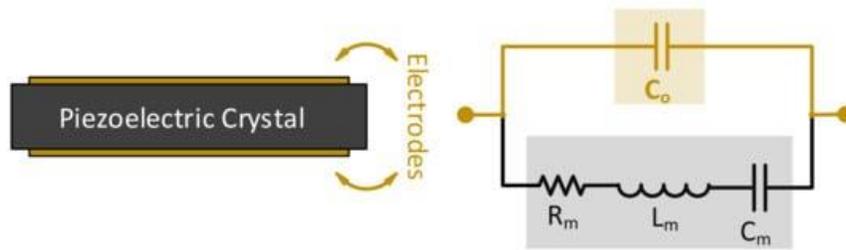


Figure II. 8 : Circuit équivalent BVD<sup>10</sup>

La résistance motionnelle ( $R_m$ ) est liée à la perte d'énergie de l'onde acoustique. Par conséquent, elle permet de caractériser les propriétés viscoélastiques du film *via* le calcul du facteur de dissipation,  $D$  ou de la demi-largeur à mi-hauteur du pic de résonance,  $\Gamma$ , selon l'équation Eq.II.9<sup>11</sup>.

$$\Gamma = \frac{R_m}{4\pi L_m} \quad (\text{Eq.II.9})$$

avec

$\Gamma$  : facteur lié à la dissipation de l'énergie de l'onde acoustique

$R_m$  : résistance motionnelle

$L_m$  : inductance motionnelle

Pour vérifier les conditions gravimétriques et utiliser l'équation de Saurebrey, il suffit de comparer les variations de la fréquence de résonance,  $\Delta f$ , du résonateur à quartz sans et avec film aux variations de facteur de dissipation,  $\Delta \Gamma$ , dans les mêmes conditions.

La condition du régime gravimétrique est traduite par la relation suivante<sup>12</sup> :

$$|\Delta \Gamma| \ll |\Delta f|$$

Les mesures électroacoustiques ont également été utilisées pour caractériser la rugosité des dépôts de  $\text{CaCO}_3$  obtenus *via* la méthode électrochimique. Ici la mesure se fait avec le film de tartre par un passage air-solution en mesurant le changement de la fréquence de résonance,  $\Delta f$ , et celle de la demi-largeur à mi-hauteur,  $\Gamma$ . Cette estimation est faite moyennant deux équations (Eq.II.10 et Eq.II.11)<sup>12</sup> :

$$\Delta f = \frac{-f_0}{\pi Z_q} \sqrt{\frac{2\pi f_0 \rho_L \tau_L}{2}} \left( 1 + 2 \frac{h_r^2}{l_r^2} + \sqrt{\pi} \frac{h_r^2}{l_r \delta} \right) \quad (\text{Eq.II.10})$$

$$\Delta \Gamma = \frac{2f_0}{\pi Z_q} \sqrt{\frac{2\pi f_0 \rho_L \tau_L}{2}} \left( 1 + 2 \frac{h_r^2}{l_r^2} \right) \quad (\text{Eq.II.11})$$

avec

$f_0$  : fréquence du résonateur à quartz à l'air

$\rho_L$  : densité de l'eau

$\tau_L$  : viscosité de l'eau

$Z_q$  : impédance acoustique du quartz ( $8.8 \times 10^{+6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

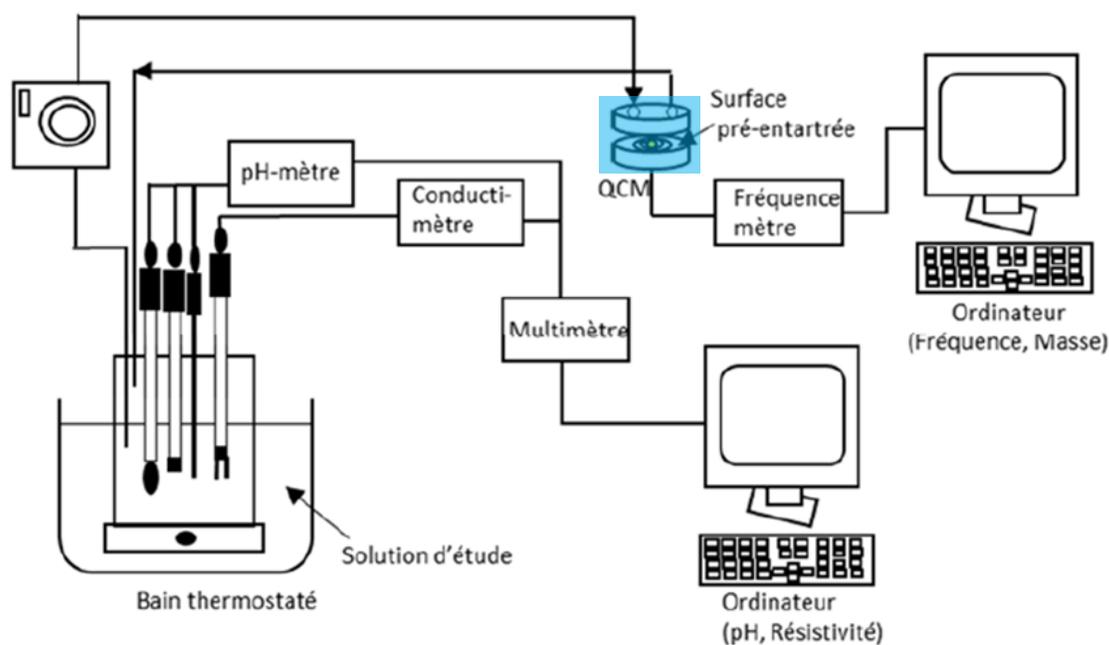
$h_r$  et  $l_r$  : deux paramètres liés à la rugosité qui représentent respectivement la caractéristique verticale et horizontale de cette rugosité.

### II.3.2.5 Microbalance à Cristal de Quartz avec une Surface pré-entartrée (SQCM)

La microbalance à cristal de quartz avec une surface pré-entartrée (SQCM) est une méthode non-conventionnelle et originale d'étude de l'entartrage<sup>13,14</sup>. Elle est utilisée afin de détecter de faibles

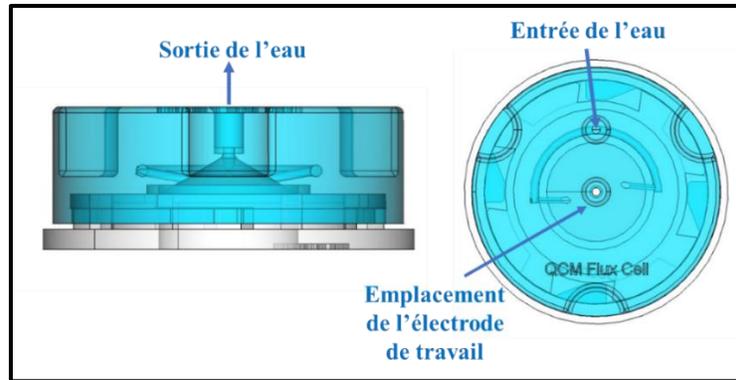
quantités de tartre déposées à la surface. La méthode repose sur l'utilisation d'un résonateur à quartz pré-entartre par voie électrochimique (Voir protocole dans la section II.3.2.3). En effet, la première étape de cette technique consiste à former une couche de  $\text{CaCO}_3$  par EQCM avec une solution synthétique à 50 °f et à une température de 30 °C. Cette couche de  $\text{CaCO}_3$  confère plus de sensibilité pour détecter les germes de  $\text{CaCO}_3$  par rapport au quartz nu<sup>13</sup>.

Le montage expérimental de la SQCM est présenté sur la Figure II.9.



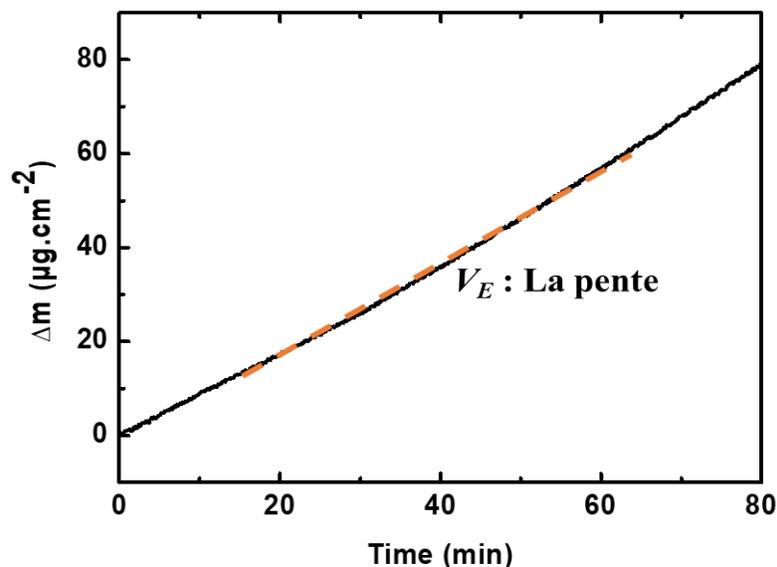
**Figure II. 9 : Montage expérimental de la SQCM<sup>15</sup>.**

L'électrode de travail avec la surface pré-entartre est placée dans une cellule « SQCM » élaborée au LISE grâce à une imprimante 3D et au logiciel FREECAD. La cellule est représentée sur la Figure II.10 et elle a été optimisée par rapport aux anciennes cellules afin de minimiser la formation des bulles d'air susceptibles de perturber la réponse de la QCM.



**Figure II. 10 : Cellule SQCM développée au LISE par impression 3D.**

La deuxième étape consiste à faire circuler une solution d'eau synthétique à 25 °f dont le coefficient de sursaturation est égal à 11, ce qui correspond à une valeur de pH égale à 8. Cette sursaturation est obtenue par la méthode PCR sous l'effet de l'agitation. La circulation de la solution est assurée par une pompe péristaltique à un débit d'environ 4 mL·min<sup>-1</sup>. Une fois la sursaturation atteinte, le système est entièrement bloqué et l'agitation est arrêtée. Les germes formés par la méthode PCR arrêtent de croître et viennent au contact de l'électrode d'or recouverte de tartre électrogénéré. L'interaction entre ces particules de tartre et la surface pré-entartree engendre une augmentation de la masse à la surface de la QCM. L'évolution de la masse déposée sur la surface pré-entartree est représentée sur la Figure II.11 :



**Figure II. 11 : Courbe de la variation de la masse déposée sur la surface pré-entartree obtenue par SQCM, pour une eau synthétique à 25 °f sans inhibiteur, à 30 °C et δ = 11.**

La courbe obtenue par la SQCM représente une variation linéaire de la masse à la surface pré-entartée en fonction du temps. La pente permet de déterminer la vitesse d'entartrage ( $V_E$ ).

### II.3.3 Méthodes de caractérisation morphologique des cristaux de carbonates de calcium

#### II.3.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet de caractériser les structures cristallines. Elle repose sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes du cristal. Cette interaction entraîne la diffraction des rayons X dans des directions bien déterminées selon la structure cristalline du matériau.

Les échantillons de  $\text{CaCO}_3$  ont été analysés sur un support en acier démagnétisé par un diffractomètre X-Empyrean Panalytical en utilisant un tube de cuivre de longueur d'onde  $\lambda=1.54$  Å. L'angle de diffraction  $2\theta$  est compris entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$ . Il s'agit d'une méthode efficace pour identifier les différentes structures cristallines de  $\text{CaCO}_3$  formées par les différentes méthodes. Par ailleurs, la DRX permet de quantifier les fractions molaires de chaque variété cristalline moyennant les intensités des pics de diffractions à  $I_C^{104}$  ( $2\theta = 29,5^\circ$ ),  $I_V^{110}$  ( $2\theta = 25^\circ$ ) et  $I_A^{221}$  ( $2\theta = 46^\circ$ ). Une combinaison des équations (Eq.II.12, Eq.II.13 et Eq.II.14) permet de déterminer les fractions molaires de la calcite ( $X_C$ ), la vaterite ( $X_V$ ), et de l'aragonite ( $X_A$ )<sup>16</sup>.

$$\frac{I_C^{104}}{I_V^{110}} = 7,691 \times \frac{X_C}{X_V} \quad \text{Eq.II.12}$$

$$\frac{I_C^{104}}{I_A^{221}} = 3,157 \times \frac{X_C}{X_A} \quad \text{Eq.II.13}$$

$$X_C + X_V + X_A = 1 \quad \text{Eq.II.14}$$

## Références bibliographiques

1. Michler, G. H., Scanning Electron Microscopy (SEM) in Electron Microscopy of Polymers, Ed. by Springer, 87–120 (2008).
2. Shinato, K. W., Huang, F. & Jin, Y. Principle and application of atomic force microscopy (AFM) for nanoscale investigation of metal corrosion. *Corrosion Reviews* **38**, 423–432 (2020).
3. Kwon, T., Gunasekaran, S. & Eom, K. Atomic force microscopy-based cancer diagnosis by detecting cancer-specific biomolecules and cells. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Cancer* **1871**, 367–378 (2019).
4. Sedin, D. L. & Rowlen, K. L. Influence of tip size on AFM roughness measurements. *Applied Surface Science* **182**, 40–48 (2001).
5. Rebellato, J. Miroirs interférentiels efficaces dans l'extrême ultraviolet pour la physique solaire. (2020).
6. Gritli, M. Protection de l'acier au carbone contre l'entartrage par un traitement à base de polymère non toxique et dopage aux cations cuivre et zinc. (Sorbonne Université ; Université de Tunis El Manar, 2019).
7. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik* **155**, 206–222 (1959).
8. Gabrielli, C., Magalhaes, A. A. O., Margarit, I. C. P., Perrot, H. & Tribollet, B. Study of chromate–zinc conversion process through microbalance/electroacoustic impedance coupling measurements. *Electrochemistry Communications* **6**, 492–498 (2004).
9. Gao, W., Debiemme-Chouvy, C., Lahcini, M., Perrot, H. & Sel, O. Tuning Charge Storage Properties of Supercapacitive Electrodes Evidenced by In Situ Gravimetric and Viscoelastic Explorations. *Anal. Chem.* **91**, 2885–2893 (2019).

10. Alassi, A., Benammar, M. & Brett, D. Quartz Crystal Microbalance Electronic Interfacing Systems: A Review. *Sensors* **17**, 2799 (2017).
11. Arnau, A., *Piezoelectric Transducers and Applications*, Ed. by Springer, 36 (2004).
12. Johannsmann, D., *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research: Fundamentals and Modeling*, Ed. by Springer, 215 (2015).
13. Cheap-Charpentier, H., Horner, O., Lédion, J. & Perrot, H. Study of the influence of the supersaturation coefficient on scaling rate using the pre-calcified surface of a quartz crystal microbalance. *Water Research* **142**, 347–353 (2018).
14. Chao, Y., Horner, O., Hui, F., Lédion, J. & Perrot, H. Direct detection of calcium carbonate scaling via a pre-calcified sensitive area of a quartz crystal microbalance. *Desalination* **352**, 103–108 (2014).
15. Gritli, M., Cheap-Charpentier, H., Horner, O., Perrot, H. & ben amor, Y. Desalination and Water Treatment Scale inhibition properties of metallic cations on CaCO<sub>3</sub> formation using fast controlled precipitation and a scaling quartz microbalance. *DESALINATION AND WATER TREATMENT* **167**, (2019).
16. G. Kontoyannis, C. & V. Vagenas, N. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. *Analyst* **125**, 251–255 (2000).

## **Chapitre III**

# **ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ANTITARTRES D'UN REVÊTEMENT HYBRIDE ÉLABORÉ À PARTIR DES ORGANOSILANES PAR LA MÉTHODE SOL-GEL**

---

### Introduction

Le procédé sol-gel permet la fabrication de films minces sur des supports variés, tels que les céramiques et les métaux. En fonction de la chimie de la solution sol-gel, ces films inorganiques peuvent contenir des composés organiques, on parlera dans ce cas de films hybrides. Du fait de cette combinaison organique-inorganique, ces films ont été utilisés dans de nombreux domaines d'application tels que l'optique<sup>1</sup>, l'électronique<sup>2</sup>, le biomédical<sup>3</sup>, le textile<sup>4</sup> et le traitement de surface<sup>5</sup>.

Pour prévenir l'entartrage, les revêtements hybrides suscitent un intérêt croissant en raison de leur durabilité, leur non-toxicité et leurs propriétés ajustables<sup>9</sup>. En effet, ils permettent de contrôler les propriétés de surface du substrat, notamment son énergie de surface, un paramètre déterminant pour réduire les interactions avec l'eau, limitant ainsi le dépôt de tartre<sup>6,7</sup>. Des travaux antérieurs, menés au laboratoire LISE par Gritli *et al.*<sup>8</sup>, ont mis en évidence l'effet de la protection d'une surface métallique par un revêtement hybride élaboré à partir de 3-triméthoxysilyl propyl méthacrylate (MEMO) et du bis-[2-(méthacryloyloxy) éthyle] phosphate (BMEP). Ces recherches ont démontré le potentiel des revêtements hybrides pour réduire la formation du carbonate de calcium. Cependant, ces études se sont concentrées sur les phosphosilicates et n'ont pas exploré d'autres précurseurs, ni approfondi la relation entre les propriétés de surface et le mécanisme d'inhibition du tartre. Dans ce contexte, notre étude propose une approche plus avancée en explorant d'autres précurseurs pour développer des nouveaux revêtements hybrides durables et plus performants contre l'entartrage. Une analyse plus approfondie de leurs propriétés de surfaces (rugosité, balance hydrophile/hydrophobe) a été faite afin de mieux comprendre leur action antitartre et améliorer leurs performances.

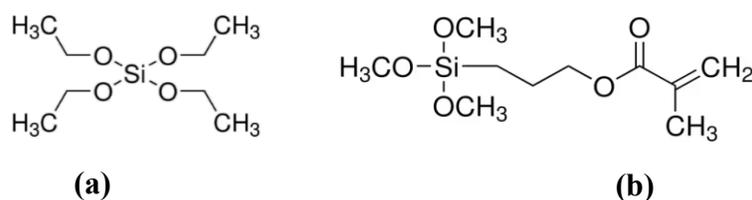
Le chapitre III porte sur le développement d'un revêtement hybride élaboré par le procédé sol-gel sur un substrat métallique. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer son action antitartre et d'étudier l'influence de la nature du substrat métallique sur lequel il a été déposé, et plus particulièrement son effet sur la quantité et la morphologie des cristaux de CaCO<sub>3</sub>. Le film hybride a été préparé à partir de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et du 3-triméthoxysilyl propyl méthacrylate (MEMO) dont les conditions d'élaboration ont été optimisées pour obtenir une couche couvrante

et homogène. Le film a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM). Les propriétés antitartres du revêtement ont été évaluées par la microbalance à cristal de quartz (QCM).

### III.1 Synthèse de revêtements hybrides

#### III.1.1 Choix du précurseur

Les deux précurseurs utilisés dans l'élaboration des films, l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et le 3-triméthoxysilyl propyl méthacrylate (MEMO), ont été choisis en raison de leur accessibilité, de leur caractère peu toxique ainsi que pour leur stabilité chimique et thermique<sup>9,10,11</sup>. Leurs structures chimiques sont représentées dans la Figure III.1.



**Figure III.1 : Précurseurs utilisés pour l'élaboration du revêtement hybride, (a) TEOS et (b) MEMO.**

La quantité respective de ces précurseurs dans le revêtement hybride permet de moduler son caractère hybride. Ces matériaux hybrides à base d'organosilanes sont connus pour leur stabilité chimique en raison des liaisons covalentes entre la phase organique et inorganique, c'est-à-dire entre le silicium et le carbone (Si-C)<sup>9</sup>. Le MEMO est l'organosilane qui permet l'intégration de la phase organique grâce à ses groupements méthacrylates non-hydrolysables (Figure III.1.b). Cette stabilité chimique rend le matériau très résistant face à l'attaque d'espèces nucléophiles telles que l'eau et les alcools<sup>11</sup>. Le TEOS (Figure III.1.a) renforce la partie inorganique du revêtement, ce qui contribue à améliorer la résistance mécanique et la stabilité thermique du matériau<sup>10</sup>.

#### III.1.2 Réactions de synthèse des sols

##### III.1.2.1 Première étape : l'hydrolyse

Les mécanismes réactionnels ont été détaillés dans le chapitre I (section I.3.2). La première étape du protocole correspond à l'hydrolyse qui permet la conversion de fonctions "alcoxy" (OR, R étant

un groupement alkyle) en fonctions "hydroxy" (OH). La Figure III.2 présente les deux réactions bilans de l'hydrolyse avec les deux précurseurs.

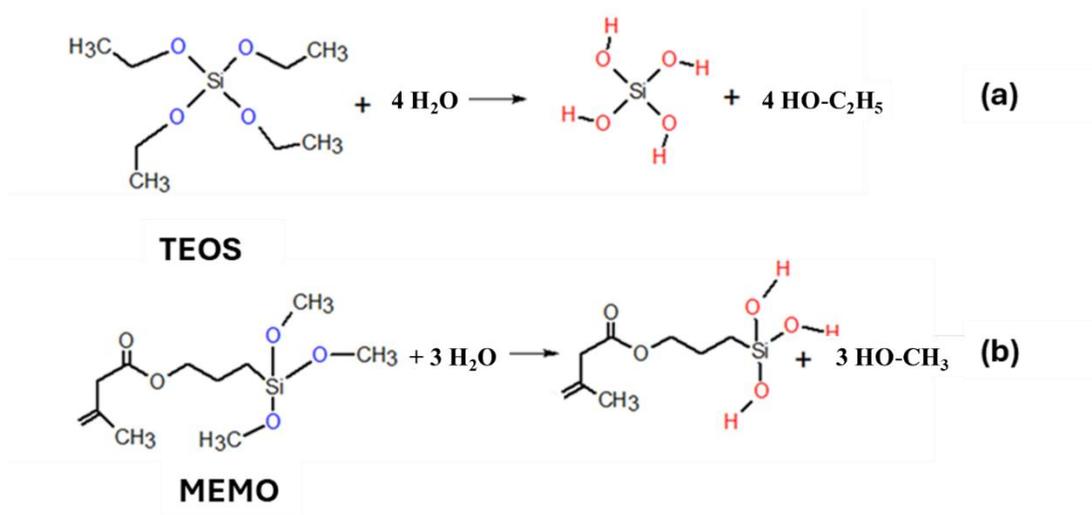
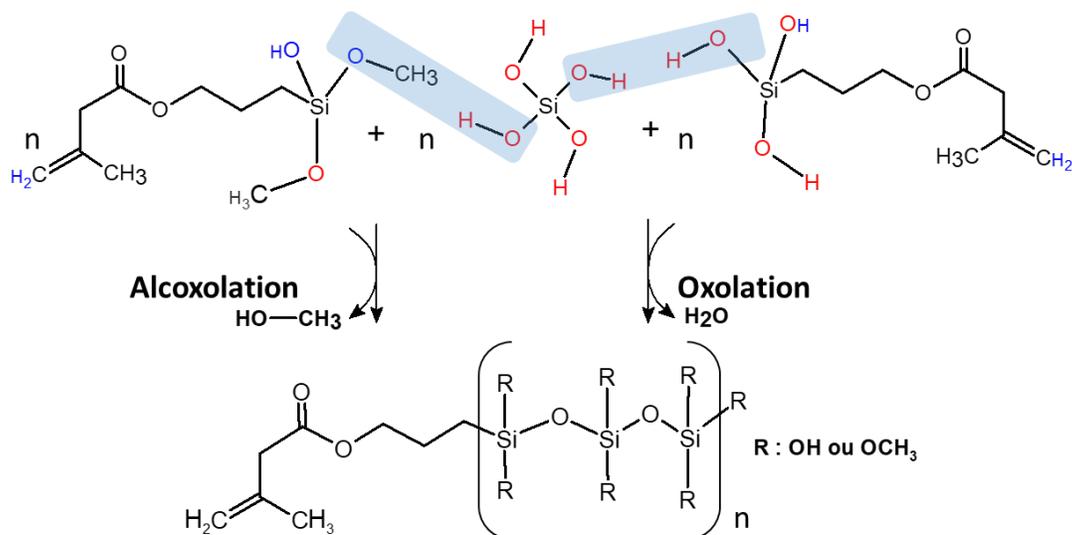


Figure III.2 : Réactions d'hydrolyse du TEOS (a) et du MEMO (b).

L'hydrolyse correspond à la réaction d'activation au cours de laquelle les groupements hydrolysables, éthoxysilane et méthoxysilane, des précurseurs TEOS et MEMO subissent une attaque nucléophile de l'eau pour former des groupements silanols (Figure III.2.a-b). Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile de type  $S_N2$ <sup>12,13</sup>. Dans des conditions de catalyse acide, le groupement alcoxyde est protoné ce qui rend le silicium plus électrophile et susceptible d'être attaqué par l'eau<sup>14</sup>.

### III.1.2.2 Deuxième étape : la condensation

La condensation permet la formation des ponts Si-O-Si selon deux mécanismes qui se produisent simultanément : l'alcoxolation et l'oxolation. La Figure III.3 illustre ces deux mécanismes de condensation :



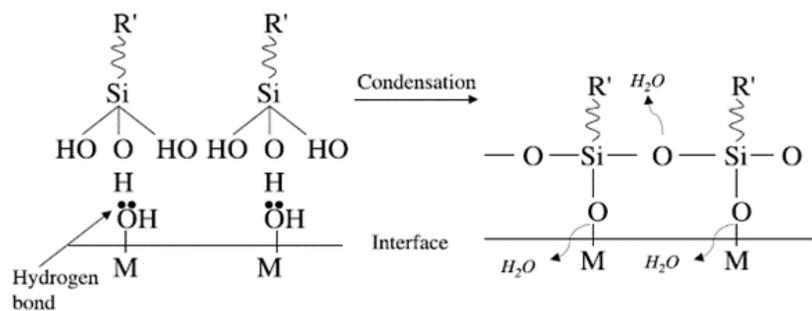
**Figure III. 3 : Réactions de condensation.**

L'alcoxolation se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés avec évacuation de l'alcool alors que l'oxolation se produit entre deux groupements hydrolysés dont le sous-produit est l'eau<sup>13</sup>.

Lors de cette synthèse, des oligomères de taille différente en fonction du taux de condensation sont formés en premier lieu pour constituer le sol. Ce sol sera ensuite appliqué en couche mince sur des différents substrats métalliques (l'or et l'acier inoxydable 316L) par la méthode de dip-coating.

### III.1.3 Substrats

Le revêtement élaboré est destiné à être appliqué sur une surface métallique. Son adhésion à la surface est assurée par des liaisons covalentes de type Métal-O-Si<sup>15,16</sup>. Lors du séchage, les groupements silanols des alcoxydes réagissent avec les hydroxydes présents à la surface de la couche d'oxyde métallique (Figure III.4). Les fortes liaisons ainsi formées confèrent une bonne stabilité et une forte adhérence au revêtement sur le substrat<sup>15,16</sup>.



**Figure III.4 : Mécanisme simplifié de la liaison entre le sol et la surface métallique<sup>16</sup>  
(M étant le métal).**

Comme mentionné dans le chapitre II, les propriétés antitartres sont évaluées par la microbalance à cristal de quartz (QCM) dont la surface active de l'électrode de travail est constituée d'or. Dans la suite de l'étude, le substrat de référence sera l'or. Nous avons également utilisé un substrat constitué d'une couche d'acier inoxydable, plus proche des applications industrielles. La couche d'acier a été déposée par pulvérisation cathodique magnétron en utilisant un système commercial de pulvérisation (Pfeiffer PLS500). La cible utilisée était un disque en acier inoxydable 316L de 50 mm de diamètre (Good Fellow). Les substrats en cristal de quartz ont été placés à une distance de 6 cm de la cible. L'épaisseur de la couche d'acier 316L déposée est d'environ 300 nm. Les conditions de dépôts sont regroupées dans le Tableau III.1 :

**Tableau III. 1 : Conditions de dépôt de l'acier 316L sur le résonateur à quartz**

<b>Conditions de dépôt</b>	<b>Pression d'argon = <math>2.10^{-2}</math> mbar</b>
	<b>Puissance appliquée à la cible = 130 W</b>
	<b>Temps de dépôt = 10 min</b>

### III.1.4 Protocole d'élaboration et de dépôt du film hybride

#### III.1.4.1 Élaboration du sol

La première étape consiste à dissoudre le Pluronic® F127 (Sigma Aldrich) dans un mélange d'éthanol absolu (VWR Chemicals), HCl (37% en masse, VWR Chemicals) et H<sub>2</sub>O sous agitation (600 tr·min<sup>-1</sup>) pendant 30 minutes jusqu'à dissolution totale. Ensuite, les deux précurseurs TEOS

et MEMO (Sigma Aldrich) sont ajoutés et laissés sous agitation à  $300 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , pendant 1 heure à température ambiante. La composition molaire finale du sol est présentée dans le Tableau III.2.

**Tableau III. 2 : Composition molaire des réactifs utilisés pour l'élaboration du sol**

<i>Réactif</i>	<i>TEOS</i>	<i>MEMO</i>	<i>F127</i>	<i>EtOH</i>	<i>HCl</i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>
<i>Rôle</i>	Précurseurs		Tensioactif	Solvant	Catalyseur	Solvant
<i>Composition molaire (mol)</i>	0,5	0,5	0,005	40	0,09	5

Le surfactant F127 permet de modifier légèrement l'énergie de surface de la solution vis-à-vis de la pièce métallique, favorisant ainsi l'obtention de films plus homogènes sur les surfaces métalliques. Enfin, le sol a été stabilisé durant 24 heures à température ambiante dans un flacon fermé avant son dépôt sur les substrats choisis.

#### III.1.4.2 Conditions de dépôt

Le sol a été déposé sur les substrats métalliques par la méthode de dip-coating (trempage-retrait). Le principe de la technique a été détaillé dans le chapitre II.

Les conditions de dépôt sont regroupées dans le Tableau III.3.

**Tableau III. 3 : Conditions de dépôt du sol sur les substrats par dip-coating**

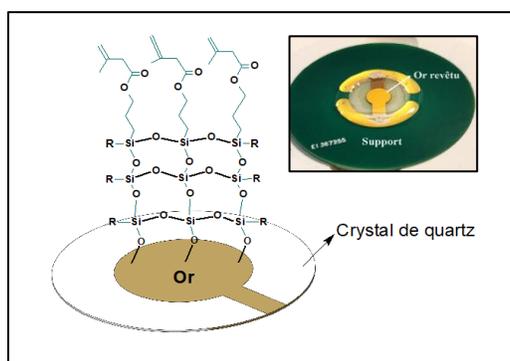
<b>Sol</b>	<b>Substrat</b>	<b>Vitesse d'immersion (mm·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Vitesse de retrait (mm·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Conditions expérimentales</b>
<b>TEOS/MEMO</b>	Or / Acier 316L	8	8	Température ambiante HR = 20 %

Le dépôt du mélange TEOS/MEMO a été réalisé avec un dip-coater (home-made), disponible au laboratoire LCMCP, sur l'électrode, où seule la partie métallique est exposée, le cristal de quartz étant protégé par du ruban adhésif. Les vitesses d'immersion et de retrait ont fait l'objet d'une étape

d'optimisation au cours de laquelle plusieurs vitesses ont été testées afin d'obtenir un film homogène et transparent. Dans le cas du dispositif utilisé, des vitesses égales à  $8 \text{ mm.s}^{-1}$  ont été mises en œuvre. En dessous de cette vitesse (à 2 et  $5 \text{ mm.s}^{-1}$ ), le film n'était pas homogène, des gouttelettes à la surface de la pièce métallique étaient présentes. Cette étape de dépôt a été réalisée à température ambiante, en fixant l'humidité relative (HR) à 20 % (voir Tableau III.3).

Après dépôt, le revêtement a été placé dans un four à  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  durant 16 heures pour éliminer le solvant et finir les réactions de condensation. Ensuite, un lavage avec l'éthanol et de l'eau a été effectué à la fin pour éliminer toute trace de surfactant.

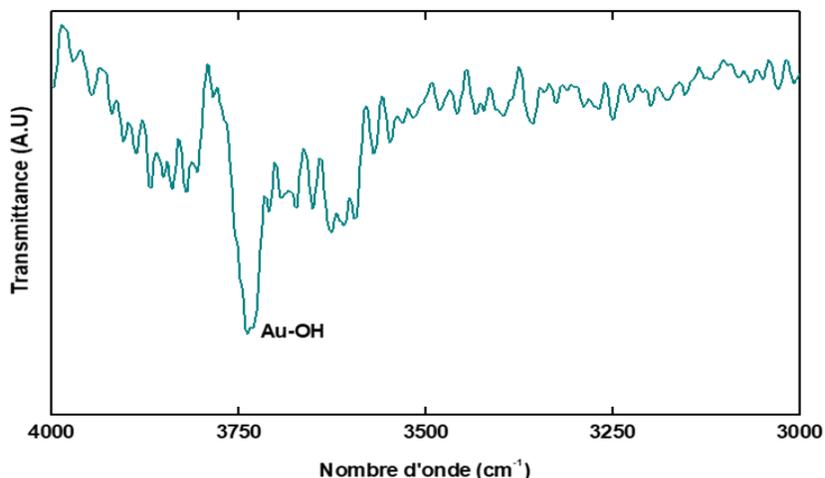
Le revêtement déposé forme, après sa stabilisation, une couche homogène et transparente qui couvre parfaitement la surface active de l'électrode de travail. La structure finale se représente comme illustrée dans la Figure III.5.



**Figure III. 5 : Structure du revêtement sur la surface métallique déposée sur l'électrode d'or du résonateur à quartz d'une QCM.**

Visuellement, le film semble homogène, très couvrant et adhérent. Cette dernière caractéristique est certainement due à la formation de liaisons covalentes de type Au-O-Si, comme illustré dans la structure présentée dans la Figure III.5 (voir Figure III.4 dans la section III.1.3 pour le mécanisme). Ce phénomène a été étudié par FTIR par Pol *et al.*<sup>17</sup> qui ont démontré la disparition de la bande relative au silanol suite au dépôt de particules d'or sur des microsphères de silice, confirmant ainsi la formation des liaisons Au-O-Si. En effet, la présence d'une couche d'oxyde native à la surface de l'or, permet la formation de ces liaisons par réaction entre les groupements silanols et les hydroxyles présents à la surface de l'oxyde. Une analyse de la couche d'or non revêtue a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (FTIR-

ATR) pour confirmer la présence des groupements hydroxyles à la surface. La Figure III.6 présente une partie du spectre de l'or nu.



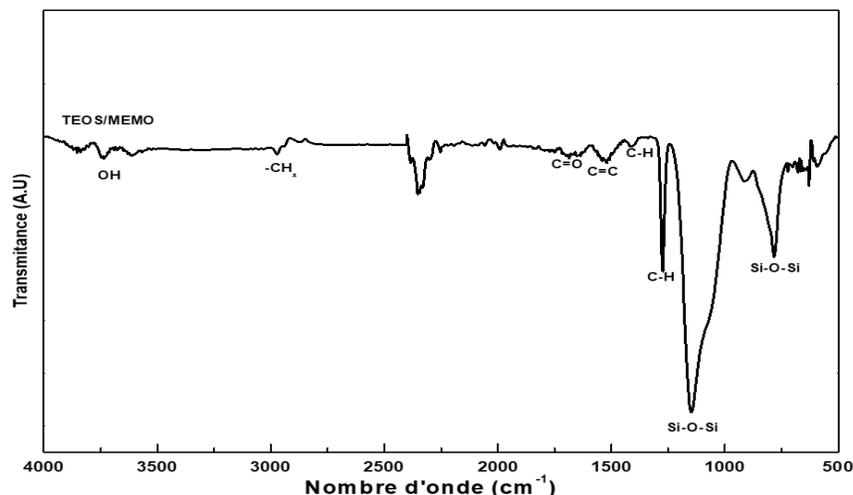
**Figure III. 6 : Spectre IR de la surface active de l'électrode de résonateur à quartz non revêtue (la couche d'or).**

Le spectre FTIR-ATR de l'or nu révèle la présence des bandes situées entre 3500 et 3750  $\text{cm}^{-1}$  qui sont dues à la présence des groupements hydroxyles<sup>18</sup>, confirmant ainsi la présence d'une couche d'oxyde à la surface.

## III.2 Caractérisation des films

### III.2.1 Caractérisation structurale par FTIR-ATR

Après le dépôt et sa stabilisation, le revêtement a été analysé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée, FTIR-ATR (voir détails au chapitre II, section II.1.1.1). La surface active de l'électrode de cristal de quartz a été utilisée comme référence. Le spectre obtenu est présenté dans la Figure III.7 :



**Figure III.7 : Spectre FTIR-ATR d'un revêtement hybride (TEOS/MEMO) déposé sur un résonateur à quartz.**

Le spectre FTIR-ATR (Figure III.7) montre la présence des groupements fonctionnels du réseau de siloxane Si-O-Si au niveau des bandes à  $780\text{ cm}^{-1}$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ , qui correspondent aux bandes de vibration d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison Si-O-Si respectivement. Ce résultat montre que les étapes d'hydrolyse et de condensation ont bien été réalisées pour former le revêtement.

Le Tableau III.4 regroupe les bandes caractéristiques ainsi que les références bibliographiques correspondantes.

**Tableau III. 4 : Bandes caractéristiques du spectre FTIR-ATR de revêtement TEOS/MEMO**

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaison et type de vibration	Références
<b>783</b>	Si-O-Si élongation symétrique	19, 20
<b>1050-1156</b>	Si-O-Si élongation asymétrique	19, 20
<b>1270</b>	C-H déformation symétrique	21,22
<b>1470</b>	C-H déformation asymétrique	23-25
<b>1560</b>	C=C élongation	26 24
<b>1720</b>	C=O élongation	23,24
<b>2870-2970</b>	CH <sub>x</sub> élongation	23,24
<b>3750</b>	-OH élongation	24,27,28

Sur le spectre de la Figure III.7, les bandes relatives aux vibrations de la liaison C-H des groupements méthyles ont été identifiées entre 2870 à 2970  $\text{cm}^{-1}$ . La bande détectée à 1470  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la liaison C-H des groupements non-hydrolysables du MEMO (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). On note également la présence d'une bande située à 3750  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison -OH. Cette bande peut être attribuée soit à l'adsorption physique des molécules d'eau à la surface, soit aux liaisons hydrogène des groupements silanol du revêtement hybride<sup>24,27,28</sup>.

La bande détectée à 2350  $\text{cm}^{-1}$  est peut être attribuée à la vibration d'élongation de la liaison de C=O du dioxyde de carbone<sup>29</sup>.

### III.2.2 Caractérisation morphologique par MEB

La morphologie ainsi que l'épaisseur du film déposé sur le quartz ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB). L'épaisseur a été déterminée en coupant le quartz transversalement. La couche d'or de l'électrode non revêtue a été également caractérisée par MEB. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.8 :

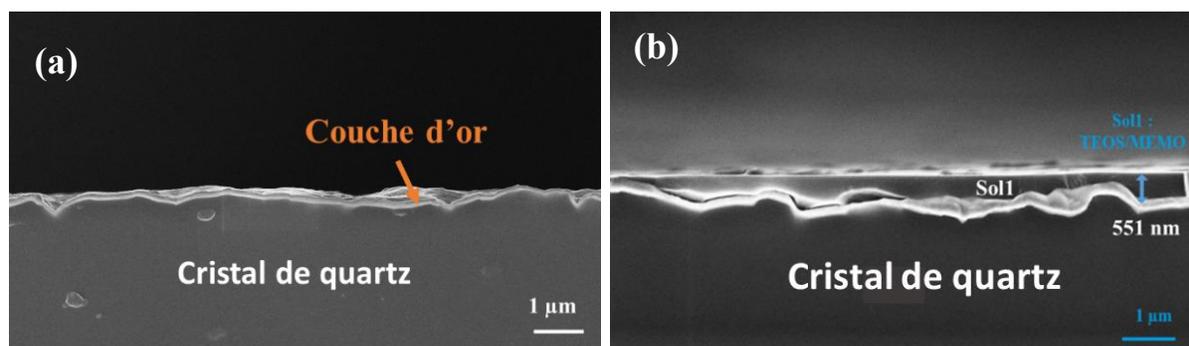


Figure III. 8 : Images MEB de la surface active de l'électrode de résonateur à quartz sans (a) et avec le film hybride (b).

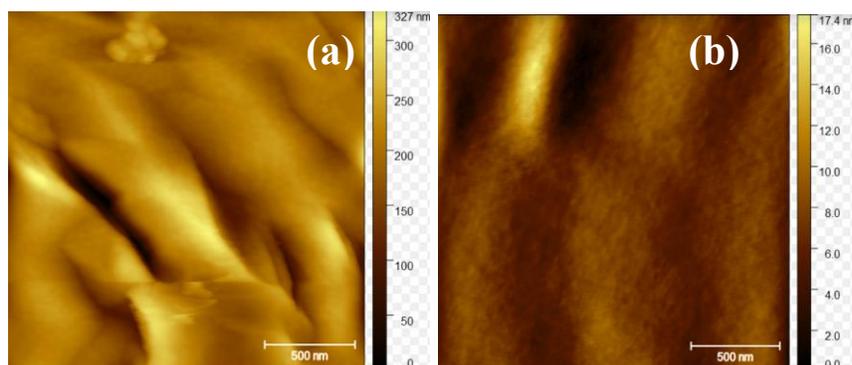
La couche d'or de l'électrode présente un aspect rugueux dû au quartz lui-même (Figure III.8.a). Cependant, le revêtement hybride paraît plus lisse (Figure III.8.b), il forme une couche dense qui couvre parfaitement la surface de l'or.

L'épaisseur moyenne révélée par MEB est d'environ de 550,7  $\text{nm} \pm 50,8 \text{ nm}$ . Il s'agit d'une moyenne calculée à partir de plusieurs zones avec deux revêtements différents.

Ces résultats ont montré que le revêtement forme bien une couche mince à la surface de l'électrode.

### III.2.3 Évaluation de la rugosité par AFM

Une caractérisation morphologique complémentaire a été effectuée par AFM pour déterminer la rugosité du substrat avant et après le dépôt du film hybride. Il s'agit d'un paramètre important qui a un effet sur l'inhibition de l'entartrage<sup>30</sup>. Les résultats de l'analyse AFM de la surface active de l'électrode de référence (la couche d'or) sans et avec revêtement sont présentés dans la Figure III.9.



**Figure III. 9 : Analyse AFM de la couche d'or (a) sans et (b) avec revêtement.**

On observe clairement d'après la caractérisation morphologique par AFM que la surface de l'or présente une morphologie rugueuse, caractérisée par de nombreux aspérités (Figure III.9.a). La rugosité moyenne, donnée par la hauteur quadratique moyenne (Roughness Mean Square RMS), est égale à 41,3 nm.

On remarque également d'après le résultat de l'analyse AFM du film hybride (Figure III.9.b) que la surface présente moins d'aspérité que l'or nu. La rugosité moyenne révélée est égale à 2,1 nm, une valeur inférieure à celle obtenue avec l'or non revêtu. Cette diminution de rugosité confirme qu'il s'agit d'un film relativement lisse et couvrant. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par l'analyse MEB.

### III.3 Évaluation des propriétés antitartres par QCM

#### III.3.1 Vérification du régime gravimétrique

Comme déjà mentionné dans le chapitre II, les films doivent être rigides afin de pouvoir utiliser l'équation de Sauerbrey pour corrélérer les variations de la fréquence aux variations de la masse<sup>31</sup>.

Une évaluation de la rigidité du revêtement a été effectuée par des mesures électroacoustiques dont le principe a été détaillé dans le chapitre II. Les mesures se basent sur la mesure de la résistance motionnelle,  $R_m$ , et de la fréquence du résonateur à quartz,  $f$ , avec et sans film en solution. En effet, la résistance  $R_m$  permet de calculer  $\Gamma$ , paramètre qui caractérise la viscoélasticité du film et qui est relatif à la perte d'énergie du résonateur. Il correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de résonance du résonateur à quartz illustré par l'évolution de la conductance électroacoustique en fonction de la fréquence. L'évaluation de la rigidité du film se base alors sur la comparaison de la variation de  $\Gamma$  (notée  $\Delta\Gamma$ ) avec et sans film (dans l'eau) à la variation de sa fréquence de résonance notée  $\Delta f$  dans les mêmes conditions. La condition du régime gravimétrique est la suivante<sup>32,33</sup> :

$$|\Delta\Gamma| \ll |\Delta f|$$

Des mesures ont été effectuées dans l'eau et à l'air. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau.III.5 :

**Tableau III. 5 : Comparaison de  $\Delta f$  et  $\Delta\Gamma$  sans et avec film dans l'eau et à l'air**

Revêtement hybride TEOS/MEMO	$ \Delta f $ (Hz)	$ \Delta\Gamma $ (Hz)
Eau	17031	94
Air	17580	26

D'après les résultats du Tableau III.5, on voit clairement que les variations de la fréquence, dans l'eau ou dans l'air, sont supérieures aux variations de  $\Gamma$ . Par conséquent, il s'agit d'un film rigide et homogène.

Ces résultats montrent que les conditions de régime gravimétrique ont été vérifiées. Les propriétés antitartres du film peuvent donc être évaluées par microbalance à cristal de quartz (QCM) en déterminant les quantités de  $\text{CaCO}_3$  déposés sur les surfaces à l'aide de l'équation de Sauerbrey.

### III.3.2 Propriétés antitartres du film hybride et des substrats métalliques

Les propriétés antitartres ont été évaluées par QCM. Les courbes gravimétriques permettent d'estimer la quantité de  $\text{CaCO}_3$  déposée à la surface, en corrélant les variations de la masse et la fréquence de résonance du quartz d'après l'équation de Sauerbrey donnée dans le chapitre II, section II.3.2.1 (Eq II.6).

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de deux substrats métalliques : l'or nu de l'électrode à résonateur du quartz et l'acier inoxydable 316L déposé sur la couche d'or.

#### III.3.2.1 Caractérisation de pouvoir entartrant des substrats métalliques par QCM

Des essais d'entartrage par QCM ont été effectués en premier lieu sur les deux surfaces métalliques, or et acier 316L, sans protection par le revêtement. Les expériences ont été réalisées avec des solutions synthétiques de  $\text{CaCO}_3$  à 25 °f. La sursaturation de la solution est de l'ordre de 11. Elle est obtenue par précipitation contrôlée rapide (PCR) à la suite du dégazage du  $\text{CO}_2$  dissous. Cette étape de dégazage permet de former les premiers germes de  $\text{CaCO}_3$  qui seront ensuite amenés jusqu'à la cellule de la QCM pour entrer en contact avec la surface métallique déposée sur le résonateur à quartz. Toutes les expériences ont été réalisées à 30 °C. La Figure III.10 présente l'évolution de la variation de la masse de  $\text{CaCO}_3$  ( $\Delta m$ ) déposée sur les deux surfaces métalliques en fonction du temps. Les courbes représentent les moyennes d'au moins deux essais pour chaque type substrat.

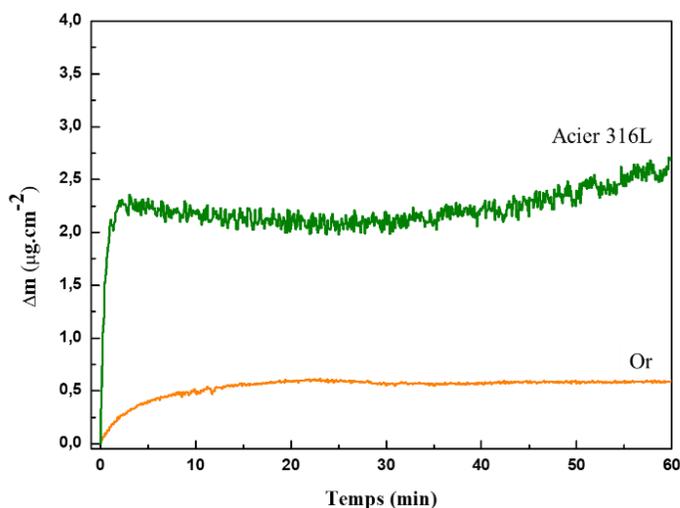
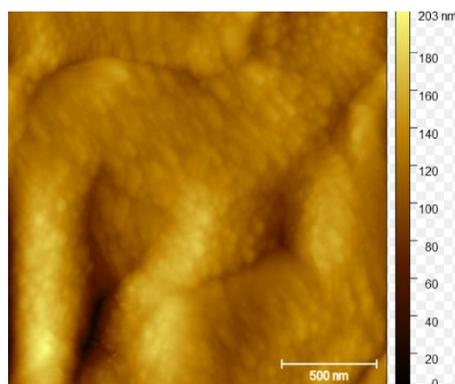


Figure III.10 : Évolution de la masse déposée de  $\text{CaCO}_3$  par QCM sur l'or nu (courbe en orange) et sur l'acier 316 L (courbe en vert) avec une eau à 25 °f et à 30 °C, coefficient de sursaturation  $\delta = 11$ .

On observe d'après la courbe gravimétrique de l'acier 316L (courbe en vert de la Figure III.10) que la masse déposée croît en fonction du temps pour atteindre  $2,4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 5 min puis la masse du dépôt reste stable. La variation de la masse sur l'or nu est moins importante, elle augmente légèrement au début puis, elle se stabilise autour de  $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  (courbe en orange de la Figure III.10). Les courbes gravimétriques permettent de déterminer la vitesse d'entartrage  $V_E$ , qui est définie par la pente de la partie croissante de la courbe. La vitesse d'entartrage sur l'or est égale à  $0,07 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$  contre  $1,87 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$  sur l'acier 316L. La vitesse d'entartrage est donc 27 fois plus élevée sur l'acier 316L.

D'après ces résultats, on en déduit que l'acier 316 L est la surface la plus entartrante. Probablement, l'acier inoxydable 316L présente davantage de sites d'adsorption accessibles aux germes de tartre en raison de sa rugosité. La rugosité de l'acier 316L a été déterminée par microscopie à force atomique (AFM).

Le résultat de la caractérisation morphologique par AFM est présenté dans la Figure III.11 :



**Figure III. 11 : Analyse AFM de l'acier inoxydable 316 L.**

La Figure III.11 montre que la surface d'acier est plutôt rugueuse. La rugosité moyenne révélée est égale à 22,5 nm. Il s'agit d'une valeur inférieure à celle trouvée avec l'or (Figure III.9) mais on note la présence des irrégularités microscopiques à la surface. Ces irrégularités peuvent servir de sites d'adsorption des particules de  $\text{CaCO}_3$ , augmentant ainsi la vitesse d'entartrage. Par conséquent, les germes de tartre s'accumulent et se développent plus facilement dans ces aspérités microscopiques. Des résultats similaires ont été obtenus par Wang *et al.*<sup>34</sup> qui ont montré que l'acier inoxydable est la surface la plus entartrante en comparaison avec d'autres substrats.

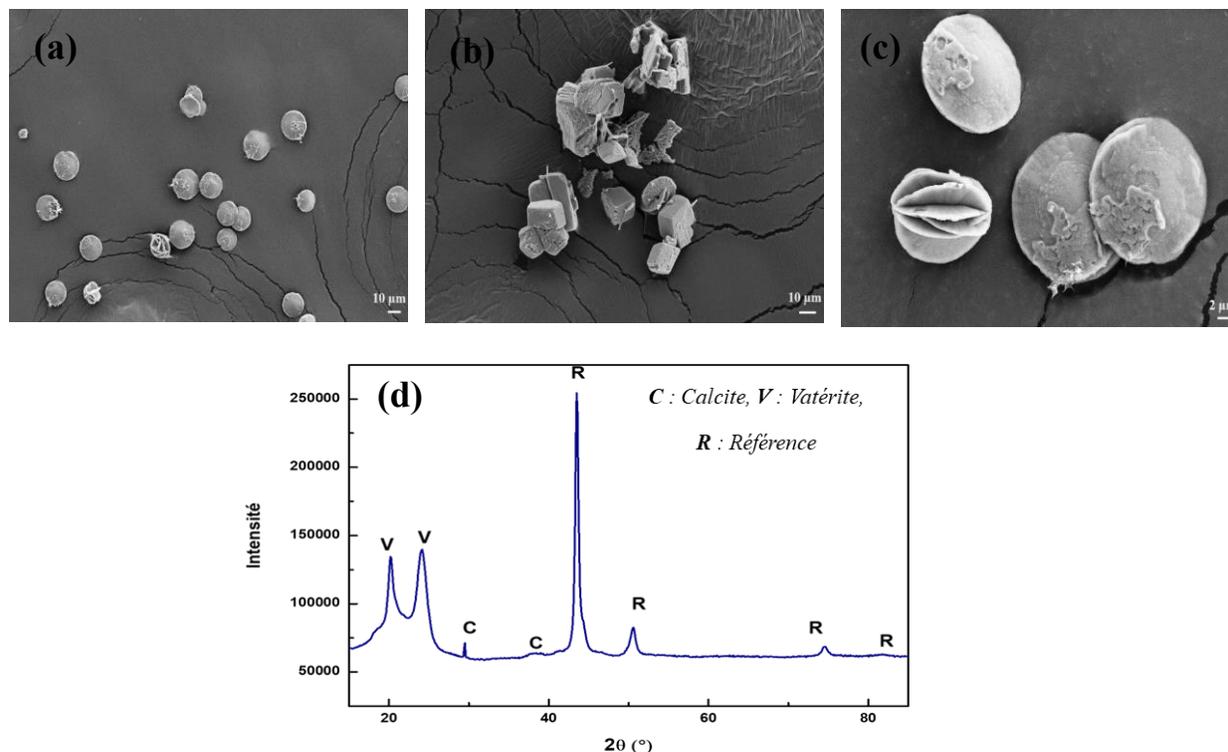
Les résultats de la QCM obtenus avec l'or démontrent qu'il s'agit d'une surface moins entartrante que l'acier inoxydable. Étant donné que l'or est connu pour son inertie chimique et sa faible réactivité avec l'eau, il limite les interactions avec la solution, réduisant ainsi l'accès des germes de  $\text{CaCO}_3$  à la surface du substrat. Ces résultats montrent que l'entartrage est un phénomène qui dépend de plusieurs paramètres, notamment de la nature et l'état de la surface. Ces paramètres jouent un rôle déterminant quant à l'inhibition ou la stimulation de ce phénomène<sup>7,34</sup>.

La nature du substrat influence non seulement la quantité de  $\text{CaCO}_3$  déposée, mais également la morphologie des cristaux formés<sup>35</sup>. Des caractérisations par MEB ont également été réalisées pour mieux étudier l'effet de la nature de la surface métallique sur la morphologie des cristaux formés.

### **III.3.2.1.1          Caractérisation morphologique des germes de $\text{CaCO}_3$ par MEB et DRX**

#### **III.3.2.1.1.1        Structures cristallines formées directement après la PCR**

Comme détaillé dans la partie III.3.2.1, la sursaturation de la solution d'essai a été obtenue par PCR. Des germes de  $\text{CaCO}_3$  sont alors formés avant la cristallisation. Pour déterminer leurs structures, une analyse MEB a été effectuée directement après la PCR à  $\text{pH}=8$ , avec un coefficient de sursaturation  $\delta$  égal à 11 (identique à celui utilisé dans le cas des expériences précédentes). La solution sursaturée a été filtrée et les cristaux ont été analysés (voir détails au chapitre II, section II.3.3.1). Les résultats MEB et DRX sont regroupés dans la Figure III.12.



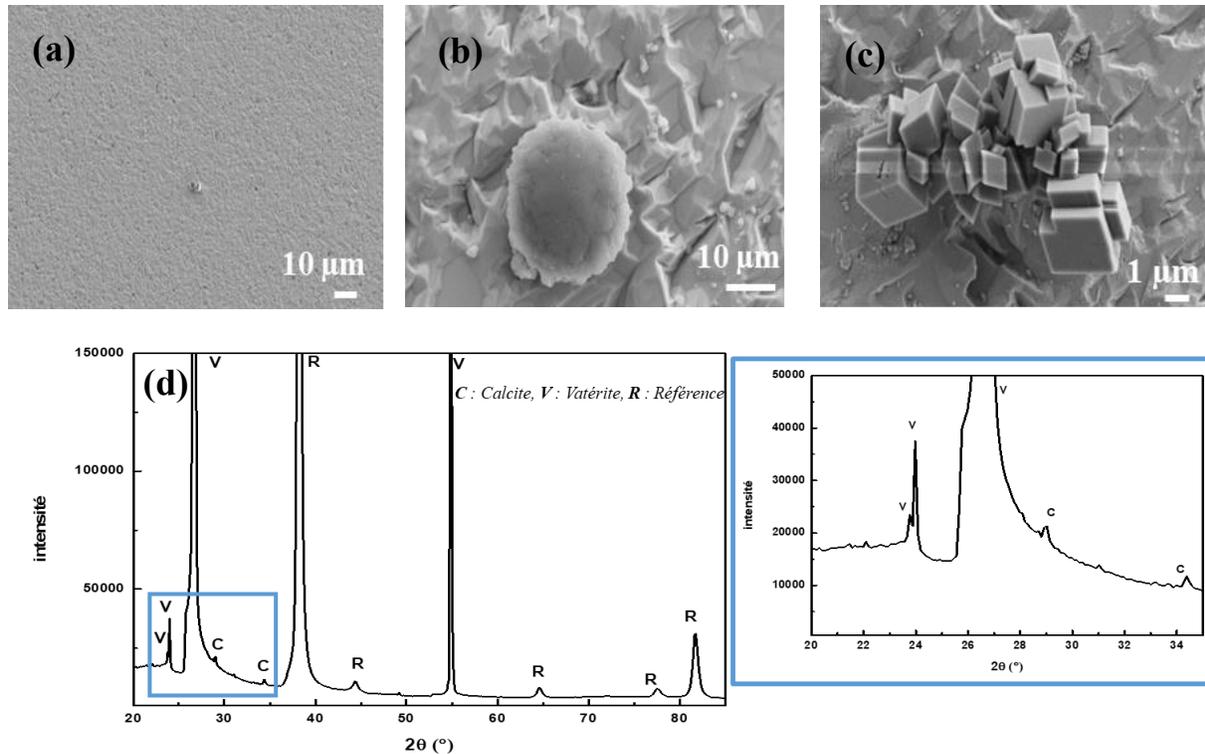
**Figure III.12 : Micrographies MEB des cristaux de CaCO<sub>3</sub> formés après PCR (a, b, c) et diagramme de diffraction des rayons X correspondant.**

L'analyse MEB après PCR à pH=8 (Figure III.12.a-c) révèle principalement la présence de deux formes cristallines de cristaux de CaCO<sub>3</sub> : la vatérite et la calcite. On remarque, que l'analyse MEB est en cohérence avec l'analyse DRX (Figure III.12.d) qui montre la coexistence de la vatérite et la calcite. La forme qui prédomine ici est la vatérite avec un pourcentage égal à 94 % contre 6% pour la calcite. La vatérite, étant une forme métastable du CaCO<sub>3</sub>, elle est formée rapidement après un test PCR. En effet, il s'agit d'une méthode accélérée d'entartrage.

#### III.3.2.1.1.2 Structures cristallines formées après QCM sur les deux substrats métalliques

Après le test d'entartrage sur les deux substrats métalliques, les dépôts ont été séchés à l'air libre avant d'être caractérisés par MEB et DRX.

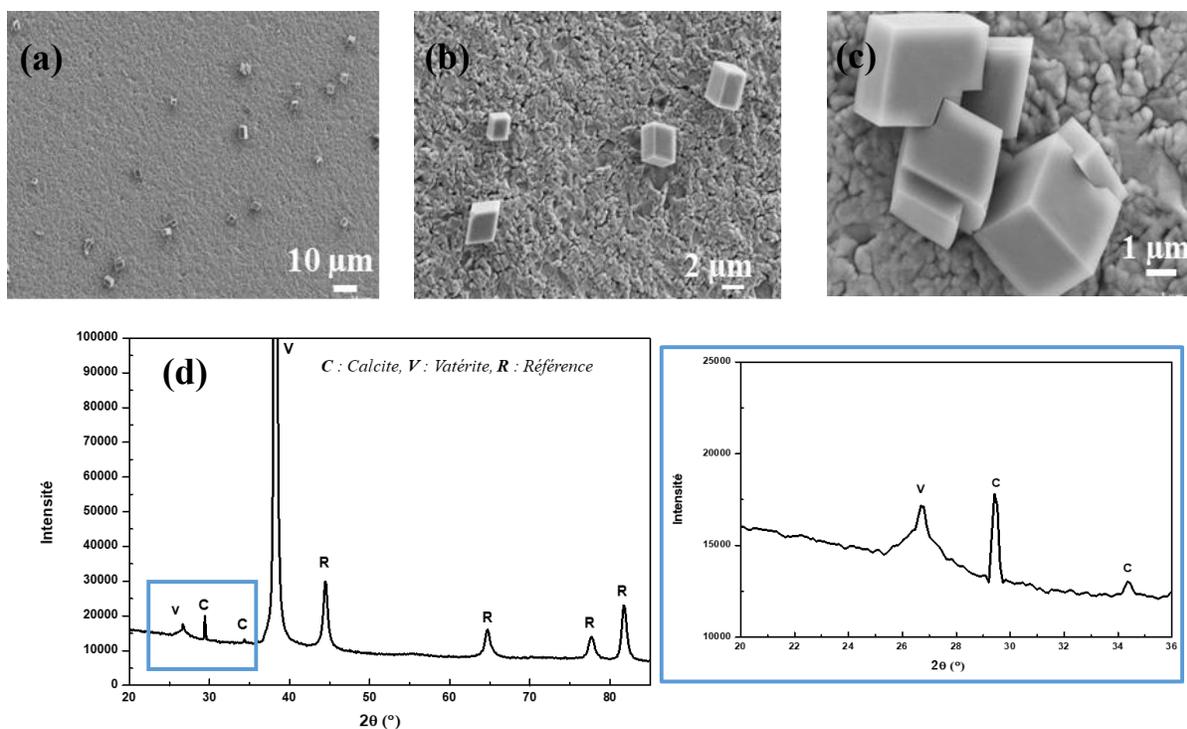
La Figure III.13 (a, b et c) illustre les micrographies MEB du tartre obtenu sur l'or. Le diagramme DRX correspondant est présenté sur la Figure III.13.d.



**Figure III.13 : Micrographies MEB des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  formés sur la surface d'or (a, b, c) et spectre DRX correspondant (d) après le test d'entartrage.**

On observe d'après l'analyse MEB de la surface d'or après le test d'entartrage, la présence d'une faible quantité de vaterite et de calcite sur la surface analysée par MEB. La présence de ces deux formes cristallines a été confirmée par DRX (Figure III.13.d) qui a permis une analyse plus globale de la surface.

Une caractérisation par MEB et DRX a été effectuée également sur la surface de l'acier 316L après le test d'entartrage par QCM pour compléter l'étude. La Figure III.14 illustre les résultats obtenus :



**Figure III.14 : Micrographies MEB des cristaux de CaCO<sub>3</sub> formés sur la surface d'acier inoxydable 316L (a, b, c) et spectre DRX correspondant (d) après le test d'entartrage.**

On voit clairement d'après le cliché MEB (Figure III.14.a) que la quantité de tartre déposée sur l'acier inoxydable 316L est plus importante que celle déposée sur la couche d'or (Figure III.13.a) ce qui est en cohérence avec les résultats de la QCM (Figure III.10). On remarque également que les cristaux de calcite ont des structures rhomboédriques bien définies. Enfin, les analyses par DRX montrent la présence de la calcite et de la vaterite comme variétés cristallines formées (Figure III.14.d). Les pourcentages de chaque forme cristalline déposée sur l'or et l'acier 316L ont été déterminés à partir des analyses DRX. Le Tableau III.6 présente les résultats obtenus.

**Tableau III. 6 : Pourcentages des différentes variétés cristallines déposées sur l'or et l'acier 316L**

SURFACE	VATERITE (%)	CALCITE (%)
OR	91	9
ACIER INOXYDABLE 316L	88	12

D'après les fractions molaires calculées à partir des diagrammes DRX (Tableau III.6), on voit clairement que la vaterite est majoritairement formée sur les deux surfaces métalliques. Il s'agit d'une forme métastable qui se forme rapidement par PCR<sup>36</sup>.

On observe également que le pourcentage de calcite est plus élevé sur la surface d'acier 316L. Ce résultat prouve que l'acier 316L a favorisé l'entartrage et l'apparition des formes cristallines les plus stables thermodynamiquement<sup>37</sup>. L'augmentation du pourcentage de calcite est probablement due à la rugosité de l'acier inoxydable, qui offre davantage de sites de nucléation et favorise ainsi la croissance cristalline. Cette observation est en accord avec les travaux de Wang *et al.*<sup>34</sup> qui ont démontré que les surfaces en acier favorisent le dépôt de la calcite lors de l'étude de l'entartrage à différentes températures.

Les analyses MEB et DRX montrent que la nature du substrat, en particulier sa rugosité et sa chimie, influencent la morphologie des cristaux<sup>38,39</sup>.

### III.3.2.2 Propriétés antitartres du revêtement hybride

#### III.3.2.2.1 Évaluation de la quantité déposée par QCM sur le revêtement hybride

Des essais d'entartrage par QCM ont été réalisés sur les substrats d'or et d'acier 316 L revêtus par le revêtement hybride. La Figure III.15 présente une comparaison de l'évolution de la masse déposée  $\Delta m$  à la surface de l'électrode sans et avec revêtement. Chaque courbe représente la moyenne de deux essais.

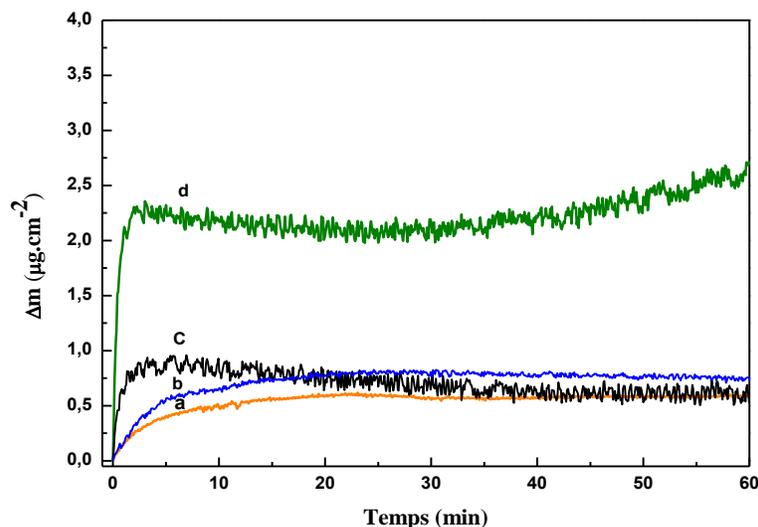


Figure III. 15 : Évolutions de la masse déposée de  $\text{CaCO}_3$  sur l'or non revêtu (a) et l'or revêtu (b), l'acier 316L revêtu (c) et l'acier 316L nu (d) d'une eau synthétique à 25 °f et 30 °C,  $\delta = 11$ .

On observe que la masse de tartre évaluée sur l'acier 316L avec le revêtement (Figure III.15.c) est égale à  $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  au bout d'une heure. Il s'agit d'une quantité inférieure à celle détectée sur l'acier non revêtu (Figure III.15.d). Par conséquent, une amélioration de ses propriétés antitartre est constatée. Par ailleurs, la quantité de  $\text{CaCO}_3$  déposée sur l'or revêtu (Figure III.15. b) augmente et se stabilise à  $0,7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Cette valeur est comparable à celle observée sur l'or nu. Ces résultats montrent que l'or et l'acier inoxydable 316L revêtus avec le même type de film présentent les mêmes quantités de tartre déposées donc les mêmes propriétés antitartres. On en déduit alors que quel que soit le support sur lequel le revêtement est déposé, les propriétés antitartres sont uniquement dues au revêtement. On remarque également que la quantité de  $\text{CaCO}_3$  déposée sur l'acier 316L revêtu avec le film hybride a subi une diminution par rapport à la surface non protégée.

Les vitesses d'entartrage déterminées à partir de la pente de la partie linéaire de chaque courbe gravimétrique sont regroupées dans le Tableau III.7 :

**Tableau III. 7 : Vitesses d'entartrage sur les substrats métalliques sans et avec film hybride**

Surface	Vitesse d'entartrage ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ )
<b>Or non revêtu</b>	0,07
<b>Acier 316L non revêtu</b>	1,87
<b>Or revêtu (TEOS/MEMO)</b>	0,10
<b>Acier 316L revêtu (TEOS/MEMO)</b>	0,49

Les résultats révélés montrent que l'acier 316L présente la vitesse d'entartrage la plus élevée. Cependant, sa vitesse diminue lorsqu'il est protégé par le revêtement pour atteindre une valeur égale à  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cependant, cette valeur reste supérieure à celle obtenue avec l'or revêtu. On remarque également que l'or revêtu et l'or nu ont pratiquement la même vitesse qui est égale à  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Malgré la différence entre les vitesses initiales d'entartrage, les quantités de  $\text{CaCO}_3$  déposées et/ou formées sur la surface des substrats métalliques revêtus avec le film hybride sont les mêmes. Par conséquent, on peut conclure que les propriétés antitartres sont dues au revêtement hybride qui a agi comme une barrière contre le dépôt et/ou la formation de  $\text{CaCO}_3$ .

Pour mieux comprendre le mécanisme d'action de ce revêtement contre l'entartrage, il faut étudier l'origine des cristaux formés. Comme la solution d'essai étudiée a été préparée par PCR pour

atteindre une sursaturation assez élevée, la quantité de tartre déposée à la surface lors du test d'entartrage par QCM est due à **l'adsorption des cristaux** préformés par PCR. Ce mécanisme est régi par les interactions électrostatiques (attractives ou répulsives) entre le substrat et les cristaux de  $\text{CaCO}_3$ <sup>40</sup>.

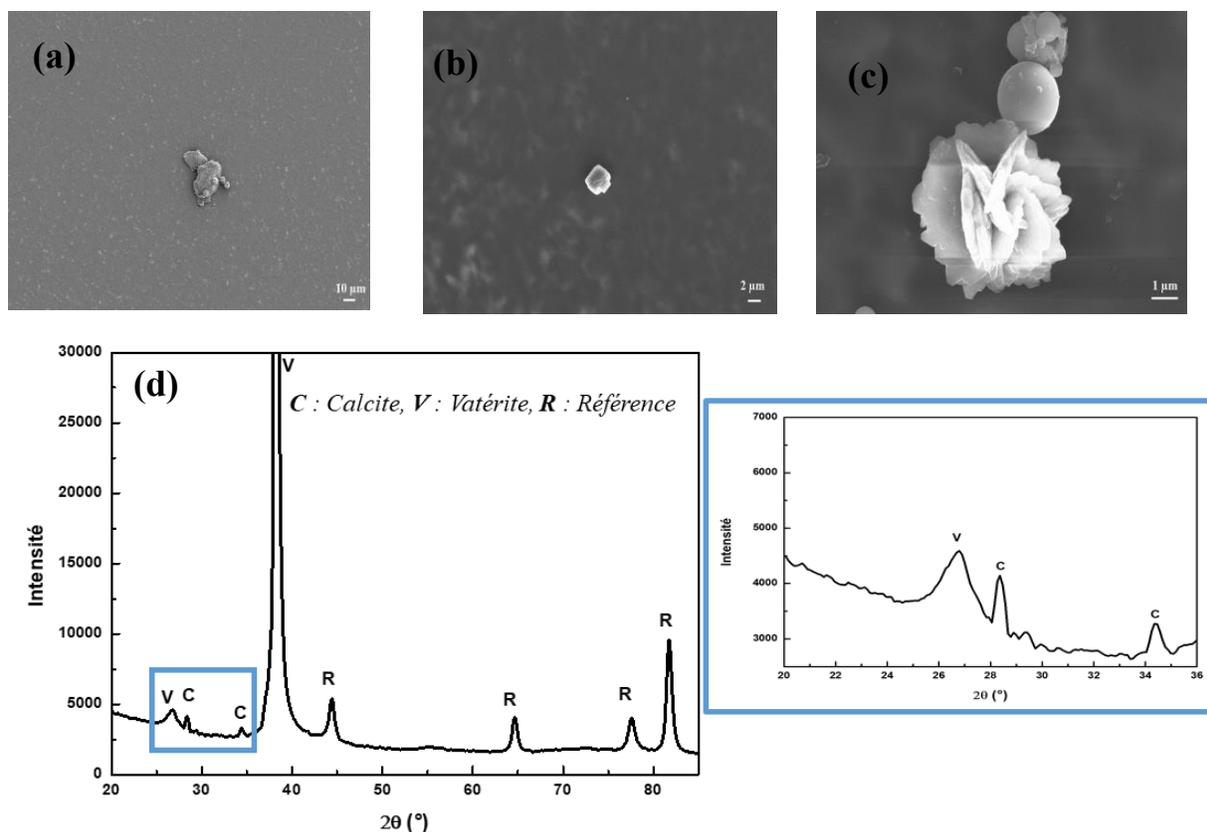
En se basant sur ce mécanisme, on peut comprendre l'action antitartre du revêtement hybride. D'une part, l'analyse AFM a montré que l'application du film a significativement diminué la rugosité de surface. En conséquence, la surface présente moins d'aspérités et donc moins de sites accessibles aux germes de  $\text{CaCO}_3$ . D'autre part, on sait que la surface du réseau hybride est formée principalement par des silanols. Ces groupements sont déprotonés à des pH supérieur à 2.5, la surface de ce revêtement sera donc chargée négativement<sup>41</sup>. Comme le potentiel zêta de  $\text{CaCO}_3$  est estimé négatif d'après plusieurs études<sup>34,42</sup>, on peut conclure que ce type de revêtement exerce plutôt une force répulsive qui empêche l'adsorption du tartre à la surface, ce qui explique la faible quantité déposée lors de la QCM.

#### **III.3.2.2.2 Caractérisations morphologiques des cristaux à la surface du film hybride par MEB et DRX**

Après le test d'entartrage par QCM, les échantillons ont été séchés à l'air libre et ils ont été analysés par MEB et DRX pour déterminer les différentes formes cristallines présentes à la surface du revêtement.

Une caractérisation des cristaux formés sur la surface du film hybride déposé sur l'or et l'acier 316L a été réalisée par MEB et DRX.

La Figure III.16 présente les résultats de l'analyse MEB et DRX sur la surface de revêtement déposé sur l'or.



**Figure III.16 : Micrographies MEB des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  formés sur la surface de revêtement hybride (TEOS/MEMO) déposé sur l'or (a, b, c) et le diagramme DRX correspondant (d).**

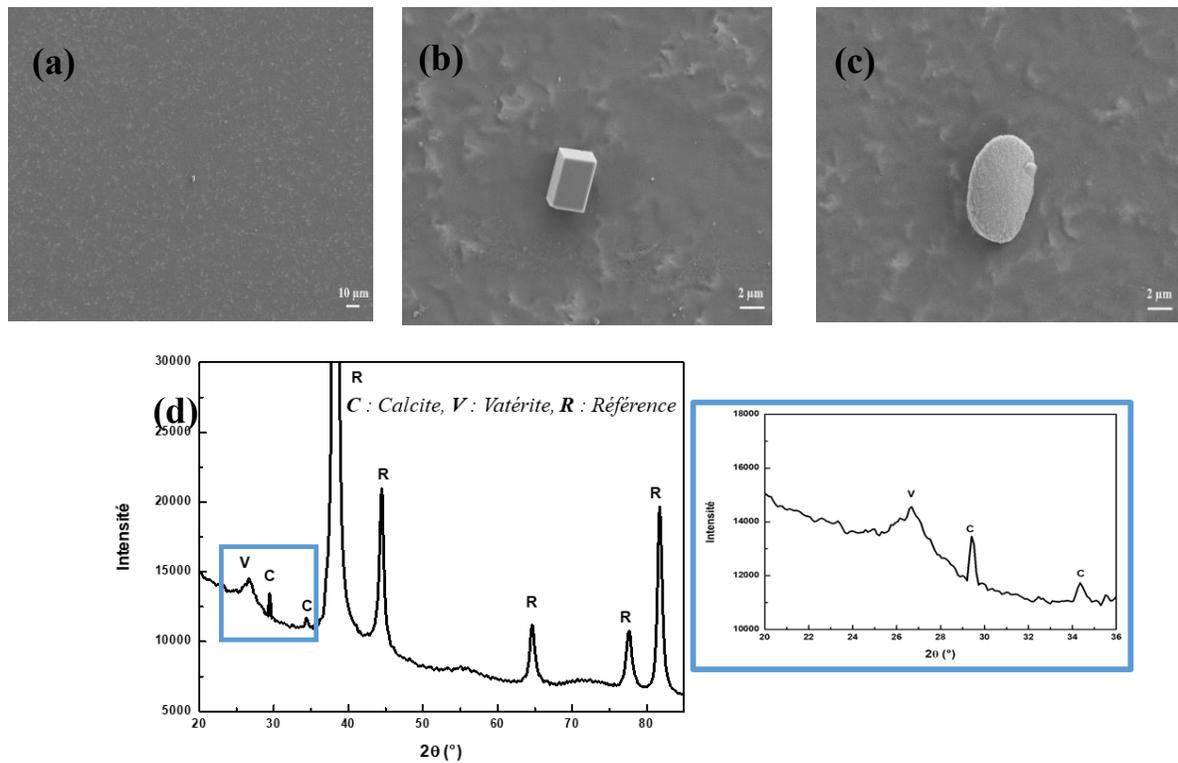
L'analyse MEB (Figure III.16.a-c) montre que la masse de tartre déposée sur le film hybride est très faible, ce qui est en accord avec les résultats de QCM (voir Figure III.15.b). Deux variétés cristallines ont été détectées principalement : la vaterite et la calcite. Ces résultats ont été confirmés par DRX (Figure III.16.d). En effet, l'analyse par DRX montre la présence de la vaterite et de la calcite, ce qui est cohérent avec les résultats MEB. Leurs pourcentages molaires calculés à partir des diagrammes DRX sont présentés dans le Tableau III.8 :

**Tableau III. 8 : Pourcentages des différentes variétés cristallines déposées sur l'or revêtu avec le film hybride**

SURFACE	VATERITE (%)	CALCITE (%)
OR REVETU	92	8

Comme la solution d'essai a été préparée par PCR, la vaterite est toujours la forme prédominante, mais le pourcentage de la calcite varie en fonction de la surface. On remarque que le pourcentage de la calcite est presque égal à celui obtenu sur l'or nu.

Des analyses MEB et DRX ont été réalisées sur le revêtement déposé sur l'acier 316L après le test d'entartrage par QCM. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans la Figure III.17 a-d :



**Figure III.17 : Micrographies MEB des cristaux de CaCO<sub>3</sub> formés sur la surface de revêtement hybride (TEOS/MEMO) déposé sur l'acier 316L (a, b, c) et le diagramme DRX correspondant (d).**

Les formes cristallines détectées par MEB sont la vaterite et la calcite (Figure III.17.a-c). Le diagramme DRX montre également la présence de ces deux variétés cristallines (Figure III.17.d). Leurs pourcentages sont regroupés dans le Tableau III.9 :

**Tableau III. 9 : Pourcentages des différentes variétés cristallines déposées sur l'acier 316L revêtu avec le film hybride**

<b>SURFACE</b>	<b>VATERITE (%)</b>	<b>CALCITE (%)</b>
<b>ACIER 316L REVETU</b>	<b>92</b>	<b>8</b>

On constate que les fractions molaires de vaterite et de calcite détectées sur l'acier 316L revêtu sont identiques à ceux trouvés sur l'or revêtu (voir Tableau III.8). Ces résultats confirment que les propriétés antitartres sont dues au revêtement hybride et que la morphologie des cristaux dépend des propriétés de surface du revêtement.

### **III.4 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence d'un revêtement hybride élaboré par le procédé « sol-gel ». Ce revêtement a été synthétisé à partir de deux précurseurs, le TEOS et le MEMO. Le film a été déposé par dip-coating sur la surface active d'une électrode métallique (or et acier 316 L) déposée sur l'électrode d'or d'un résonateur à quartz de QCM. Les procédés d'élaboration et de dépôt ont été optimisés afin d'obtenir un film rigide, dense et homogène. Le revêtement déposé a fait l'objet d'une caractérisation structurale par FTIR qui a révélé la présence des groupements caractéristiques du réseau hybride. La caractérisation morphologique par MEB et AFM a montré que le film est homogène et moins rugueux que les supports nus, l'or et l'acier inoxydable 316L.

La microbalance à cristal de quartz (QCM) a été utilisée pour évaluer les propriétés antitartres du film hybride. Dans un premier temps, une étude par QCM a été effectuée sur les deux surfaces métalliques, l'or et l'acier inoxydable 316L. Les résultats de la QCM ont révélé que l'acier inoxydable 316L non revêtu est la surface la plus entartrante. Dans un second temps, le revêtement a été appliqué sur les deux substrats métalliques afin d'étudier ses performances antitartres. Les résultats ont montré que le film hybride réduit drastiquement ces dépôts comme dans le cas de l'acier 316L. En effet, ce type de revêtement a agi comme une barrière, empêchant ainsi l'adsorption des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  à la surface. Cette étude a démontré que les propriétés de surface ont un impact sur le mécanisme d'entartrage. Les morphologies des différentes variétés cristallines formées et/ou adsorbées à la surface des substrats métalliques, avec et sans revêtement, ont été étudiées par MEB et DRX. Les deux structures cristallines principales révélées sont la

vatérite et la calcite. Leurs fractions molaires varient en fonction du substrat sur lequel elles ont été formées. Le pourcentage de calcite, la forme la plus stable thermodynamiquement, a augmenté sur l'acier 316L. Les deux formes cristallines ont présenté des pourcentages identiques sur l'or et sur l'acier 316L revêtus avec le film hybride, ce qui confirme que les propriétés antitartres sont dues au film hybride.

Ce chapitre a souligné l'effet de la modification des propriétés de surface sur le mécanisme d'entartrage suite à l'application d'un revêtement hybride. Dans le cadre de l'amélioration des propriétés antitartres, une modification de l'hydrophobicité du revêtement hybride semble une solution prometteuse afin de mieux contrôler le phénomène d'entartrage. Deux approches principales ont été étudiées pour modifier l'hydrophobicité : l'imprégnation de réactifs hydrophobes et l'utilisation de précurseurs plus hydrophobes. L'étude de l'hydrophobicité des revêtements et de son effet sur l'entartrage fera l'objet du chapitre IV.

### Références bibliographiques

1. Nedeljko, P., Turel, M. & Lobnik, A. Hybrid sol-gel based sensor layers for optical determination of biogenic amines. *Sensors and Actuators B: Chemical* **246**, 1066–1073 (2017).
2. Mensing, J. Ph., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A. & Kerdcharoen, T. Inkjet-printed sol-gel films containing metal phthalocyanines/porphyrins for opto-electronic nose applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* **176**, 428–436 (2013).
3. Rathinamala, I., Jeyakumaran, N. & Prithivikumaran, N. Sol-gel assisted spin coated CdS/PS electrode based glucose biosensor. *Vacuum* **161**, 291–296 (2019).
4. Ismail, W. N. W. Sol-gel technology for innovative fabric finishing—A Review. *J Sol-Gel Sci Technol* **78**, 698–707 (2016).
5. Figueira, R. B., Fontinha, I. R., Silva, C. J. R. & Pereira, E. V. Hybrid Sol-Gel Coatings: Smart and Green Materials for Corrosion Mitigation. *Coatings* **6**, 12 (2016).
6. Kukulka, D. J. An Evaluation of Heat Transfer Surface Materials Used in Fouling Applications. *Heat Transfer Engineering* **26**, 42–46 (2005).
7. Cheong, W. C., Gaskell, P. H. & Neville, A. Substrate effect on surface adhesion/crystallisation of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth* **363**, 7–21 (2013).
8. Gritli, M., Cheap-Charpentier, H., Perrot, H., Horner, O. & Ben Amor, Y. Inhibition du tartre par les films hybrides phosphosilicates sol-gel : influence du dopage des cations Cu <sup>2+</sup> et Zn <sup>2+</sup>. *Surface and Coatings Technology* **443**, 128597 (2022).
9. Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry* **18**, 259–341 (1988).
10. Figueira, R. B. Hybrid Sol-gel Coatings for Corrosion Mitigation: A Critical Review. *Polymers* **12**, 689 (2020).

11. Sanchez, C. *et al.* Designed Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. *Chem. Mater.* **13**, 3061–3083 (2001).
12. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (Academic Press, 2013).
13. Brinker, C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **100**, 31–50 (1988).
14. Yahyaei, H., Mohseni, M. & Bastani, S. Using Taguchi experimental design to reveal the impact of parameters affecting the abrasion resistance of sol–gel based UV curable nanocomposite films on polycarbonate. *J Sol-Gel Sci Technol* **59**, 95–105 (2011).
15. Bonino, J.-P., Xuereb, E., Esteban, J. & Ansart, F. Les revêtements sol-gel pour l'anticorrosion. *Matériaux & Techniques* **99**, 41–50 (2011).
16. Zhu, D. & van Ooij, W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science* **45**, 2177–2197 (2003).
17. Pol, V. G., Gedanken, A. & Calderon-Moreno, J. Deposition of Gold Nanoparticles on Silica Spheres: A Sonochemical Approach. *Chem. Mater.* **15**, 1111–1118 (2003).
18. Tabakova, T., Manzoli, M., Vindigni, F., Idakiev, V. & Boccuzzi, F. CO-Free Hydrogen Production for Fuel Cell Applications over Au/CeO<sub>2</sub> Catalysts: FTIR Insight into the Role of Dopant. *J. Phys. Chem. A* **114**, 3909–3915 (2010).
19. De, G., Kundu, D., Karmakar, B. & Ganguli, D. FTIR studies of gel to glass conversion in TEOS-fumed silica-derived gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **155**, 253–258 (1993).
20. Karmakar, B., De, G. & Ganguli, D. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS. *Journal of Non-Crystalline Solids* **272**, 119–126 (2000).

21. Soloukhin, V. A., Posthumus, W., Brokken-Zijp, J. C. M., Loos, J. & de With, G. Mechanical properties of silica–(meth)acrylate hybrid coatings on polycarbonate substrate. *Polymer* **43**, 6169–6181 (2002).
22. Yan, Y., Hoshino, Y., Duan, Z., Chaudhuri, S. R. & Sarkar, A. Design and Characterization of Interconnected, Microporous Hybrid Thin Films by a Sol–Gel Process. *Chem. Mater.* **9**, 2583–2587 (1997).
23. Phan, T. T. Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol–gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion. (Lille 1, 2015).
24. Zhang, X., Wu, Y., He, S. & Yang, D. Structural characterization of sol–gel composites using TEOS/MEMO as precursors. *Surface and Coatings Technology* **201**, 6051–6058 (2007).
25. Mahadik, S. A., Pedraza, F. & Vhatkar, R. S. Silica based superhydrophobic coating for long-term industrial and domestic applications. *Journal of Alloys and Compounds* **663**, 487–493 (2016).
26. Medda, S. K., Kundu, D. & De, G. Inorganic–organic hybrid coatings on polycarbonate.: Spectroscopic studies on the simultaneous polymerizations of methacrylate and silica networks. *Journal of Non-Crystalline Solids* **318**, 149–156 (2003).
27. Turov, V. V. & Mironyuk, I. F. Adsorption layers of water on the surface of hydrophilic, hydrophobic and mixed silicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **134**, 257–263 (1998).
28. Vanichvattanadecha, C., Singhapong, W. & Jaroenworuluck, A. Different sources of silicon precursors influencing on surface characteristics and pore morphologies of mesoporous silica nanoparticles. *Applied Surface Science* **513**, 145568 (2020).

29. Cervantes-Uc, J. M., Cauich-Rodríguez, J. V., Vázquez-Torres, H. & Licea-Claveríe, A. TGA/FTIR study on thermal degradation of polymethacrylates containing carboxylic groups. *Polymer Degradation and Stability* **91**, 3312–3321 (2006).
30. Cheong, W. C., Gaskell, P. H. & Neville, A. Substrate effect on surface adhesion/crystallisation of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth* **363**, 7–21 (2013).
31. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik* **155**, 206–222 (1959).
32. Arnau, A., Piezoelectric Transducers and Applications, Ed. by Springer, 36 (2004).
33. Johannsmann, D., The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research: Fundamentals and Modeling, Ed. by Springer, 215 (2015).
34. Wang, H., Alfredsson, V., Tropsch, J., Ettl, R. & Nylander, T. Formation of CaCO<sub>3</sub> Deposits on Hard Surfaces—Effect of Bulk Solution Conditions and Surface Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 4035–4045 (2013).
35. De Yoreo, J. J. & Vekilov, P. G. Principles of Crystal Nucleation and Growth. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **54**, 57–93 (2003).
36. Cheap-Charpentier, H. *et al.* Antiscalant properties of *Spergularia rubra* and *Parietaria officinalis* aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth* **443**, 43–49 (2016).
37. Kato, T., Sugawara, A. & Hosoda, N. Calcium Carbonate–Organic Hybrid Materials. *Advanced Materials* **14**, 869–877 (2002).
38. Lioliou, M. G., Paraskeva, C. A., Koutsoukos, P. G. & Payatakes, A. C. Heterogeneous nucleation and growth of calcium carbonate on calcite and quartz. *Journal of Colloid and Interface Science* **308**, 421–428 (2007).
39. Wucher, B., Yue, W., Kulak, A. N. & Meldrum, F. C. Designer Crystals: Single Crystals with Complex Morphologies. *Chem. Mater.* **19**, 1111–1119 (2007).

40. Chibowski, E., Hołysz, L. & Szcześ, A. Adhesion of in situ precipitated calcium carbonate in the presence and absence of magnetic field in quiescent conditions on different solid surfaces. *Water Research* **37**, 4685–4692 (2003).
41. Bolt, G. H. Determination of the Charge Density of Silica Sols. *J. Phys. Chem.* **61**, 1166–1169 (1957).
42. Moulin, P. & Roques, H. Zeta potential measurement of calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science* **261**, 115–126 (2003).

## **Chapitre IV**

# **INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES**

---

### IV.1 Introduction

La nature du substrat joue un rôle déterminant dans le processus d'entartrage. En effet, la présence d'interface liquide-solide crée des interactions qui vont influencer le mécanisme de nucléation hétérogène et de croissance cristalline<sup>1</sup>. Ces interactions dépendent de plusieurs paramètres, y compris l'énergie de surface. En effet, la diminution de l'énergie de surface du substrat réduit l'interaction entre la solution et la surface, ce qui limite le dépôt du tartre<sup>2,3</sup>. Dans ce contexte, plusieurs travaux montrent que la diminution de l'énergie de surface inhibe efficacement la formation de tartre<sup>4-6</sup>.

L'hydrophobicité, caractérisée par l'angle de contact, est un indicateur de l'énergie de surface du substrat. Un angle de contact élevé correspond à une faible énergie de surface. Ceci conduit à une réduction des forces d'adhésion, d'où à une diminution de la quantité de tartre déposée<sup>1</sup>.

L'hydrophobicité dépend de la composition chimique du revêtement ainsi que de sa rugosité<sup>7</sup>. Ainsi, la modification chimique des revêtements hybrides est une approche prometteuse pour améliorer leurs propriétés antitartres.

L'objectif de ce chapitre est de développer une solution afin d'augmenter l'hydrophobicité des revêtements hybrides précédemment élaborés. Les méthodes que nous avons sélectionnées sont durables ; elles se basent sur l'utilisation de réactifs non toxiques *via* des procédés de chimie verte. Autrement dit, nous avons éliminé l'utilisation de réactifs fluorés, connus par leur caractère hydrophobe, mais qui sont coûteux, toxiques et non-dégradables<sup>8</sup>.

Deux stratégies différentes ont été explorées dans ce travail pour augmenter l'hydrophobicité des films hybrides :

- ✓ La première est basée sur l'ajout d'un réactif hydrophobe, l'acide stéarique, au sol de référence, noté **sol1**, déjà élaboré à partir de TEOS et de MEMO dans le chapitre précédent.
- ✓ La deuxième est basée sur la modification de la nature des précurseurs en essayant un organosilane différent du MEMO : l'éthyltriméthoxysilane (ETEOS) connu par son caractère plus hydrophobe que le MEMO en raison de son groupement éthyle.

## **Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES**

---

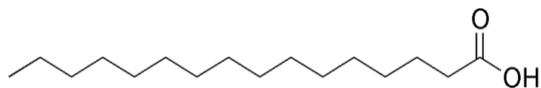
Les nouveaux revêtements élaborés sont caractérisés d'un point de vue morphologique par MEB, AFM et structural par FTIR-ATR. Leur hydrophobicité a été déterminée *via* des mesures d'angle de contact. L'effet de l'hydrophobicité sur l'entartrage a été mis en évidence par microbalance à cristal de quartz (QCM) en évaluant la quantité de tartre déposée sur les différents revêtements.

**Première stratégie :**

*Ajout de l'acide stéarique dans le film hybride*

## **IV.2 Choix du réactif hydrophobe**

L'acide stéarique, dont la structure chimique est représentée dans la Figure IV.1, est un acide gras saturé d'origine naturelle, extrait des huiles végétales. Il est non toxique et connu par son caractère hydrophobe en raison de sa chaîne carbonée à 18 atomes de carbone.



**Figure IV. 1 : Structure chimique de l'acide stéarique.**

L'acide stéarique a été ajouté par imprégnation d'un film obtenu à partir du sol1 (élaboré à partir du TEOS/MEMO).

### **IV.2.1 Méthode 1 : imprégnation de l'acide stéarique dans le revêtement hybride**

#### **IV.2.1.1 Protocole d'élaboration du sol2**

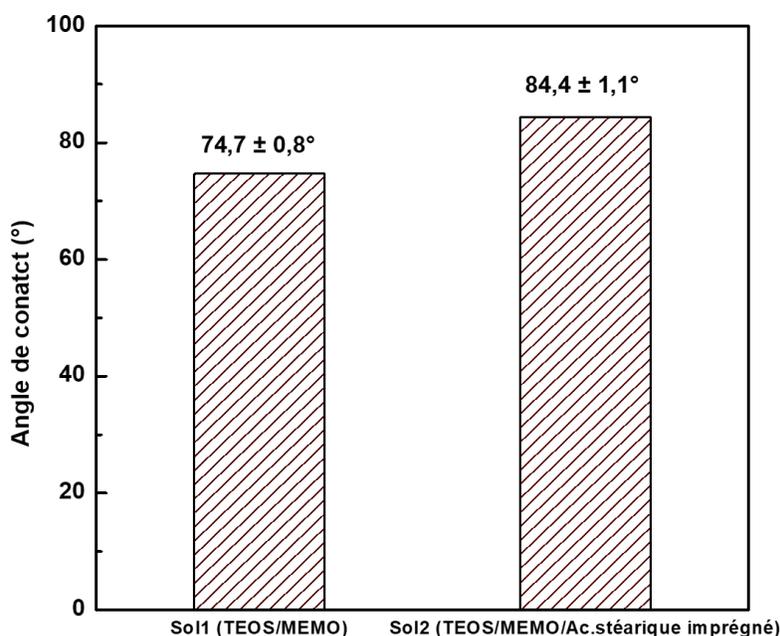
Des essais d'imprégnation de l'acide stéarique ont été faits par simple immersion durant 48 heures à température ambiante dans une solution d'éthanol. Cependant, aucun changement des propriétés de surface (morphologie et angle de contact) n'a été constaté par MEB et des mesures d'angle de contact. Cela prouve que l'acide stéarique n'a pas interagi avec la surface du film et justifie le choix du traitement aux ultrasons à température plus élevée afin de favoriser l'interaction entre le film et l'acide gras *via* la création de liaison plus stable de type C-O-Si (condensation entre les fonctions acide carboxylique de l'acide stéarique et les silanols du revêtement hybride).

Tout d'abord, le **sol1**, a été élaboré comme détaillé dans le chapitre 3 (III.4.1). Après la stabilisation du revêtement sur la surface active de l'électrode, le film a été imprégné dans une solution d'acide stéarique à 1% (V/V) dans l'éthanol pendant 30 min sous ultrasons à 50 °C. Le film ainsi modifié est ensuite retiré de la solution d'acide stéarique et stabilisé sous traitement thermique à 130 °C durant une heure. Finalement, un rinçage à l'éthanol a été réalisé pour enlever l'excès d'acide gras.

Le revêtement ainsi réalisé est appelé **sol2**.

### IV.2.1.2 Évaluation de l'hydrophobicité du film hybride sol2

L'hydrophobicité a été évaluée à partir de mesures d'angle de contact, à l'aide d'une goutte d'eau de volume 2  $\mu\text{L}$ . Les mesures ont été effectuées à température ambiante sur deux échantillons différents pour chaque revêtement. La Figure IV.2 présente une comparaison d'angle de contact avant (**sol1**) et après l'imprégnation de l'acide stéarique (**sol2**).



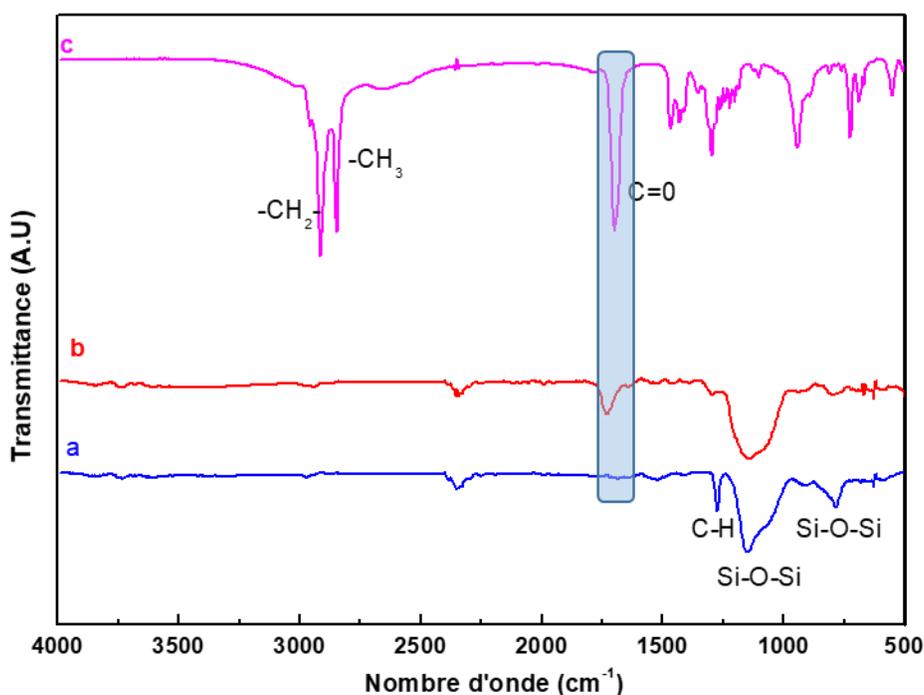
**Figure IV. 2 : Comparaison des valeurs moyennes de l'angle de contact obtenues avec les revêtements issus du sol1 et du sol2.**

D'après la Figure IV.2, le **sol1** présente un angle de contact égal à  $74,7 \pm 0,8^\circ$ . Cette valeur s'explique par la présence des groupements hydroxyles à la surface du revêtement donnant un caractère hydrophile au revêtement en raison de leur caractère polaire<sup>9</sup>. Dans le cas du **sol2**, une augmentation d'angle de contact à  $84,4 \pm 1,1^\circ$  est observée. Cette augmentation signifie que le **sol2** est plus hydrophobe que le **sol1**, démontrant que le traitement par imprégnation augmente l'hydrophobicité de ce revêtement.

Dans la littérature, l'hydrophobicité est liée à la composition chimique ou à la rugosité de surface. Par conséquent, une analyse par FTIR-ATR et AFM ont été réalisées afin de déterminer son origine (chimique ou morphologique).

**IV.2.1.3 Caractérisation structurale du sol2 par FTIR-ATR**

Une analyse FTIR-ATR a été réalisée sur le revêtement après l'imprégnation de l'acide stéarique pour vérifier la présence des groupements chimiques caractéristiques de l'acide stéarique. La Figure IV.3 illustre une comparaison des spectres sans (**sol1**) et avec acide gras imprégné (**sol2**) ainsi que l'acide stéarique seul. La surface active de l'électrode d'or non revêtue a été analysée comme référence.



**Figure IV. 3 : Spectres FTIR-ATR des revêtements hybrides issus du sol1 (a), du sol2 (b) et de l'acide stéarique seul (c).**

Les spectres FTIR-ATR révèlent la présence des groupements fonctionnels du réseau siloxane pour les deux revêtements (Figure IV.3, spectres a et b). En effet, les bandes relatives aux liaisons Si-O-Si, symétriques et asymétriques, ont été détectées respectivement vers  $795\text{ cm}^{-1}$  et entre  $1080\text{-}1157\text{ cm}^{-1}$ . L'analyse de l'acide stéarique seul (Figure IV.3, spectre c) révèle la présence d'une bande intense relative à la fonction carbonyle (C=O) de la fonction acide carboxylique à  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit d'une bande caractéristique de l'acide stéarique. Cette bande est visible dans le spectre du **sol2** (Figure IV.3, spectre b), démontrant la présence de l'acide stéarique à la surface du revêtement. Comme montré dans la Figure IV.1, l'acide stéarique est caractérisé par une fonction acide

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

carboxylique (COOH). L'interaction de l'acide stéarique avec la surface du film hybride peut se faire : soit par des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles du revêtement et les fonctions carbonyles (-C=O) de l'acide stéarique, soit par des liaisons covalentes, plus stables de type Si-O-C formés entre les silanols et les groupements carboxyles. L'ensemble des bandes caractéristiques sont regroupées dans le Tableau IV.1.

**Tableau IV. 1 : Pics caractéristiques des spectres FTIR-ATR avec les références bibliographiques correspondantes**

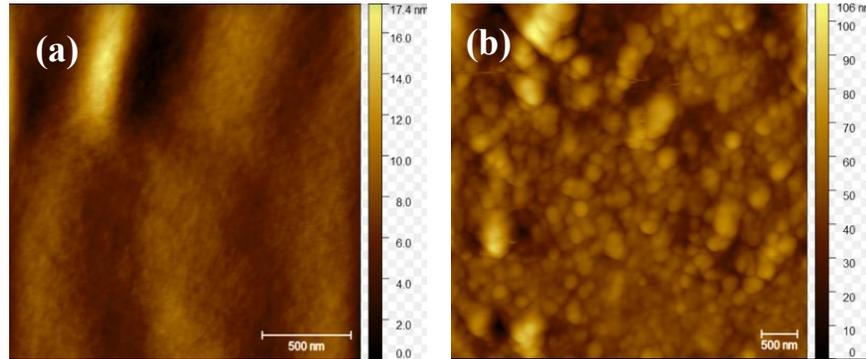
Spectres			Référence Liaison et type de vibration	Références
a sol1	b sol2	c Ac. stéarique		
783	795	--	Si-O-Si élongation symétrique	10 , 11
1050- 1156	1080- 1157	--	Si-O-Si élongation asymétrique	10 , 11
1270	1310	1290	C-H déformation symétrique	11 , 14 , 15
1470	1490	1430-1465	C-H déformation asymétrique	14 , 15
1720	1720	1700	C=O élongation	14 , 15
2870- 2970	2890- 2970	2850-2920	CH <sub>x</sub> élongation	14 , 15

On observe également la présence de bandes de faible intensité, détectées entre 2870 cm<sup>-1</sup> et 2970 cm<sup>-1</sup>, relatives à la liaison C-H des groupements -CH<sub>2</sub> et -CH<sub>3</sub> dans les deux spectres des films hybrides (Figure IV.3 spectres a et b) mais on ne note pas une différence significative au niveau de leurs intensités, probablement lié à la faible quantité de l'acide gras imprégné.

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

### IV.2.1.4 Evaluation de la rugosité du sol2 par AFM

La microscopie à force atomique (AFM) permet d'analyser la topographie de la surface permettant ainsi la détermination de la rugosité. Le revêtement avant et après imprégnation a été analysé. Le résultat de l'analyse est présenté dans la Figure IV.4 :



**Figure IV. 4 : Analyses AFM des revêtements issus du sol1 (a) et du sol2 (b).**

On observe clairement d'après les deux images représentées dans la Figure IV.4, que le **sol2** présente plus d'aspérités que le **sol1**. La rugosité moyenne est donnée par la hauteur quadratique moyenne (Roughness Mean Square, RMS). Elle est égale à 11,6 nm pour le **sol2** contre 2,1 nm pour le **sol1**. L'augmentation de la rugosité peut aussi expliquer le caractère plus hydrophobe du **sol2**.

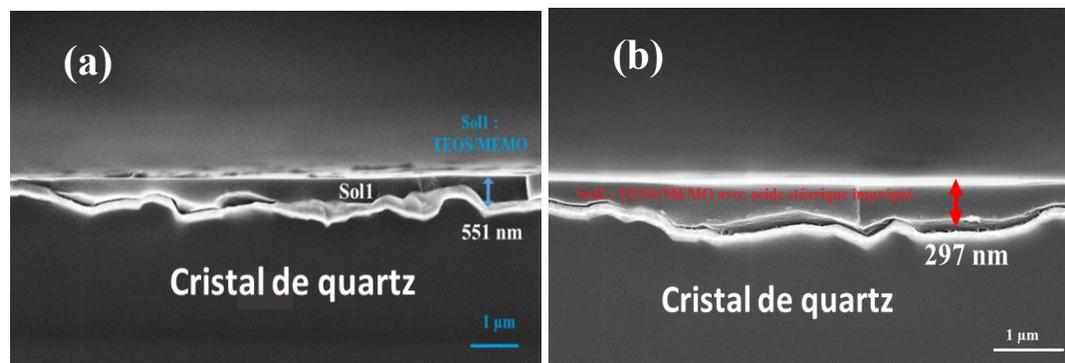
Deux mécanismes peuvent expliquer l'augmentation de la rugosité du **sol2** :

- Le traitement par imprégnation dans l'éthanol à l'ultrason qui a conduit à la dissolution d'une partie du **sol1**, provoquant plus d'aspérités à la surface.
- L'adsorption des molécules de l'acide stéarique à la surface, engendrant la formation d'amas.

Pour mieux comprendre cet effet et confirmer ces hypothèses, des caractérisations supplémentaires ont été effectuées par MEB et QCM afin d'évaluer la rugosité, l'épaisseur du film et quantifier la quantité d'acide gras ajoutée.

### IV.2.1.5 Caractérisation morphologique du sol2 par MEB

L'analyse MEB est effectuée afin de caractériser morphologiquement le revêtement et de déterminer son épaisseur comme présentée dans la Figure IV.5 :



**Figure IV. 5 : Images MEB des revêtements issus du sol1 (a) et du sol2 (b) déposés sur une électrode d'or.**

La Figure IV.5 montre que les deux films sont denses et couvrants. Cependant, une différence importante d'épaisseur de film est révélée après l'imprégnation de l'acide. En effet, l'épaisseur moyenne révélée pour le **sol2** est égale à  $297,0 \pm 32,0$  nm contre  $550,7 \pm 50,8$  nm pour le **sol1** (chapitre III, section III.2.3). Cette diminution d'épaisseur suggère que le traitement par imprégnation a affecté la morphologie du film hybride. Cet effet peut être expliqué par l'interaction entre l'éthanol et le revêtement hybride dans le bain à ultrasons, provoquant une dissolution partielle du film.

Une quantification de la masse imprégnée de l'acide stéarique a été évaluée par la microbalance à cristal de quartz (QCM) pour mieux comprendre la diminution de l'épaisseur du **sol2**.

### IV.2.1.6 Quantification de la quantité déposée de l'acide stéarique par QCM

La QCM permet de déterminer la masse des films déposés sur la surface du résonateur à quartz en effectuant des mesures de fréquence avant et après chaque dépôt dans l'air en utilisant l'équation de Sauerbrey<sup>16</sup> (voir chapitre II, section II.3.2.1 (Equation II.6)). Le Tableau IV.2 regroupe l'ensemble de résultats obtenus.

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

Tableau IV. 2 : Masses des quantités déposées du sol1 et du sol2 obtenues par QCM

Type de revêtement	Sol1 (TEOS/MEMO)	sol2 (TEOS/MEMO avec acide stéarique imprégné)
Masse estimée par QCM ( $\mu\text{g.cm}^{-2}$ )	104,9 $\pm$ 8,5	59,8 $\pm$ 11,9

NB : Les valeurs présentées dans le Tableau IV.2 représentent la moyenne de trois essais réalisés avec trois revêtements différents.

D'après les résultats du Tableau IV.2, on remarque que la masse a diminué en passant du **sol1** à **sol2**. En effet, la masse est passée de 104,9  $\mu\text{g.cm}^{-2}$  avant l'imprégnation de l'acide gras à 59,8  $\mu\text{g.cm}^{-2}$  après le traitement. La masse devrait augmenter après ce type de traitement si l'acide stéarique est adsorbé à la surface du revêtement. On peut supposer alors que l'imprégnation à l'acide stéarique dans l'éthanol a affecté le matériau déjà déposé ce qui a provoqué la réduction de sa masse. En effet, ces conditions de traitement peuvent engendrer la dissolution partielle du revêtement ce qui a diminué sa masse et a généré une augmentation de sa rugosité.

La caractérisation du **sol2** a démontré une augmentation de l'hydrophobicité du film traduite par l'augmentation de son angle de contact. Ce caractère plus hydrophobe est dû principalement à deux paramètres :

- La modification de la composition du film. Cet effet a été vérifié par l'analyse FTIR-ATR (détection de la bande caractéristique de la fonction carbonyle de l'acide stéarique).
- L'augmentation de la rugosité suite au traitement sous ultrasons.

La section suivante sera dédiée à l'évaluation de ses propriétés antitartres afin d'étudier l'effet de l'augmentation de l'hydrophobicité et de la rugosité sur le mécanisme d'entartrage.

### IV.2.1.7 Evaluation de l'efficacité contre l'entartrage du sol2

#### IV.2.1.7.1 Vérification du régime gravimétrique

La validation du régime gravimétrique a été réalisée par QCM-D *via* des mesures électroacoustiques dont le principe a été détaillé dans le chapitre II (section II.3.2.4). En effet, l'application de la relation de Sauerbrey n'est valable que pour les films rigides et homogènes<sup>16</sup>. La comparaison de la variation de la fréquence du résonateur à quartz sans et avec film, noté  $\Delta f$ , à

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

la variation de demi-largeur à mi-hauteur de la conductance, noté  $\Delta F$ , permet la vérification de cette condition.

Le Tableau IV.3 regroupe les résultats de  $\Delta f$  et  $\Delta F$  sans et avec film en solution.

**Tableau IV. 3 : Comparaison de  $\Delta f$  et  $\Delta F$  dans l'eau et dans l'air du sol2**

sol2 (TEOS/MEMO avec acide stéarique imprégné)	$ \Delta f $ (Hz)	$ \Delta F $ (Hz)
<b>Eau</b>	9597	77
<b>Air</b>	9877	10

D'après le Tableau IV.3, on remarque que les valeurs de  $\Delta F$  sont largement inférieures à celles de  $\Delta f$  dans l'eau et à l'air. Par conséquent, le film déposé est resté rigide malgré la modification de sa rugosité. L'équation de Sauerbrey est alors valable et peut être appliquée dans notre cas.

L'évaluation de la variation de la masse de  $\text{CaCO}_3$  déposée a été effectuée ainsi par la QCM afin d'estimer les propriétés antitartres du revêtement.

### IV.2.1.7.2 Évaluation des propriétés antitartres par QCM du sol2

Une fois que la rigidité du film déposé a été démontrée, des analyses par QCM ont été réalisées afin de déterminer la quantité de tartre déposée à la surface du revêtement. La Figure IV.6 présente la moyenne de deux essais de la variation de la masse  $\Delta m$  du résonateur à quartz recouvert de **sol1** et de **sol2** qui a été estimée à partir de la variation de sa fréquence de résonance  $\Delta f$  grâce à l'équation de Sauerbrey<sup>16</sup>.

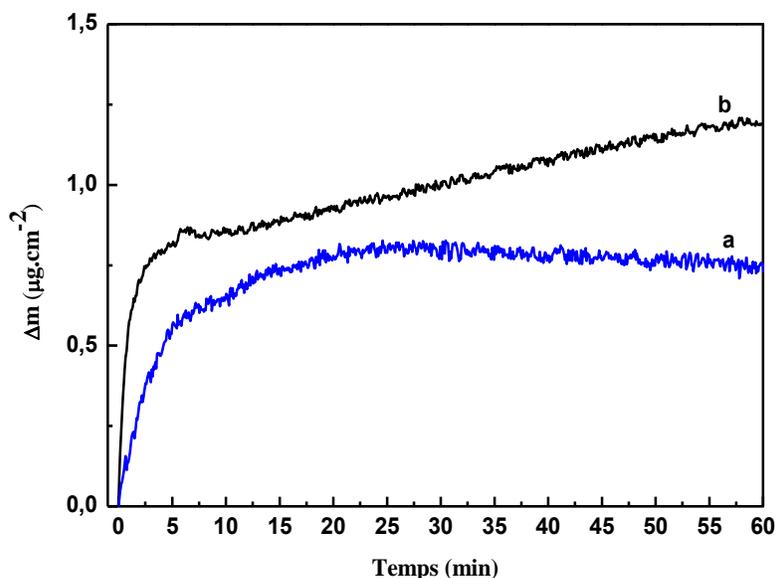


Figure IV. 6 : Évolution de la variation de masse  $\Delta m$  en fonction du temps sur l'or revêtu avec le sol1 (a) et le sol2 (b).

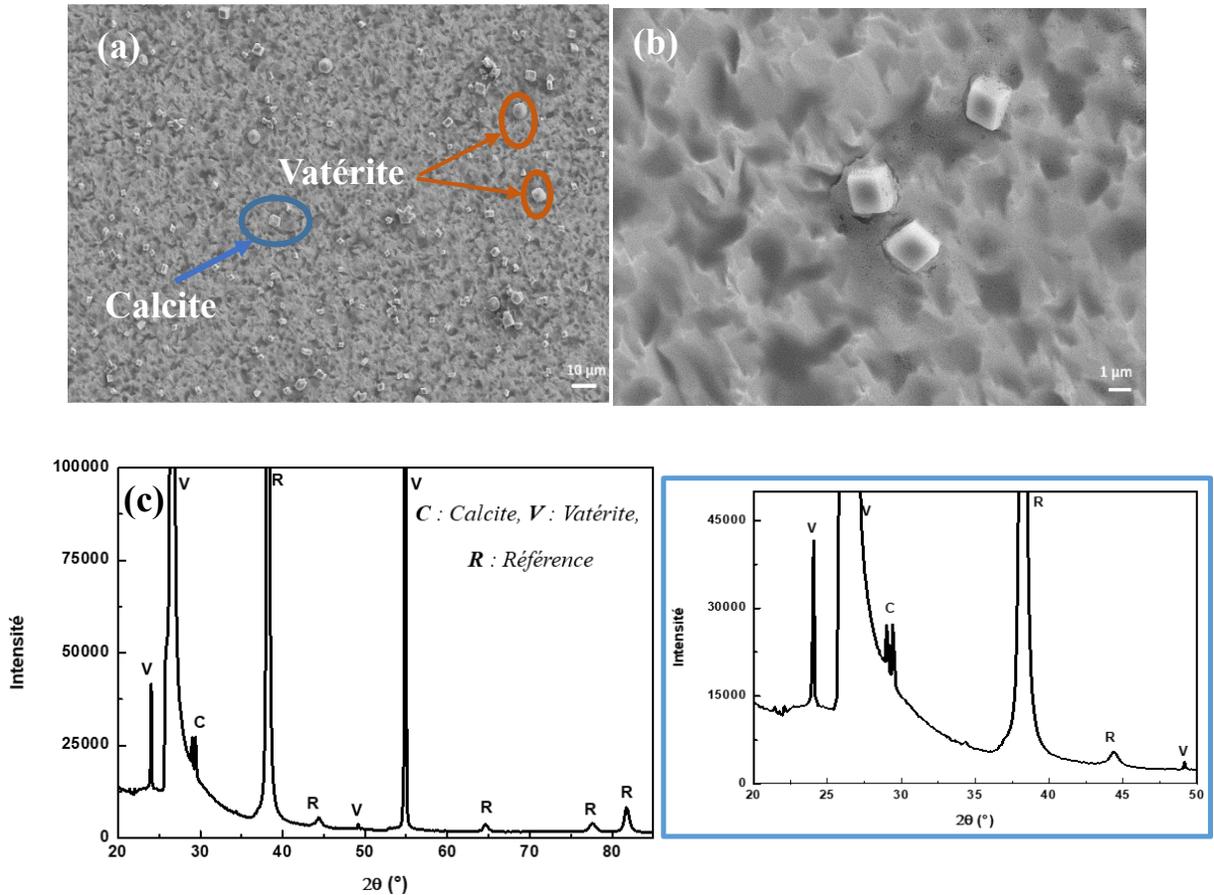
La masse de  $\text{CaCO}_3$  déposée sur le **sol1** augmente puis elle se stabilise à  $0,7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Figure IV.6, courbe a). Cependant, la masse déposée sur le **sol2** (Figure IV.6, courbe b) est plus élevée, elle est égale à  $1,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  après une heure. Par ailleurs, elle ne se stabilise pas et elle continue à augmenter linéairement après 10 minutes. Étant donné que le **sol2** est plus rugueux, sa surface présente un nombre plus élevé de sites accessibles aux germes de  $\text{CaCO}_3$ , ce qui facilite leur adsorption et le développement du réseau cristallin. Un effet similaire a été observé par S. Keysar *et al.*<sup>17</sup> qui ont montré que l'augmentation de la rugosité favorise l'adhérence des cristaux à la surface à cause des aspérités créées, facilitant leur croissance. Le comportement du **sol2** vis-à-vis du dépôt de  $\text{CaCO}_3$  confirme le rôle de la rugosité dans l'entartrage. Ce résultat montre que pour avoir des films antitartres efficaces, l'hydrophobicité du revêtement doit être obtenue par une modification de la chimie du revêtement et non pas par sa rugosité.

L'impact de ce revêtement sur les variétés cristallines formées a été étudié par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX).

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

### IV.2.1.7.3 Caractérisation morphologique des cristaux à la surface de revêtement sol2 par MEB et DRX

Les Figures IV.7 a-b montrent les différentes formes cristallines obtenues sur la surface de revêtement sol2 après le test d'entartrage par la QCM. La caractérisation par DRX est présentée dans la Figure IV.7 c.



**Figure IV. 7 : Micrographies MEB des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  formés sur la surface du revêtement hybride sol2 (TEOS/MEMO avec acide stéarique imprégné) déposé sur la couche d'or de l'électrode (a, b) et le diagramme DRX correspondant (c).**

D'après les clichés MEB (Figure IV.7.a et b), on observe la présence de deux formes allotropiques du  $\text{CaCO}_3$  : la vatérite et la calcite. Les cristaux détectés sont bien définis, leur quantité est importante sur la surface analysée par MEB, ce qui explique les résultats obtenus de l'analyse gravimétrique par QCM. On observe également que quelques cristaux de calcite ont été piégés à l'intérieur de revêtement. Ceci prouve que la présence des aspérités à la surface du revêtement a favorisé la croissance cristalline. Ainsi, ces aspérités agissent comme des sites d'adsorption des

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

germes de  $\text{CaCO}_3$ . L'analyse DRX (Figure IV.7.c) révèle également la présence de la vaterite et de la calcite. En effet, la calcite est déterminée grâce au pic à  $29^\circ$ . La vaterite, quant à elle, est mise en évidence par les pics à  $25^\circ$ ,  $27^\circ$ ,  $49^\circ$  et  $55^\circ$ . Ce résultat est cohérent avec l'analyse MEB.

Les fractions molaires de chaque variété cristalline ont été déterminées à partir de l'analyse DRX. Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.4.

**Tableau IV. 4 : Fractions molaires de chaque forme cristalline de  $\text{CaCO}_3$  obtenue après le test d'entartrage par QCM sur le revêtement (sol2)**

Sol2	% Vaterite	% Calcite
Fraction molaire (%)	85	15

On remarque d'après le Tableau IV.4 que la vaterite est la forme majoritairement déposée. Il est à noter également que le pourcentage de la calcite a augmenté par rapport au sol1 (8%). Cette augmentation prouve que l'augmentation de la rugosité du film a favorisé le développement du réseau cristallin et l'apparition de la calcite.

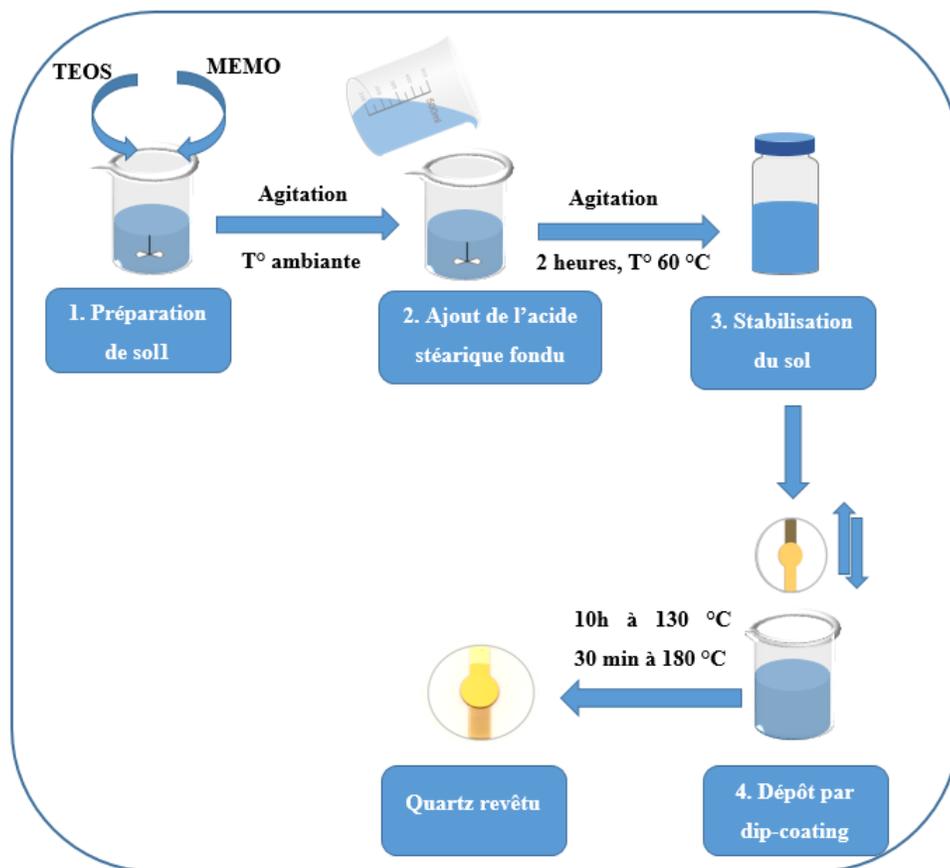
D'après les résultats de l'analyse gravimétrique par QCM et morphologique par MEB et DRX, nous pouvons conclure que ce traitement par imprégnation n'a pas été efficace pour améliorer les propriétés antitartres du revêtement hybride **sol1**. Il a engendré une modification morphologique du film qui s'est traduite par l'augmentation de sa rugosité et ainsi a favorisé le dépôt de  $\text{CaCO}_3$ . De ce fait, nous avons développé une autre stratégie pour ajouter l'acide stéarique. Cette méthode s'inspire des protocoles existants<sup>18,19</sup>, qui consiste à insérer l'acide gras dès la première étape de préparation du sol.

### IV.2.2 Méthode 2 : Insertion de l'acide stéarique dans le film hybride

#### IV.2.2.1 Protocole d'élaboration du sol3

Cette méthode consiste à intégrer l'acide stéarique dès l'élaboration du **sol1**. Le nouveau film hybride ainsi obtenu est noté **sol3**. La Figure IV.8 illustre schématiquement les étapes de son élaboration.

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES



**Figure IV. 8 : Schéma récapitulatif des différentes étapes d'élaboration du revêtement (sol3).**

La première étape consiste à préparer le **sol1** (TEOS/MEMO). Puis, une quantité d'acide stéarique (équivalente à 2,5 % du volume du sol1) a été fondue à 70 °C et ensuite ajoutée à la solution de TEOS/MEMO déjà portée à 60 °C. Le mélange est ensuite agité à une vitesse de  $350 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$  durant 2 heures à 60 °C. L'étape suivante consiste à stabiliser le sol durant 24 heures. Le dépôt du revêtement a été réalisé par dip-coating dont les conditions sont regroupées dans le Tableau IV.5 :

**Tableau IV. 5 : Conditions de dépôt du sol3 sur le substrat par dip-coating**

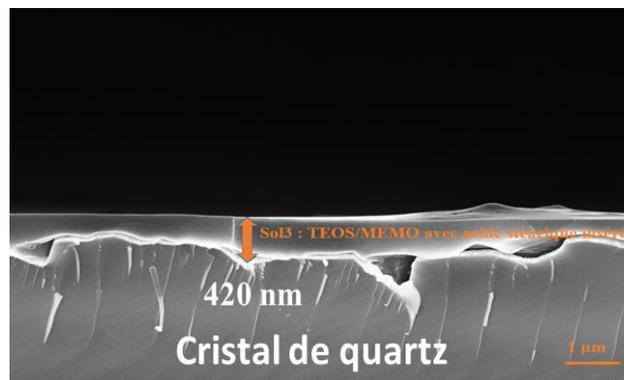
Sol	Substrat	Vitesse d'immersion ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Vitesse de retrait ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Conditions expérimentales
sol3	Couche d'or de l'électrode	5	5	Température ambiante HR = 30%

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

Les vitesses d'immersion et de retrait ont été optimisées afin d'obtenir une couche homogène et transparente. En effet, les vitesses utilisées pour le dépôt du **sol1** ( $8 \text{ mm.s}^{-1}$ ) donnent un film non homogène ce qui est probablement lié à l'augmentation de la viscosité de la solution suite à l'ajout de l'acide gras. La réduction des vitesses d'immersion et de retrait à  $5 \text{ mm.s}^{-1}$  semble efficace car le film obtenu est plus homogène et couvrant.

Après le dépôt, l'étape finale consiste à stabiliser le **sol3** durant 10 heures à une température égale à  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  puis 30 min à  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La Figure IV.9 présente une section transversale du revêtement **sol3**, observée par MEB.

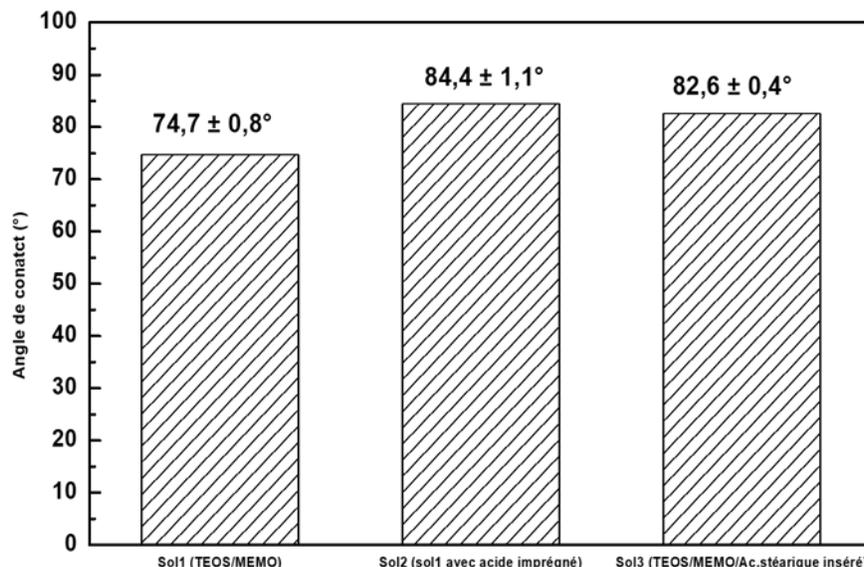


**Figure IV. 9 : Micrographie MEB de la section transversale du revêtement issu du sol3 déposé sur l'électrode d'or d'une QCM.**

On observe que le **sol3** est dense et couvrant. L'épaisseur moyenne déterminée est de l'ordre de  $420,4 \pm 33,4 \text{ nm}$ . Cette épaisseur est inférieure à celle obtenue avec le **sol1**, ceci est dû à la diminution de la vitesse de retrait du sol lors de l'étape de dépôt par dip-coating<sup>20</sup>.

### IV.2.2.2 Évaluation de l'hydrophobicité du sol3

Pour déterminer l'hydrophobicité du film **sol3**, des mesures d'angle de contact ont été effectuées à température ambiante. Les résultats sont présentés dans la Figure IV.10 avec ceux correspondants au **sol1** et **sol2** :

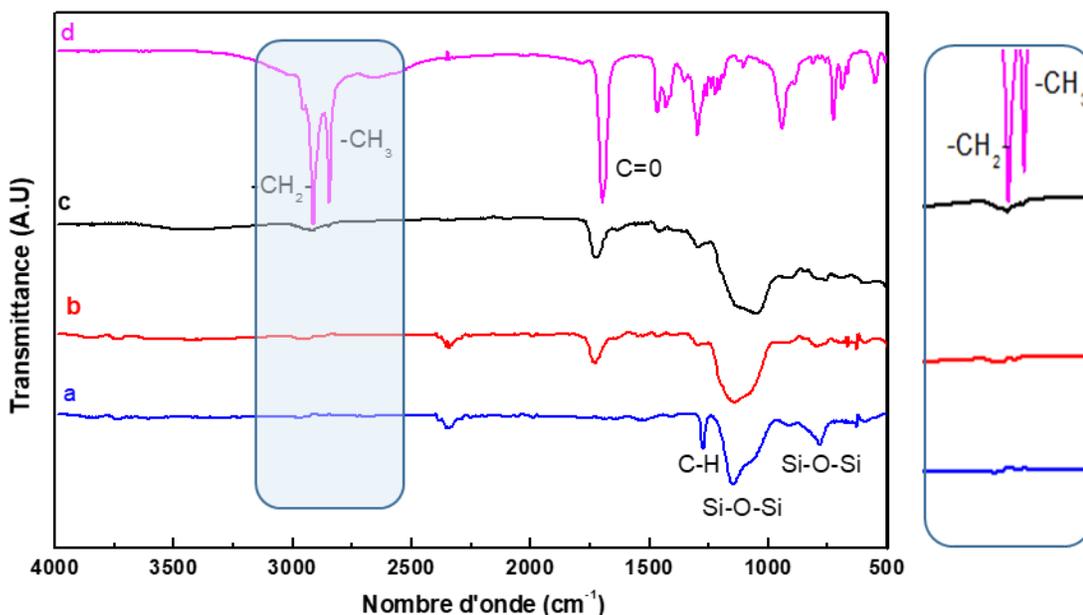


**Figure IV. 10 : Comparaison des valeurs moyennes d'angle de contact entre des revêtements issus du sol1 (TEOS/MEMO), du sol2 (TEOS/MEMO avec acide stéarique imprégné) et du sol3 (TEOS/MEMO avec acide stéarique inséré).**

D'après la Figure IV.10, l'angle de contact du **sol3** est de  $82,6 \pm 0,4^\circ$ . Il est supérieur au **sol1** et égal au **sol2**. Ce résultat montre que la présence de l'acide stéarique a augmenté l'hydrophobicité des films.

#### **IV.2.2.3 Caractérisation structurale du sol3 par FTIR-ATR**

Une analyse par FTIR-ATR a été réalisée afin de vérifier l'existence de groupements caractéristiques de l'acide stéarique dans la structure finale du film. La Figure IV.11 représente une comparaison entre les spectres de **sol1** (TEOS/MEMO), **sol2** (**sol1** avec l'acide stéarique imprégné), **sol3** (TEOS/MEMO avec l'acide stéarique inséré) ainsi que l'acide stéarique seul. La surface active de l'électrode d'or non revêtue a été utilisée comme référence.



**Figure IV. 11 : Spectres FTIR-ATR des revêtements issus du sol1 TEOS/MEMO (a), du sol2 TEOS/MEMO avec l'acide stéarique imprégné (b), du sol3 TEOS/MEMO avec l'acide stéarique inséré (c) et l'acide stéarique seul (d).**

Les spectres FTIR des revêtements (Figure IV.11 spectres a, b et c) présentent les fonctions d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison Si-O-Si, correspondant au réseau siloxane, grâce à la présence des bandes vers  $1250\text{ cm}^{-1}$  et  $750\text{ cm}^{-1}$ . Une bande vers  $2700\text{ cm}^{-1}$ , relative à la liaison C=O de la fonction carbonyle de l'acide carboxylique, est observée dans le cas des sol2 et sol3 (Figure IV.11 spectres b, c et d), ce qui indique la présence de l'acide gras dans le revêtement hybride **sol3**.

Les pics caractéristiques de chaque spectre sont regroupés dans le Tableau IV.6 :

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

**Tableau IV. 6 : Pics caractéristiques des spectres FTIR-ATR avec les références bibliographiques correspondantes**

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )					
a	b	c	d	Liaison et type de vibration	Références
sol1	sol2	sol3	Ac. Stéarique		
<b>783</b>	795	763	--	Si-O-Si élongation symétrique	10, 11
<b>1050- 1156</b>	1080- 1157	1040- 1140	--	Si-O-Si élongation asymétrique	10, 11
<b>1270</b>	1310	1310	1290	C-H déformation symétrique	11, 14, 15
<b>1470</b>	1490	1490	1430-1465	C-H déformation asymétrique	14, 15
<b>1720</b>	1720	1720	1700	C=O élongation	14, 15
<b>2870- 2970</b>	2890- 2970	2850- 2920	2850-2920	CH <sub>x</sub> élongation	14, 15

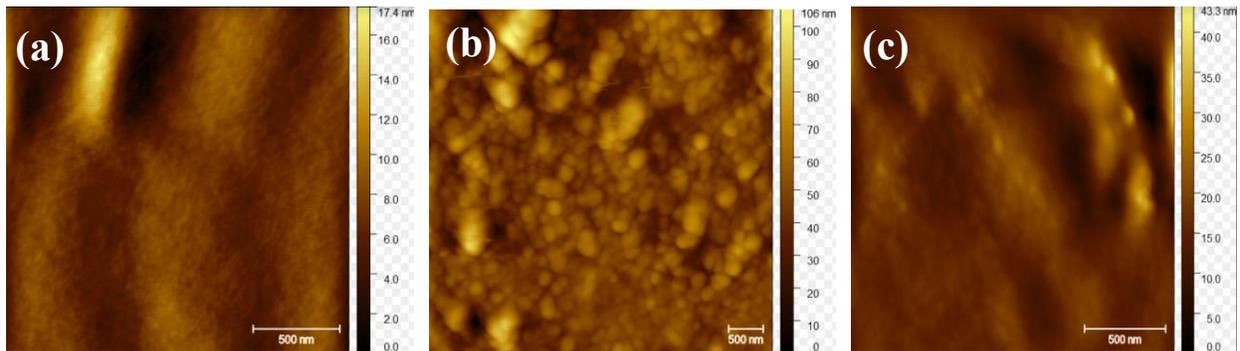
On remarque également la présence des bandes de vibration de la liaison C-H des groupements –CH<sub>2</sub> et –CH<sub>3</sub>, situées entre 2850 cm<sup>-1</sup> et 2970 cm<sup>-1</sup>. Elles ont été détectées dans tous les spectres, mais leur intensité varie selon la quantité d'acide gras. On remarque que ces bandes sont plus intenses dans le cas de l'insertion de l'acide stéarique dans le sol, leur intensité est deux fois plus élevée que celle obtenue avec le **sol1** (Figure IV.11, spectre a et c). Ces groupements sont connus pour leur caractère hydrophobe, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de l'angle de contact du **sol3**. Ce résultat montre que ce protocole permet de piéger l'acide stéarique au sein du film hybride.

Une évaluation de la rugosité a été réalisée afin de confirmer l'origine de l'augmentation du caractère hydrophobe du **sol3**.

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

### IV.2.2.4 Évaluation de la rugosité du sol3 par AFM

La surface des différents revêtements est évaluée par AFM afin de déterminer l'aspérité du revêtement après insertion de l'acide stéarique. La Figure IV.12 montre une comparaison des résultats de l'analyse AFM des **sol1**, **sol2** et le **sol3**.



**Figure IV. 12 : Analyse AFM des revêtements issus du sol1 (a), du sol2 (b) et du sol3 (c).**

D'après l'analyse par AFM, on observe que le film **sol3** (Figure IV.12.c) paraît plus lisse que le **sol2** (Figure IV.12.b). Cet effet est confirmé par la mesure de la rugosité moyenne donnée par la hauteur quadratique moyenne qui est égale à 4,1 nm pour le **sol3** contre 11,6 nm pour le **sol2**, ce qui montre que le **sol3** est moins rugueux que le **sol2**. La différence de rugosité entre le **sol1** et le **sol3** n'est pas significative. Ainsi, on peut conclure que l'hydrophobicité est principalement due à la modification chimique du **sol1** suite à l'insertion de l'acide stéarique pour obtenir le **sol3**.

### IV.2.2.5 Evaluation des propriétés antitartres par QCM du sol3

#### IV.2.2.5.1 Vérification du régime gravimétrique

Avant le test d'entartrage par QCM, la rigidité du film a été évaluée par des mesures électro-acoustiques afin de vérifier l'applicabilité de l'équation de Sauerbrey pour estimer les propriétés antitartres du revêtement par QCM. Les variations de fréquences  $f$  et de  $\Gamma$ , sans et avec le film **sol3** en solution et dans l'air sont regroupées dans le Tableau IV.7 :

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

Tableau IV. 7: Comparaison de  $\Delta f$  et  $\Delta \Gamma$  dans l'eau et dans l'air

Revêtement hybride sol3 : TEOS/MEMO et acide inséré	$ \Delta f $ (Hz)	$ \Delta \Gamma $ (Hz)
Solution	7680	121
Air	8500	12

On observe clairement d'après le Tableau IV.7 que les valeurs de  $\Delta f$  sont supérieures à celles de  $\Delta \Gamma$  en valeurs absolues, le revêtement est alors rigide et homogène. L'équation de Sauerbrey peut donc être appliquée pour déterminer les propriétés antitartres des films.

### IV.2.2.5.2 Evaluation des propriétés antitartres du sol3 par QCM

La quantité de tartre déposée sur le film a été évaluée par QCM à partir des mesures de la variation de la fréquence de résonateur à quartz. La solution d'essai est une eau synthétique à 25 °f dont le coefficient de sursaturation est égal à 11. La température a été fixée à 30 °C tout au long du test d'entartrage. Les courbes gravimétriques de l'évolution de la variation de la masse de  $\text{CaCO}_3$  ( $\Delta m$ ) en fonction du temps sont regroupées dans la Figure IV.13 : (les courbes gravimétriques présentent la moyenne d'au moins deux essais pour chaque type de revêtement)

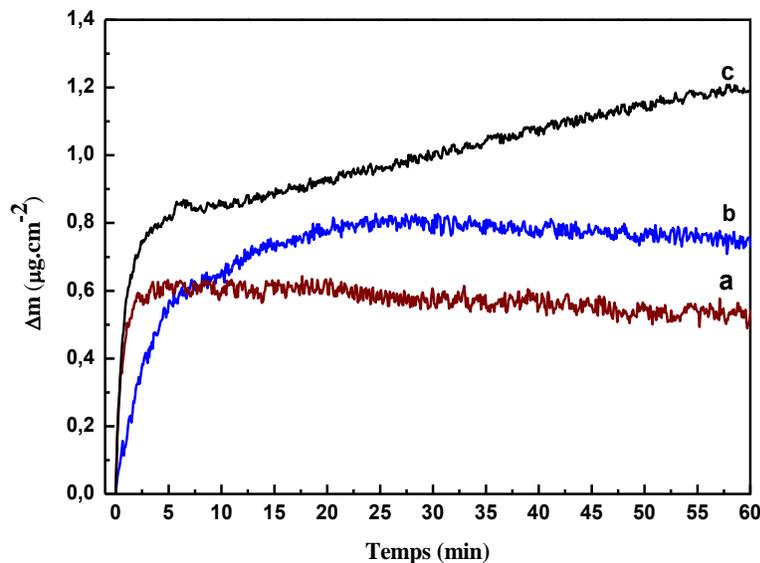


Figure IV. 13 : Courbes gravimétriques de l'évolution de la variation de la masse déposée  $\Delta m$  en fonction du temps sur la surface de l'électrode revêtue avec les revêtements issus du sol3 (a), du sol1 (b) et du sol2 (c).

## **Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES**

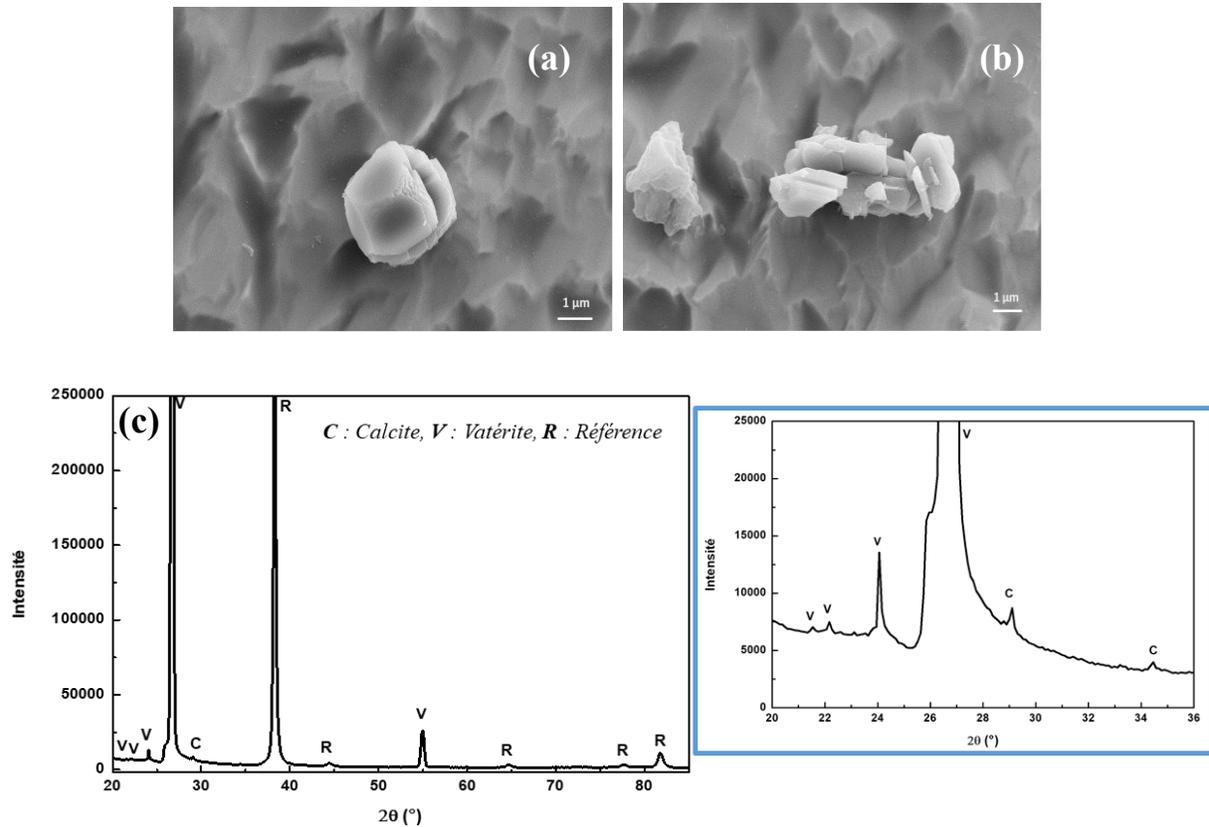
---

On observe que la masse de  $\text{CaCO}_3$  déposée sur le **sol3** (courbe a Figure IV.13) est inférieure à celle déposée sur le **sol1** et le **sol2** (courbe b et c Figure IV.13). Elle est égale à  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  au bout d'une heure. Ce résultat prouve que le **sol3**, revêtement plus hydrophobe que le **sol1** et moins rugueux que le **sol2**, est le plus efficace contre l'entartrage. L'insertion de l'acide stéarique est donc une bonne alternative pour augmenter les propriétés antitartres du film. Par conséquent, l'augmentation de l'hydrophobicité de la surface réduit le dépôt de  $\text{CaCO}_3$  à la surface. Cet effet antitartre est certainement dû à la diminution de l'énergie de surface de substrat, traduite par l'augmentation de son hydrophobicité. Ceci limite les interactions avec les germes de  $\text{CaCO}_3$  et diminue leur probabilité d'être en contact avec la surface. Azimi *et al.*<sup>6</sup> ont étudié l'effet de l'énergie de surface sur la formation de tartre de  $\text{CaSO}_4$ . Ils ont montré que la formation de tartre sur une surface hydrophobe de verre revêtu, diminue de 90 % par rapport à la surface du verre non revêtu en raison de la diminution de son énergie de surface. L'hydrophobicité est donc un paramètre clé pour contrôler le processus d'entartrage. Ensuite, l'effet de l'hydrophobicité sur les morphologies des cristaux de tartre a été étudié par MEB et DRX.

### **IV.2.2.5.3 Caractérisation des cristaux de tartre par MEB et DRX formés sur le sol3**

Les analyses MEB et DRX ont permis de déterminer les différentes structures cristallines de  $\text{CaCO}_3$  formées après la QCM sur le **sol3**. Les Figures IV. 14 a-c présentent les différents résultats obtenus.

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES



**Figure IV. 14 : Micrographies MEB des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  formés sur la surface de revêtement hybride sol3 (TEOS/MEMO avec acide stéarique inséré) déposée sur une électrode d'or de la QCM (a, b) et le diagramme DRX correspondant (c).**

L'analyse MEB montre la présence de la calcite déformée dont les faces du réseau rhomboédrique ne sont pas bien définies (Figure IV.14.a) ainsi que des cristaux déformés dont la morphologie n'est pas bien déterminée (Figure IV.14.b). L'analyse MEB a permis la caractérisation locale des cristaux du tartre et une analyse complémentaire par DRX (Figure IV.14.c) a été faite afin d'étudier toute la surface. En effet, la présence de calcite est révélée par les pics à  $29^\circ$  et  $35^\circ$ . La vaterite est déterminée par les pics à  $24^\circ$ ,  $27^\circ$  et à  $55^\circ$ . Les fractions molaires de chaque forme évaluée à partir de l'analyse DRX sont regroupées dans le Tableau IV.8.

**Tableau IV. 8 : Fractions molaires de chaque forme cristalline de  $\text{CaCO}_3$  obtenue après le test d'entartrage par QCM sur le revêtement issu du sol3**

sol3	% Vaterite	% Calcite
<b>Fraction molaire (%)</b>	91	9

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

---

D'après le Tableau IV.8, on constate que la vaterite est la forme majoritairement déposée sur le sol3. En revanche, le pourcentage de calcite a subi une diminution par rapport au sol2 qui était de 15% (Tableau IV.4).

L'analyse morphologique par SEM montre que le sol3 a un effet sur la morphologie des cristaux de tartre. En effet, la présence des cristaux déformés prouve que l'augmentation de l'hydrophobicité a un impact sur l'orientation des faces cristallines lors du développement du réseau cristallin à partir des germes de  $\text{CaCO}_3$  déjà formés par PCR. Ce résultat confirme que la chimie de surface a un effet sur les variétés cristallines formées<sup>21</sup>.

### IV.2.3 Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de l'effet de l'hydrophobicité sur les performances antitartres suite à l'ajout de l'acide stéarique dans le sol1. L'ajout a été réalisé *via* deux méthodes différentes : l'imprégnation et l'insertion. Le premier traitement par imprégnation a induit la dissolution partielle du revêtement en augmentant sa rugosité, ce qui *in fine* a favorisé le dépôt de tartre. Le deuxième traitement par insertion de l'acide stéarique dans le film a été plus efficace contre l'entartrage. En effet, l'hydrophobicité du film a augmenté sans modifier les propriétés morphologiques du film. Le revêtement ainsi obtenu semble plus efficace, comme montré par QCM. Cependant, la formation de  $\text{CaCO}_3$  à la surface n'est pas complètement inhibée, d'où la nécessité de développer une nouvelle stratégie. À la différence des précédentes, la stratégie que nous souhaitons développer se base sur l'utilisation d'un organosilane qui présente l'avantage de pouvoir se lier de manière covalente avec le dépôt de silice afin de ralentir l'entartrage.

**Deuxième stratégie**

*Utilisation d'un précurseur plus hydrophobe*

### IV.3 Choix du précurseur

La nouvelle stratégie pour augmenter l'hydrophobicité des films consiste à utiliser un autre organosilane, plus hydrophobe : l'éthyltriméthoxysilane (ETEOS). L'ETEOS a été choisi en raison de son groupement éthyle, hydrophobe et non hydrolysable. La structure chimique d'ETEOS est présentée dans la Figure IV.15 :

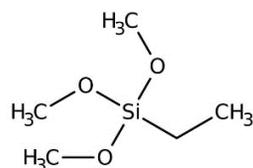


Figure IV. 15 : Structure chimique d'ETEOS.

### IV.4 Protocole d'élaboration et mécanisme réactionnel du sol4

#### IV.4.1 Protocole d'élaboration du sol4

La Figure IV.16 représente schématiquement les différentes étapes d'élaboration du nouveau revêtement à base de TEOS et d'ETEOS, le film ainsi obtenu a été nommé **sol4**.

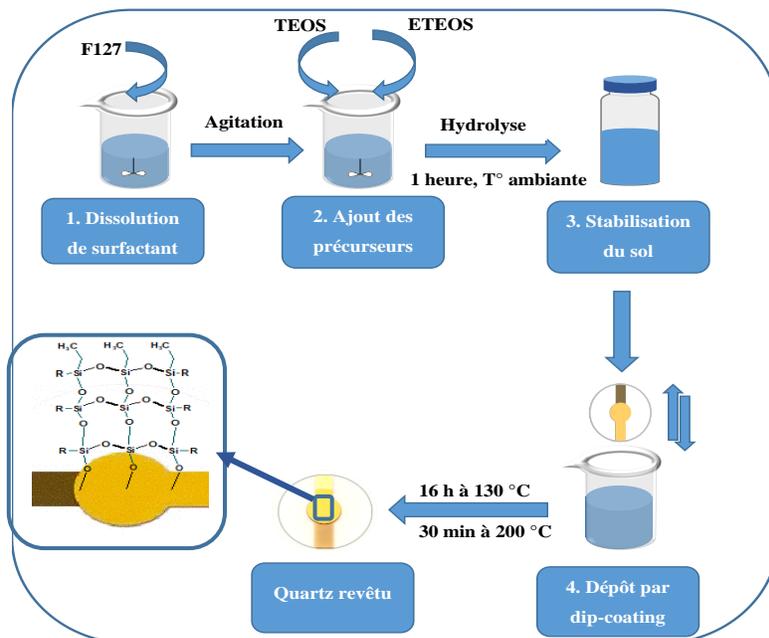


Figure IV. 16 : Etapes d'élaboration du sol4 à partir de TEOS et d'ETEOS.

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

La première étape de préparation consiste à dissoudre le surfactant (F127) dans un mélange d'eau, d'éthanol et d'acide chlorhydrique à température ambiante sous agitation à 400 tr/min. Le surfactant est utilisé en quantité minimale afin d'ajuster la tension de surface de la solution pour un meilleur dépôt. Puis dans un deuxième temps, les deux organosilanes ont été rajoutés sous agitation, en quantité équimolaire. Les deux solutions ont été agitées pendant 1 heure à température ambiante.

La composition molaire du mélange est présentée dans le Tableau IV.9 :

**Tableau IV. 9 : Composition molaire des réactifs utilisés pour l'élaboration du sol4**

Réactif	TEOS	ETEOS	F127	EtOH	HCl	H <sub>2</sub> O
<b>Rôle</b>	Précurseurs		Tensioactif	Solvant	Catalyseur	Solvant
<b>Composition molaire (mol)</b>	0,5	0,5	0,005	40	0,09	5

Après une stabilisation de 24 heures pour faciliter les réactions d'hydrolyses et de condensation, le sol a été déposé par dip-coating dont les conditions de dépôt sont regroupées dans le Tableau IV.10 :

**Tableau IV. 10 : Conditions de dépôt du sol4 sur le substrat par dip-coating**

Sol	Substrat	Vitesse d'immersion (mm.s <sup>-1</sup> )	Vitesse de retrait (mm.s <sup>-1</sup> )	Conditions expérimentales
<b>sol4</b> <b>TEOS/ETEOS</b>	La surface active de l'électrode de quartz	8	8	Température ambiante HR = 30%

Les vitesses d'immersion et de retrait choisies ont permis d'obtenir des films transparents et homogènes, couvrant parfaitement la surface active de l'électrode de travail.

Les films obtenus ont été stabilisés à 130 °C durant 16 heures puis 30 min à 200 °C afin d'éliminer le solvant.

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

### IV.4.2 Mécanisme réactionnel et structure finale du film hybride

La première étape du mécanisme réactionnel correspond à l'attaque nucléophile de l'eau sur les groupements hydrolysables de deux précurseurs, les deux réactions d'hydrolyse sont illustrées dans la Figure IV.17 :

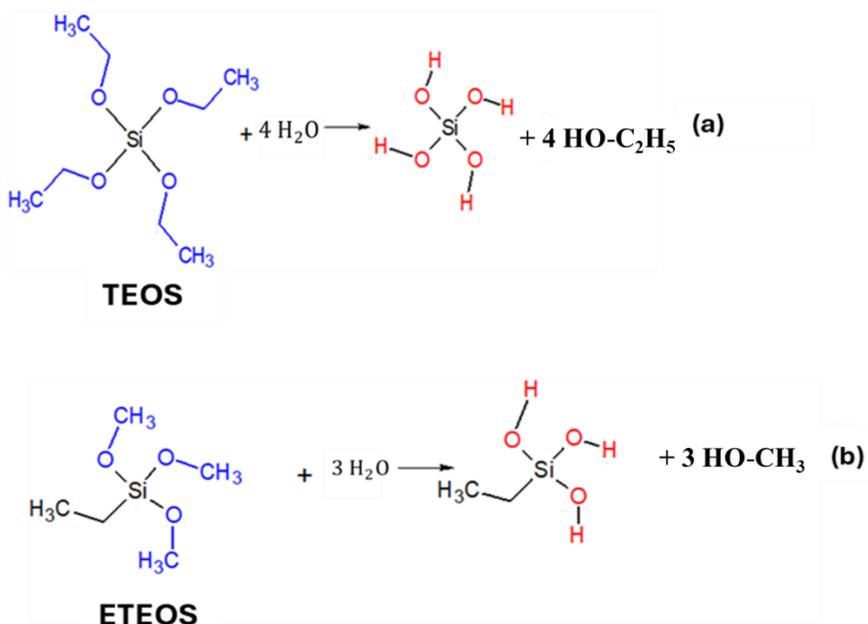
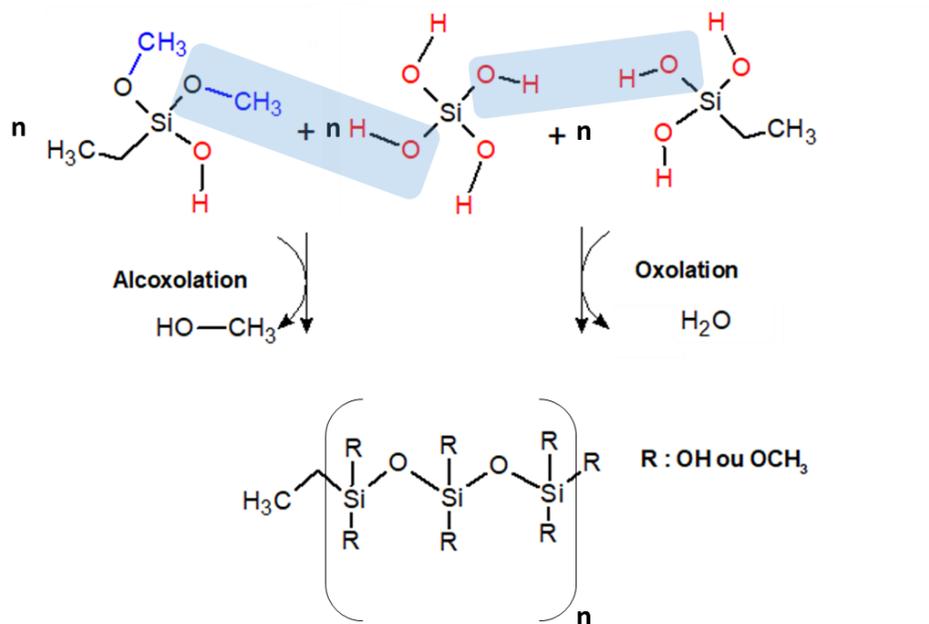


Figure IV. 17 : Réactions d'hydrolyse du TEOS (a) et de l'ETEOS (b).

La deuxième étape correspond à la condensation qui permet la formation des ponts Si-O-Si par deux mécanismes qui ont été détaillés dans le chapitre I. Les deux mécanismes de condensation : l'alcoxolation et l'oxolation qui se produisent simultanément sont présentés dans la Figure IV.18 :

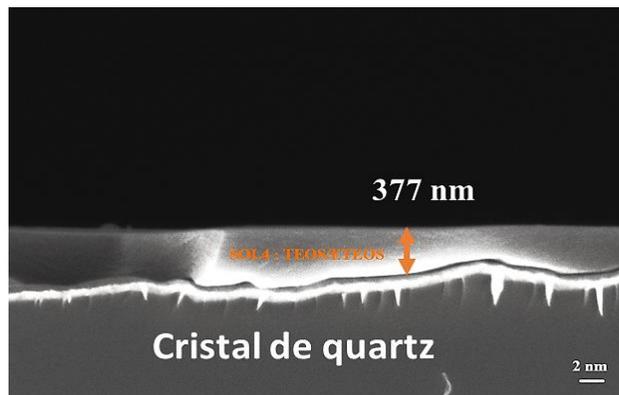
**Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES**



**Figure IV. 18 : Réactions de condensation du sol4.**

Le **sol4** obtenu a été déposé par dip-coating sur la surface active de l'électrode d'or du résonateur à quartz. Lors du séchage après le dépôt, des liaisons de type Au-O-Si sont formées<sup>22,23</sup>, assurant ainsi une bonne adhérence de revêtement sur la surface de l'or.

Le revêtement obtenu a été caractérisé par MEB. Le cristal de quartz a été coupé transversalement afin de mieux visualiser la couche de sol déposé et de déterminer son épaisseur. Le résultat de l'analyse MEB du revêtement est présenté dans la Figure IV.19 :



**Figure IV. 19 : Micrographie MEB d'une section transversale du revêtement issu du sol4 déposée sur la surface active de l'électrode de résonateur à quartz.**

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

Le film déposé présente une couche homogène qui couvre la surface active de l'électrode. L'épaisseur moyenne révélée par MEB est de l'ordre de  $377,1 \text{ nm} \pm 34,2 \text{ nm}$ . Il s'agit d'une épaisseur inférieure à celle obtenue avec le sol1 ( $550,7 \text{ nm} \pm 50,8 \text{ nm}$ ), ceci est dû à la diminution de la viscosité du sol suite à la présence d'ETEOS.

Le film ainsi obtenu a subi une série de caractérisations afin de déterminer son hydrophobicité et de mieux comprendre son origine.

### IV.5 Caractérisations du revêtement hybride sol4

#### IV.5.1 Evaluation de l'hydrophobicité du sol4

La Figure IV.20 présente une comparaison des valeurs moyennes d'angle de contact entre le sol1 (TEOS/MEMO) et le sol4 (TEOS/ETEOS).

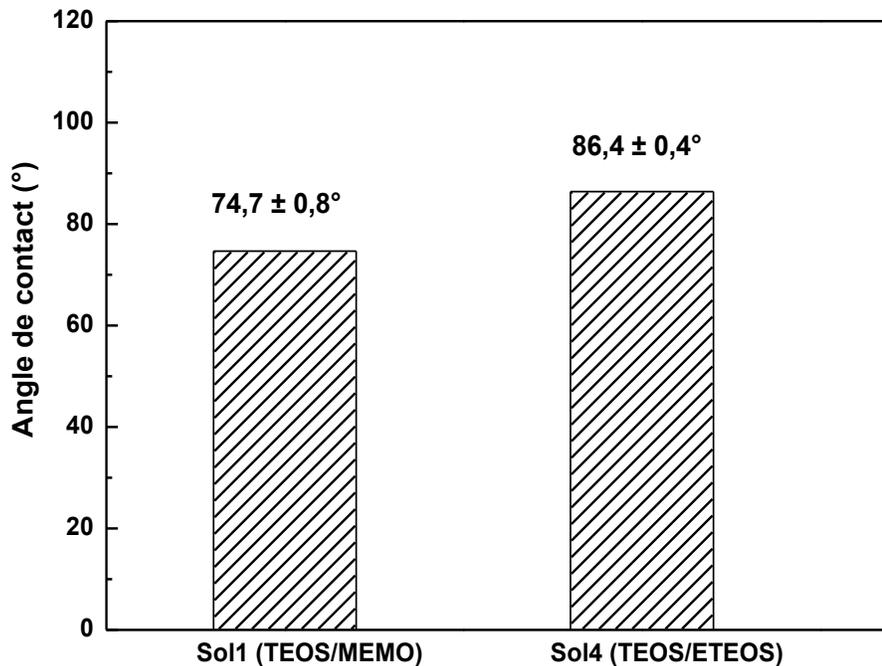


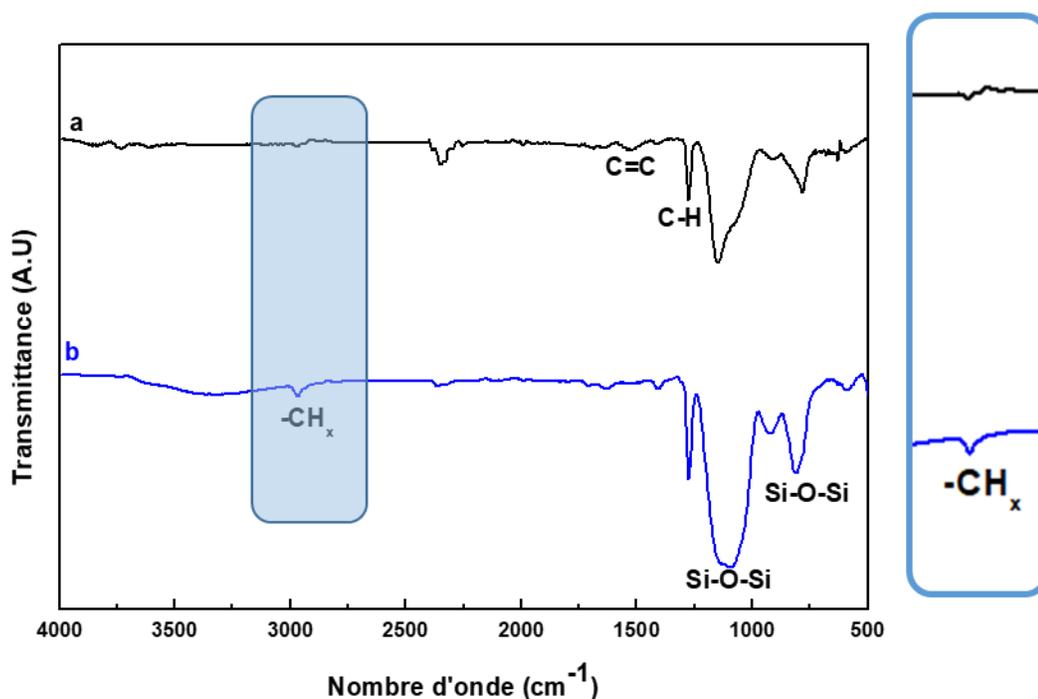
Figure IV. 20 : Angles de contact moyens obtenus avec les revêtements issus des sol1 et sol4.

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

D'après la Figure IV.20, on observe que l'angle de contact du revêtement **sol4** ( $86^\circ$ ) est plus élevé que celui mesuré pour le **sol1** de  $74^\circ$ . Par conséquent, le **sol4** est le film le plus hydrophobe du fait de la présence d'ETEOS. Une caractérisation chimique/structurale a été réalisée par FTIR-ATR afin d'étudier l'origine du caractère hydrophobe du **sol4**.

### IV.5.2 Caractérisation structurale par FTIR-ATR du **sol4**

Le revêtement a été analysé par FTIR-ATR. La surface active de l'électrode d'or non revêtue a été analysée comme référence. Le spectre obtenu est représenté dans la Figure IV.21 en comparaison avec celui du **sol1** :



**Figure IV. 21 : Spectres FTIR-ATR des revêtements issus du sol2 TEOS/MEMO (a) et du sol4 TEOS/ETEOS (b).**

Le spectre FTIR-ATR du **sol4** (Figure IV.21, spectre b) montre la présence de bandes caractéristiques du réseau de siloxane. Les bandes de vibration liées aux liaisons Si-O-Si, symétrique et asymétrique ont été détectées respectivement à  $783\text{ cm}^{-1}$  et entre  $1050\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ <sup>10,11</sup>. Les bandes relatives à la vibration de la liaison C-H des groupements  $\text{-CH}_2\text{-}$  et  $\text{-CH}_3$  ont été détectées entre  $2870\text{ cm}^{-1}$  et  $2970\text{ cm}^{-1}$ <sup>14,15</sup> sur les spectres du **sol 2** et du **sol3**. On constate qu'elles sont plus intenses dans le cas du **sol4**. En effet, leur rapport d'intensité évalué par rapport au **sol1**

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

est d'environ 2,3. Ainsi, le caractère hydrophobe peut être lié aux groupements éthyliques de l'ETEOS.

### IV.5.3 Évaluation de la rugosité du sol4 par AFM

Le revêtement a été analysé par AFM afin de mieux caractériser sa surface et de déterminer sa rugosité, le résultat de la caractérisation est représenté dans la Figure IV.22 :

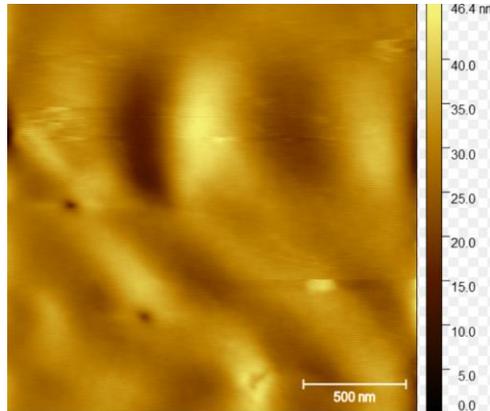


Figure IV. 22 : Analyse AFM du revêtement issu du sol4.

La rugosité moyenne donnée par la hauteur quadratique moyenne du **sol4** est égale à 4,8 nm sur une surface de  $4 \mu\text{m}^2$ . Il s'agit d'une valeur supérieure à celle obtenue avec le **sol1** (2,1 nm), indiquant une surface légèrement plus rugueuse pour le **sol4**. Néanmoins, cette valeur reste faible ce qui reflète une faible aspérité du **sol4**.

On peut conclure alors d'après cette série de caractérisation (AFM et FTIR-ATR) que l'hydrophobicité du film **sol4** est principalement liée aux groupements éthyliques hydrophobes de l'ETEOS.

## IV.6 Évaluation des propriétés antitartres du sol4 par QCM

### IV.6.1 Vérification du régime gravimétrique

La vérification du régime gravimétrique est basée sur la comparaison de la variation de la fréquence du résonateur à quartz  $\Delta f$  dans l'eau (avant et après le dépôt) à la variation  $\Gamma$  dans les mêmes conditions. Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.11 :

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

Tableau IV. 11 : Comparaison de  $\Delta f$  et  $\Delta\Gamma$  dans l'eau et dans l'air

Revêtement hybride	$ \Delta f $ (Hz)	$ \Delta\Gamma $ (Hz)
sol4 : TEOS/ETEOS		
Solution	7632	167
Air	8322	19

D'après les résultats du Tableau IV.10, on voit clairement que dans tous les cas  $\Delta f$  sont supérieures aux  $\Delta\Gamma$ , le **sol4** peut alors être considéré comme un matériau rigide. On peut donc appliquer l'équation de Sauerbrey pour la suite des mesures gravimétriques.

### IV.6.2 Evaluation de la quantité déposée de $\text{CaCO}_3$ sur le sol4 par QCM

La solution d'entartrage est une eau synthétique à 25 °f dont le coefficient de sursaturation est égal à 11. Ce niveau de sursaturation a été obtenu par PCR. Le test a été réalisé à une température égale à 30 °C. La variation de la masse déposée a été déterminée *via* les variations de la fréquence du résonateur à quartz revêtu avec le film **sol4**. La Figure IV.23 présente les courbes gravimétriques de l'évolution de la variation de la masse déposée sur la surface du **sol1** (TEOS/MEMO), **sol3** (TEOS/MEMO avec acide inséré) et **sol4** (TEOS/ETEOS).

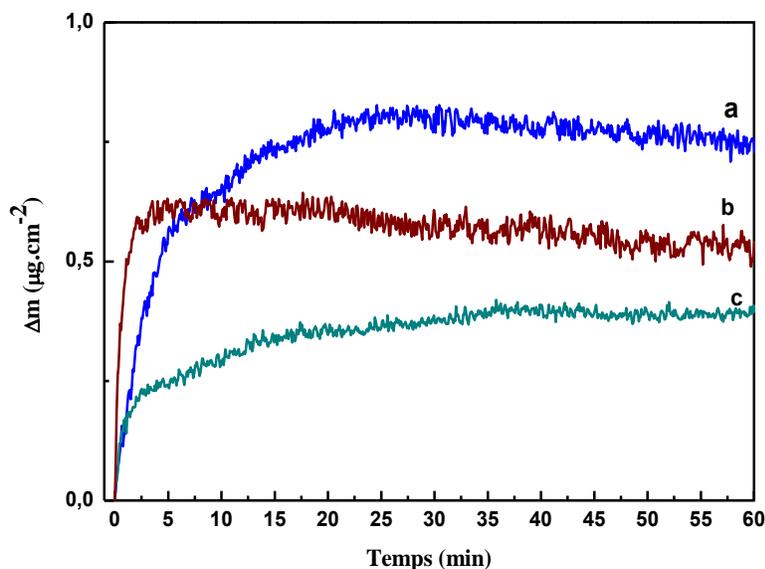


Figure IV. 23 : Courbes gravimétriques de la variation de la masse déposée en fonction du temps sur la surface active de l'électrode revêtue avec le sol1 (a), sol3 (b) et le sol4 (c).

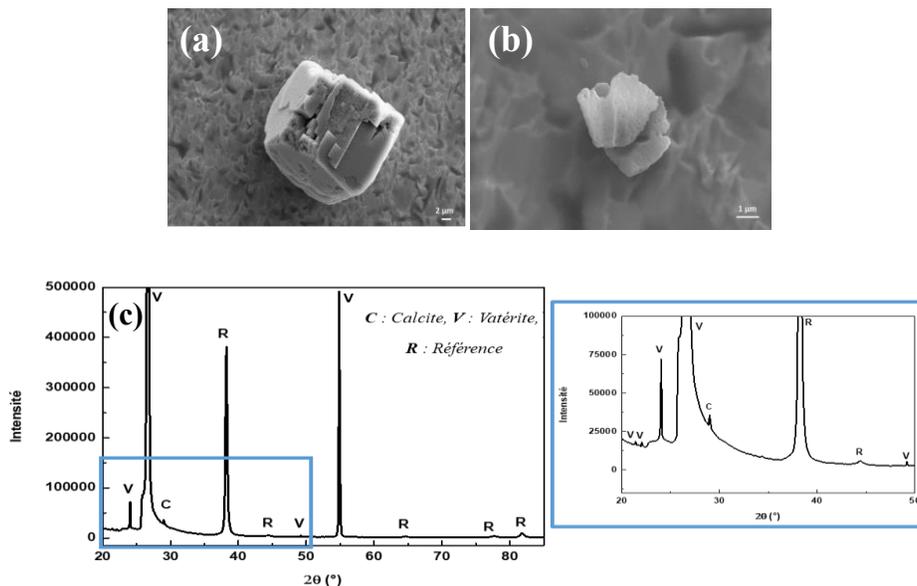
## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

On observe d'après les courbes gravimétriques que la variation de la masse la plus faible a été détectée sur le **sol4** (courbe c Figure IV.23), elle est de l'ordre de  $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  contre  $0,7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le **sol1** (courbe a Figure IV.23) et  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le **sol3** (courbe b Figure IV.23). Il s'agit du film le plus hydrophobe parmi les trois. Par conséquent, il est clair que l'augmentation de l'hydrophobicité permet de réduire le dépôt de tartre grâce à la diminution des interactions entre la solution contenant les germes de  $\text{CaCO}_3$  et la surface du revêtement. La quantité déposée est très faible ce qui prouve l'efficacité de ce type de revêtement contre l'entartrage. De plus, ce résultat montre que le remplacement du MEMO par l'ETEOS lors de l'élaboration du film a permis d'améliorer les propriétés antitartres du revêtement. Cependant, la formation de  $\text{CaCO}_3$  n'est pas totalement inhibée.

L'effet de ce revêtement sur la morphologie des cristaux formés a été évalué par MEB et DRX.

### IV.6.3 Caractérisation morphologique des cristaux formés sur le sol4 après la QCM par MEB et DRX

Après le test d'entartrage par QCM, une analyse morphologique des cristaux formés à la surface a été réalisée par MEB. Les Figure IV.24 a-b présentent les résultats obtenus ainsi que le diagramme DRX correspondant (Figure IV.24 c).



**Figure IV. 24 : Micrographies MEB des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  formés sur la surface de revêtement hybride issu du sol4 (TEOS/ETEOS) (a et b) et le diagramme DRX correspondant (c).**

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

On observe d'après les résultats de l'analyse MEB (Figure IV.24 a-b) que les cristaux de  $\text{CaCO}_3$  adsorbés à la surface sont déformés. Quelques cristaux de calcite ont été détectés, mais ils sont mal définis et leur croissance n'a pas été accomplie. Cet effet sur la structure cristalline a été déjà obtenu avec le **sol3** (avec l'acide stéarique inséré voir section IV.2.2.5.3) ce qui confirme l'impact de l'hydrophobicité sur l'orientation du réseau cristallin. L'analyse MEB a été complétée par une analyse DRX (Figure IV.24-c). Cette analyse met en évidence la présence de deux formes majoritaires : la vatérite et la calcite. Leurs fractions molaires évaluées à partir du diagramme DRX sont présentées dans le Tableau IV.12.

**Tableau IV. 12 : Fractions molaires de chaque forme cristalline de  $\text{CaCO}_3$  obtenue après le test d'entartrage par QCM sur le sol4.**

Sol4	Vatérite	Calcite
Fraction molaire (%)	89	11

D'après le Tableau IV.12, on constate que les fractions molaires de la vatérite et de la calcite sont presque identiques à celles obtenues avec le **sol3** (Tableau IV.8). En effet, les deux films présentent une rugosité comparable (4,8 nm pour le **sol4** et 4,1 nm pour le **sol3**) et un angle de contact légèrement plus élevé pour le **sol4**. Ces similarités au niveau des propriétés de surface expliquent les proportions identiques des formes cristallines détectées à la surface de chaque revêtement.

L'analyse morphologique a révélé l'effet de l'hydrophobicité sur la morphologie de formes cristallines déposées. L'augmentation de l'hydrophobicité a favorisé l'apparition des défauts au niveau des cristaux de  $\text{CaCO}_3$ . En effet, lors du test d'entartrage par QCM, des germes de  $\text{CaCO}_3$  préformés par PCR sont déposés sur la surface du revêtement, où ils s'accumulent et croissent. Cette croissance est influencée par les propriétés de surface. Ainsi, on peut conclure que l'augmentation de l'hydrophobicité a probablement provoqué la modification des paramètres de réseau et par conséquent la déformation des faces cristallines. Cet effet est déjà observé par Sousa *et al.*<sup>24</sup> qui ont mis en évidence l'effet de l'hydrophobicité de la surface sur la morphologie des cristaux de tartre. Ils ont prouvé que les surfaces hydrophobes modifient la structure cristalline et favorisent l'apparition de cristaux déformés.

## **IV.7 Conclusion**

Pour augmenter l'hydrophobicité d'un revêtement, nous avons utilisé durant la synthèse du film un organosilane hydrophobe, l'ETEOS, en raison de ses groupements éthyloxy. L'amélioration du caractère hydrophobe a été confirmée par des mesures d'angle de contact, démontrant qu'il s'agit du film le plus hydrophobe. L'efficacité antitartre du revêtement **sol4** (TEOS/ETEOS) a été évaluée par QCM, démontrant une meilleure performance contre le dépôt de  $\text{CaCO}_3$ . En effet, la quantité de tartre déposée a été réduite de moitié par rapport au revêtement de référence **sol1** (TEOS/MEMO).

Cette étude a permis de mettre en évidence l'effet de l'hydrophobicité sur les propriétés antitartres de ces revêtements hybrides.

L'augmentation de l'hydrophobicité limite le dépôt de  $\text{CaCO}_3$  *via* deux mécanismes illustrés dans le schéma récapitulatif de la Figure IV.25 :

- La réduction de l'interaction entre l'eau et la surface du revêtement, limitant le dépôt des cristaux. Cet effet a été mis en évidence par l'analyse QCM dont la quantité de tartre déposée a subi une diminution.
- La modification morphologique des cristaux déposés ce qui a affecté leur structure, les rendant moins adhérents à la surface et facilement éliminables par le flux de la solution. Cet effet a été mis en évidence grâce à l'analyse morphologique par MEB.

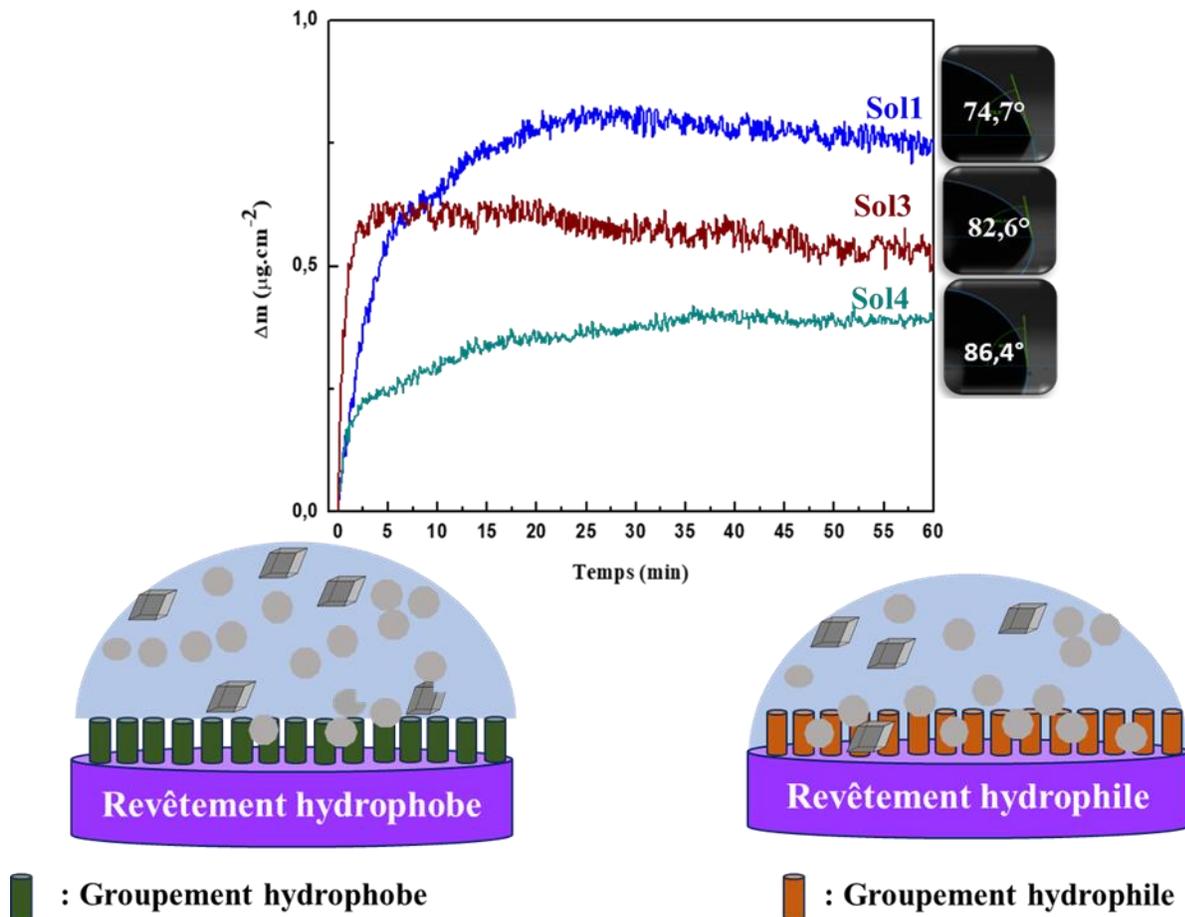


Figure IV. 25 : Mécanisme récapitulatif du chapitre IV présentant le mécanisme d'action antitartre d'un revêtement hydrophobe versus revêtement hydrophile.

L'efficacité antitartre des revêtements hybrides est améliorée suite à l'augmentation de leur hydrophobicité. Cependant, notre objectif est d'inhiber totalement l'entartrage, d'où la nécessité d'une approche alternative qui permet d'améliorer les performances antitartres.

Dans ce contexte, l'ajout d'un inhibiteur de tartre au sein du revêtement hybride semble aussi une bonne alternative. Le chapitre V sera dédié à l'étude de l'imprégnation des molécules d'un antitartre dans le film.

**Références bibliographiques**

1. Cheong, W. C., Gaskell, P. H. & Neville, A. Substrate effect on surface adhesion/crystallisation of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth* **363**, 7–21 (2013).
2. Jin, H.-Q., Athreya, H., Wang, S. & Nawaz, K. Experimental study of crystallization fouling by calcium carbonate: Effects of surface structure and material. *Desalination* **532**, 115754 (2022).
3. Liu, L., Xiao, Z., Liu, Y., Li, X., Yin, H., Volkov, A., He, T. Understanding the fouling/scaling resistance of superhydrophobic/omniphobic membranes in membrane distillation. *Desalination* **499**, 114864 (2021).
4. Zhao, Q., Liu, Y. & Wang, S. Surface modification of water treatment equipment for reducing CaSO<sub>4</sub> scale formation. *Desalination* **180**, 133–138 (2005).
5. Diao, Y., Myerson, A. S., Hatton, T. A. & Trout, B. L. Surface Design for Controlled Crystallization: The Role of Surface Chemistry and Nanoscale Pores in Heterogeneous Nucleation. *Langmuir* **27**, 5324–5334 (2011).
6. Azimi, G., Cui, Y., Sabanska, A. & Varanasi, K. K. Scale-resistant surfaces: Fundamental studies of the effect of surface energy on reducing scale formation. *Applied Surface Science* **313**, 591–599 (2014).
7. Sheng, Y.-J., Jiang, S. & Tsao, H.-K. Effects of geometrical characteristics of surface roughness on droplet wetting. *The Journal of Chemical Physics* **127**, 234704 (2007).
8. He, Y., Wan, M., Wang, Z., Zhang, X., Zhao, Y., Sun, L. Fabrication and characterization of degradable and durable fluoride-free super-hydrophobic cotton fabrics for oil/water separation. *Surface and Coatings Technology* **378**, 125079 (2019).
9. Purcar, V., Stamatina, I., Cinteza, O., Petcu, C., Raditoiu, V., Ghiurea, M., Miclaus, T., Andronie, A. Fabrication of hydrophobic and antireflective coatings based on hybrid silica films by sol–gel process. *Surface and Coatings Technology* **206**, 4449–4454 (2012).
10. De, G., Kundu, D., Karmakar, B. & Ganguli, D. FTIR studies of gel to glass conversion in TEOS-fumed silica-derived gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **155**, 253–258 (1993).

## Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES

---

11. Karmakar, B., De, G. & Ganguli, D. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS. *Journal of Non-Crystalline Solids* **272**, 119–126 (2000).
12. Soloukhin, V. A., Posthumus, W., Brokken-Zijp, J. C. M., Loos, J. & de With, G. Mechanical properties of silica–(meth)acrylate hybrid coatings on polycarbonate substrate. *Polymer* **43**, 6169–6181 (2002).
13. Yan, Y., Hoshino, Y., Duan, Z., Chaudhuri, S. R. & Sarkar, A. Design and Characterization of Interconnected, Microporous Hybrid Thin Films by a Sol–Gel Process. *Chem. Mater.* **9**, 2583–2587 (1997).
14. Phan, T. T. Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol–gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion. (Lille 1, 2015).
15. Zhang, X., Wu, Y., He, S. & Yang, D. Structural characterization of sol–gel composites using TEOS/MEMO as precursors. *Surface and Coatings Technology* **201**, 6051–6058 (2007).
16. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik* **155**, 206–222 (1959).
17. Keysar, S., Semiat, R., Hasson, D. & Yahalom, J. Effect of Surface Roughness on the Morphology of Calcite Crystallizing on Mild Steel. *Journal of Colloid and Interface Science* **162**, 311–319 (1994).
18. Awais, M., Jalil, M., Zulfiqar, U. & Husain, S. W. A facile approach towards fabrication of super hydrophobic surface from functionalized silica particles. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **146**, 012022 (2016).
19. Gao, L. & He, J. Surface hydrophobic co-modification of hollow silica nanoparticles toward large-area transparent superhydrophobic coatings. *Journal of Colloid and Interface Science* **396**, 152–159 (2013).
20. Faustini, M., Louis, B., Albouy, P. A., Kuemmel, M. & Grosso, D. Preparation of Sol–Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions. *J. Phys. Chem. C* **114**, 7637–7645 (2010).
21. Wucher, B., Yue, W., Kulak, A. N. & Meldrum, F. C. Designer Crystals: Single Crystals with Complex Morphologies. *Chem. Mater.* **19**, 1111–1119 (2007).

## **Chapitre IV : INFLUENCE DE L'HYDROPHOBICITÉ DES FILMS HYBRIDES SUR LEURS PROPRIÉTÉS ANTITARTRES**

---

22. Bonino, J.-P., Xuereb, E., Esteban, J. & Ansart, F. Les revêtements sol-gel pour l'anticorrosion. *Matériaux & Techniques* **99**, 41–50 (2011).
23. Zhu, D. & van Ooij, W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science* **45**, 2177–2197 (2003).
24. Sousa, M. F. B., Loureiro, H. C. & Bertran, C. A. Anti-scaling performance of slippery liquid-infused porous surface (SLIPS) produced onto electrochemically-textured 1020 carbon steel. *Surface and Coatings Technology* **382**, 125160 (2020).

## **Chapitre V**

# **EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

---

## Introduction

Les revêtements hybrides élaborés à base d'organosilanes ont démontré une efficacité antitartre prometteuse. Dans le chapitre IV, il a été démontré que l'augmentation de l'hydrophobicité du film améliore l'efficacité d'inhibition contre l'entartrage, mais sans supprimer totalement les dépôts de tartre à la surface. Dans ce contexte, la modification de la surface du revêtement par un inhibiteur de tartre semble nécessaire pour une inhibition totale de l'entartrage. L'inhibiteur choisi est l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMPA). Il appartient à la famille des phosphonates très utilisés en milieu industriel et domestique en tant qu'additifs dans les détergents, les anticorrosions et les antitartres<sup>1</sup>. Ils sont reconnus par leur efficacité contre la formation de tartre et cela même à des faibles concentrations. Ils sont sans danger pour l'homme<sup>2</sup> mais ils entraînent l'eutrophisation des milieux aquatiques lorsqu'ils sont directement rejetés dans l'eau<sup>1,3</sup>. Par conséquent, le piégeage de l'inhibiteur dans un revêtement présente une solution intéressante pour minimiser son impact environnemental.

Ce chapitre se divise en deux parties principales :

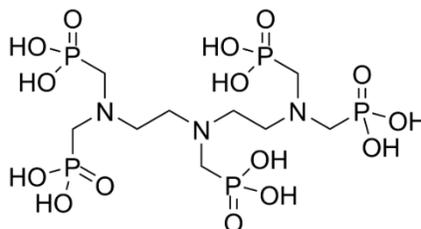
- ✓ La première partie vise à vérifier l'efficacité de l'inhibiteur libre (ajouté directement dans la solution d'essai) sur le processus d'entartrage, à la fois sur la précipitation homogène par précipitation contrôlée rapide (PCR) et sur la précipitation hétérogène sur une surface métallique ou une surface pré-entartrée par microbalance à cristal de quartz (QCM).
- ✓ La deuxième partie est consacrée à l'étude du revêtement hybride avec le DTPMPA imprégné. Le revêtement choisi est le film élaboré à partir de TEOS et de MEMO. Une caractérisation morphologique et structurale du film a été effectuée par MEB, AFM, FTIR-ATR et XPS. L'évaluation des propriétés antitartres a été réalisée par la microbalance à cristal de quartz (QCM).

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE**

---

### V.1 Choix de l'inhibiteur

L'inhibiteur choisi est le DTPMPA, dont la structure est illustrée dans la Figure V.1. Il s'agit d'un organophosphonate reconnu par sa solubilité élevée dans l'eau et sa stabilité chimique et thermique grâce à la liaison covalente carbone-phosphore C-P<sup>1,2</sup>.



**Figure V. 1 : Structure chimique du DTPMPA.**

En plus de sa stabilité chimique, le DTPMPA a été choisi pour ses groupements phosphonates capables d'interagir avec les groupements hydroxyles du réseau hybride pour former des liaisons de type Si-O-P<sup>4</sup>. Ces liaisons peuvent éventuellement faciliter son greffage à la surface du revêtement.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'efficacité du DTPMPA sur la précipitation de CaCO<sub>3</sub> dans une solution d'eau synthétique à 25 °f ([Ca<sup>2+</sup>] = 100 mg·L<sup>-1</sup>). Dans un premier temps, son effet sur la précipitation homogène a été étudié par la méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR). Ensuite, son action sur la précipitation hétérogène a été étudiée à l'aide de la microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM) et sur une surface pré-entartree (SQCM).

**Première partie**

*Effet du DTPMPA en solution sur le processus d'entartrage*

## V.2 Évaluation de l'efficacité du DTPMPA contre l'entartrage

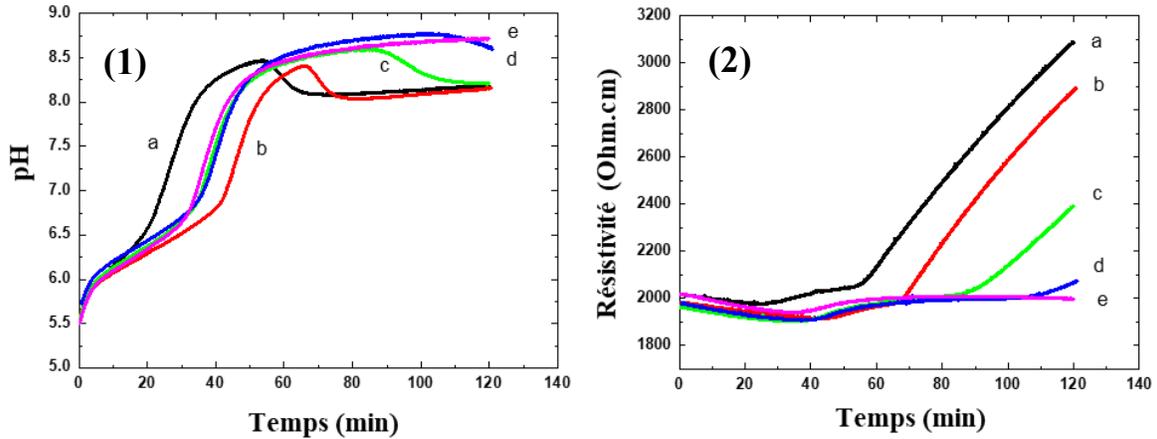
### V.2.1 Évaluation de l'effet du DTPMPA sur la précipitation homogène par PCR

#### V.2.1.1 Résultats de l'analyse PCR

La méthode PCR a été utilisée pour évaluer l'efficacité de l'inhibiteur, ajouté directement à la solution d'essai, sur l'entartrage en solution. Cette méthode, décrite dans le chapitre II (voir section II.3.1), repose sur le dégazage modéré du  $\text{CO}_2$  dissous dans de l'eau carbonique à 25 °f. Le pH initial est d'environ 5,6. Sous l'effet de l'agitation, le pH augmente progressivement, entraînant la transformation des ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) en carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), ce qui provoque la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ . Cette méthode permet le suivi de deux paramètres : le pH et la résistivité en fonction du temps. Les essais ont été menés avec différentes concentrations de DTPMPA, variant de  $0,001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le test réalisé avec une solution d'eau synthétique sans inhibiteur servira de référence.

La Figure V.2 illustre les différentes évolutions de la résistivité et du pH en fonction du temps pour les différentes concentrations de DTPMPA. Chaque courbe d'évolution du pH et de la résistivité présente deux domaines correspondant à la nucléation et à la précipitation homogène. Le premier domaine correspondant à l'augmentation du pH est corrélé à la formation des nuclei de  $\text{CaCO}_3$ , ce qui correspond à l'étape de nucléation. Le pH augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale, qui correspond au temps de précipitation ( $t_p$ ) puis, il se stabilise. Le deuxième domaine (à partir de  $t_p$ ) correspond à la précipitation homogène, marquée par une augmentation linéaire de la résistivité, suite à la consommation massive des espèces ioniques en solution. La vitesse de la précipitation homogène ( $V_p$ ) est déterminée à partir de la pente de cette partie linéaire (voir chapitre II, section II.3.1).

EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE



**Figure V. 2 : Evolution du pH (1) et la résistivité (2) en fonction du temps pour une solution d'eau synthétique à 25 °f sans DTPMPA (a) et avec différentes concentrations de DTPMPA : 0,001 mg·L<sup>-1</sup> (b); 0,01 mg·L<sup>-1</sup> (c); 0,1 mg·L<sup>-1</sup> (d) et 0,5 mg·L<sup>-1</sup> (e) à 30 °C.**

Les courbes de l'évolution du pH et de la résistivité en fonction du temps (voir Figure V.2 (1) et (2)) permettent de déterminer les différents paramètres liés au mécanisme d'entartrage, à savoir le temps de précipitation ( $t_p$ ) et la vitesse de précipitation ( $V_p$ ).

Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le Tableau V.1.

**Tableau V. 1 : Paramètres caractéristiques de l'entartrage sans DTPMPA et avec DTPMPA obtenus par PCR pour une solution d'eau synthétique à 25 °f ( $t_p$  : temps de précipitation ;  $V_p$  : vitesse de précipitation)**

$[DTPMPA]$ (mg·L <sup>-1</sup> )	$t_p$ (min)	$V_p$ (Ohm·cm·min <sup>-1</sup> )
0	57 ± 1	16,0 ± 0,5
0,001	67 ± 1	17,0 ± 0,5
0,01	86 ± 1	12,0 ± 0,5
0,1	104 ± 1	5,0 ± 0,5
0,5	∞	0

En l'absence d'inhibiteur, le temps de précipitation est d'environ 57 minutes. Il s'agit d'un temps caractéristique de la précipitation avec une eau synthétique à 25 °f dans les mêmes conditions expérimentales<sup>5,6</sup>. Les temps de précipitation obtenus avec le DTPMPA (voir Tableau V.1 ci-dessus) augmentent en fonction de sa concentration pour atteindre 104 minutes avec une

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

concentration égale à  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ce résultat montre que le DTPMPA ralentit la formation des germes, qui se forment plus tardivement.

En examinant les vitesses déterminées à partir des courbes de résistivité (Figure V.2 (2) et Tableau V.1), on observe clairement que la vitesse de précipitation décroît en fonction de la concentration de DTPMPA ajoutée. En effet la vitesse varie de  $16,0 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  sans DTPMPA à  $5,0 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  avec  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Cette observation confirme l'effet inhibiteur du DTPMPA sur la précipitation homogène du  $\text{CaCO}_3$ .

Avec une concentration de  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en DTPMPA, on note que la résistivité n'augmente pas au cours du temps (Figure V.2, (2), courbe e). Parallèlement, le pH augmente et se stabilise à une valeur maximale d'environ 8,7 (Figure V.2, (1), courbe e). Ces observations indiquent l'absence de précipitation de  $\text{CaCO}_3$ , ce qui prouve une inhibition totale de la formation de tartre. L'efficacité du DTPMPA est prouvée à très faible concentration. A titre de comparaison, l'acide polyaspartique (PASP), étudié précédemment au laboratoire LISE par PCR, inhibe totalement la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  à environ  $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

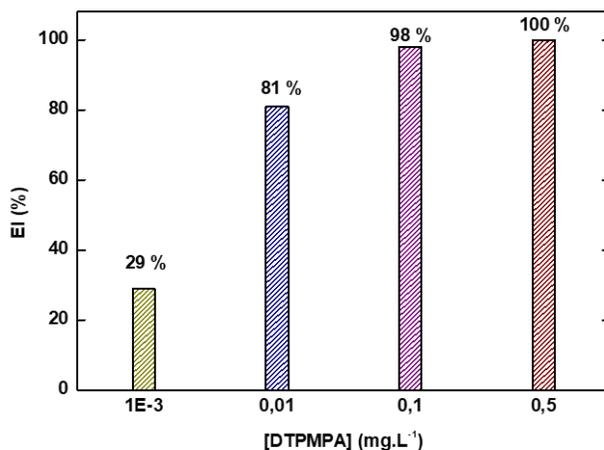
Les pourcentages de l'efficacité d'inhibition (EI) ont été déterminés à partir des courbes de la résistivité en fonction du temps. Ce pourcentage d'efficacité a été calculé selon l'équation suivante (Eq.V.1) :

$$EI (\%) = \left( \frac{\int_{t_p}^t (\rho_{NT} - \rho_0) - \int_{t_p}^t (\rho_T - \rho'_0)}{\int_{t_p}^t (\rho_{NT} - \rho_0)} \right) \times 100 \quad (\text{Eq.V.1})$$

où  $\rho_0$  est la résistivité initiale,  $\rho_{NT}$  est la résistivité de l'eau non traitée (sans inhibiteur) et  $\rho_T$  correspond à la résistivité de l'eau traitée avec le DTPMPA.

Les pourcentages d'inhibition en fonction de la concentration du DTPMPA sont présentés dans la Figure V.3 :

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE**



**Figure V. 3 : Evolution de l'efficacité de l'inhibition (EI) en fonction de la concentration du DTPMPA pour une solution d'eau synthétique à 25 °f et à 30 °C.**

Les pourcentages d'inhibition prouvent l'efficacité de l'inhibiteur à des faibles concentrations. En effet, il y a 29 % d'inhibition avec seulement  $0,001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  d'inhibiteur. Un pourcentage d'inhibition d'environ 98% a été obtenu avec seulement  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de DTPMPA. Ces résultats démontrent que cet inhibiteur est efficace à des très faibles concentrations, ce qui est cohérent avec la littérature<sup>8</sup>. En effet, les phosphonates sont connus pour leur efficacité antitartre par rapport à d'autres inhibiteurs du fait de leur forte affinité avec les ions calcium, ce qui réduit leur concentration en solution par chélation. De plus, ils modifient la formation des cristaux en s'adsorbant sur les sites actifs de croissance<sup>9,10</sup>. Une étude menée par R. Ketrane<sup>11</sup> a comparé plusieurs inhibiteurs commerciaux de différentes familles. Il a démontré que les phosphonates présentaient le meilleur effet inhibiteur sur la précipitation de  $\text{CaCO}_3$ . Par ailleurs, Chen *et al.*<sup>8</sup> ont examiné l'efficacité d'inhibition du DTPMPA en suivant le pH et ils ont observé une inhibition totale à une concentration de  $[\text{DTPMPA}] = 0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $0,2 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Ce résultat est en parfait accord avec notre outil d'évaluation de l'effet inhibiteur d'un antitartre, la PCR.

Les résultats obtenus par la méthode PCR démontrent que le DTPMPA agit à la fois sur les étapes de nucléation et de précipitation homogène. D'après la littérature<sup>12,13</sup>, le DTPMPA peut agir de différentes façons. D'une part, le DTPMPA peut chélater les ions  $\text{Ca}^{2+}$ , en formant des complexes. Ainsi la concentration des ions calcium en solution diminue, ce qui retarde alors la précipitation du tartre. D'autre part, l'excès de DTMPA agit également sur la croissance des

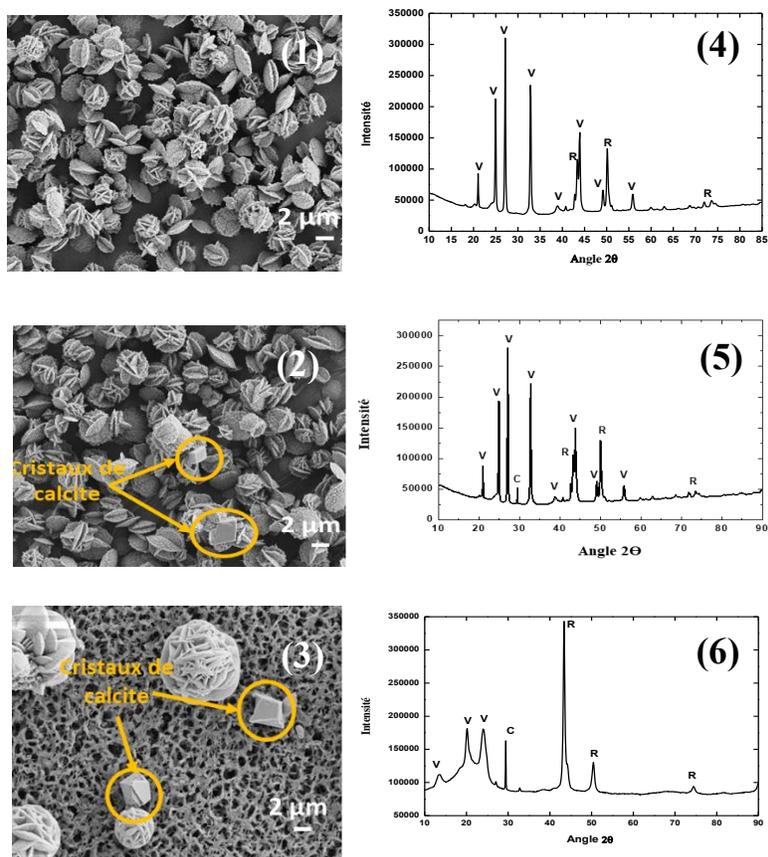
EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

cristaux, en s'adsorbant sur certaines faces<sup>9,10</sup>. De ce fait, ce type d'inhibiteur a été classé principalement comme «inhibiteur de croissance»<sup>14</sup> en empêchant le développement du réseau cristallin et en maintenant les germes de CaCO<sub>3</sub> en dessous de leur rayon critique.

Une caractérisation par MEB et DRX des cristaux formés après chaque expérience de PCR a été réalisée afin de déterminer leur structure cristalline.

V.2.1.2 Caractérisation morphologique par MEB ET DRX des cristaux après PCR

Les cristaux de tartre ont été récupérés par filtration après chaque expérience de PCR (voir détails au chapitre II, section II.3.3.1). Les Figures V.4 présentent les résultats de l'analyse MEB sans DTPMPA et avec DTPMPA ainsi que les diagrammes DRX correspondants.



*C : Calcite, V : Vatérite, R : Référence*

Figure V. 4 : Micrographies MEB et diagrammes DRX des cristaux de CaCO<sub>3</sub> formés dans les solutions d'essai à 25 °f après la PCR sans DTPMPA et avec DTPMPA à différentes concentrations : (1 et 4) 0 mg·L<sup>-1</sup> ; (2 et 5) 0,01 mg·L<sup>-1</sup> et (3 et 6) 0,1 mg·L<sup>-1</sup>.

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE**

On observe d'après les clichés MEB que sans inhibiteur (Figure V.4.1), la vaterite est principalement formée. Il s'agit d'une forme métastable qui se forme rapidement par PCR<sup>6</sup>. Ce résultat est confirmé par l'analyse DRX (Figure V.4.4) où le diagramme montre uniquement les pics caractéristiques de la vaterite.

On constate également que l'ajout de l'inhibiteur a affecté la morphologie et la quantité de cristaux formés. En effet, des structures rhomboédriques correspondant à la calcite commencent à apparaître à partir de 0,01 mg·L<sup>-1</sup> (Figure V.4.2). Il s'agit de la forme la plus stable thermodynamiquement<sup>15</sup>. Les cristaux de calcite formés en présence de DTPMPA sont déformés, ce qui prouve la présence de défauts de cristallisation. L'analyse DRX est en cohérence avec le résultat MEB. Le pic caractéristique de la calcite (correspondant à un angle 2 $\theta$  d'environ 29,5 °) apparaît à partir de 0,01 mg·L<sup>-1</sup>. Les fractions molaires de chaque variété ont été déterminées à partir de l'analyse des diagrammes DRX (voir détails au chapitre II section II.3.3.2). Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le Tableau V.2.

**Tableau V. 2 : Fraction molaire de chaque forme cristalline des cristaux de CaCO<sub>3</sub> obtenus après un test PCR sans DTPMPA et avec DTPMPA.**

[DTPMPA] (mg·L <sup>-1</sup> )	% Vaterite	% Calcite
0	100	0
0,001	97	3
0,01	92	8
0,1	89	11

On observe que plus la concentration en inhibiteur augmente, plus la fraction molaire de calcite augmente et celle de la vaterite diminue (Tableau V.2). Cela proviendrait du fait que l'inhibiteur ralentit les cinétiques de nucléation et de précipitation, ce qui favorise la formation de la forme stable, la calcite.

On peut conclure que l'inhibiteur DTPMPA a retardé la formation de tartre en favorisant l'apparition de la calcite, qui précipite avec les cinétiques les plus lentes. Cet effet est déjà observé par Tang *et al.*<sup>16</sup> où des cristaux de calcite ont été détectés suite à l'interaction de plusieurs inhibiteurs. La présence de DTPMPA a créé des défauts dans la structure des cristaux formés ce qui confirme son effet sur la croissance cristalline.

EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE

---

**V.2.2 Evaluation de l'efficacité du DTPMPA sur la précipitation hétérogène**

**V.2.2.1 La microbalance à cristal de quartz couplée à l'électrochimie (EQCM)**

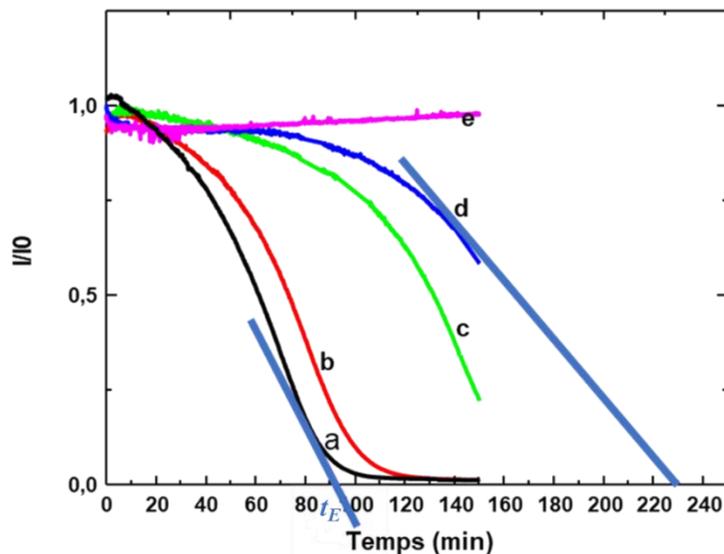
La microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM) permet d'étudier l'effet du DTPMPA sur la précipitation hétérogène sur une surface métallique à partir des mesures de la variation de fréquence d'un résonateur à quartz. L'électrode de travail est la couche métallique d'or déposée sur le résonateur. L'utilisation de l'équation de Sauerbrey (voir chapitre II, section II.3.2.1 (Equation II.6))<sup>17</sup> permet de déterminer la masse des cristaux déposés. Les expériences ont été réalisées avec des solutions carboniques à 25 °f ( $[Ca^{2+}] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à 30 °C en appliquant un potentiel d'environ -1 V/ECS. Le principe de l'EQCM a été détaillé dans le chapitre II (voir détails au chapitre II, section II.3.2.3). Le potentiel appliqué engendre la réduction de l'oxygène dissous ce qui augmente localement le pH de la solution en contact avec l'électrode (environ pH = 11)<sup>18</sup>.

L'EQCM permet de suivre le courant,  $I$ , en fonction du temps ainsi que la variation de la masse,  $\Delta m$ , suite au dépôt du tartre à la surface de l'électrode.

Lors de la formation d'une couche de  $CaCO_3$  à la surface de l'électrode, le courant diminue en fonction du temps pour atteindre une valeur stable, du fait que la couche soit isolante. Ce temps correspond au temps d'entartrage noté  $t_E$ .

Le courant a été normalisé par rapport à la valeur initiale,  $I_0$ , afin d'assurer une étude comparative entre les différents résultats<sup>19</sup>. Les résultats de la variation du courant relatif,  $I/I_0$ , obtenus par EQCM sans DTPMPA et avec DTPMPA sont présentés dans la Figure V.5 :

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE**



**Figure V. 5 : Courbes de l'évolution du courant relatif ( $I/I_0$ ) obtenues par EQCM pour une solution d'eau synthétique à 25 °f, 30 °C sans DTPMPA et avec DTPMPA : 0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (a), avec 0,5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (b), 1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (c), 2  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (d), 4  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (e).**

L'exploitation de ces courbes nous a permis de déterminer le temps d'entartrage,  $t_E$ , correspondant à l'intersection de la tangente de la courbe du courant avec l'axe du temps (voir chapitre II, section II.3.2.3). Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le Tableau V.3.

**Tableau V. 3 : Temps d'entartrage en fonction de la concentration du DTPMPA obtenus à partir de l'EQCM :  $t_E$  (temps d'entartrage) d'inhibition).**

[DTPMPA] ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$t_E$ (min)
0	90
0,5	110
1	160
2	230
4	$\infty$

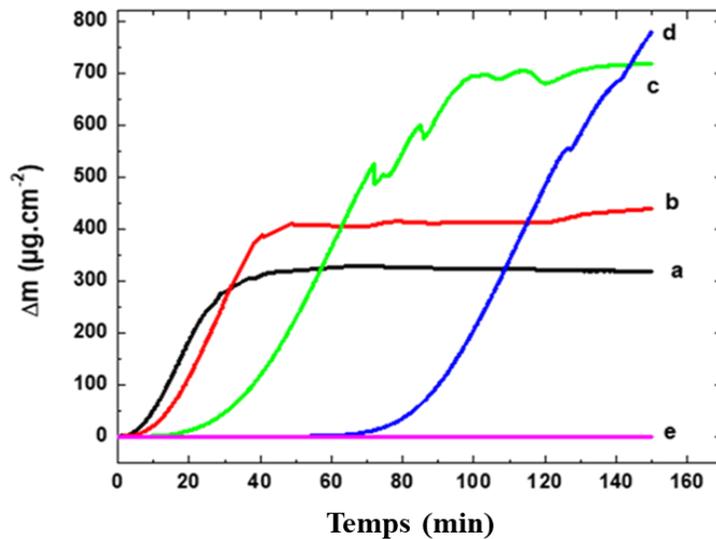
D'après les courbes de l'évolution du courant relatif en fonction du temps (Figure V.5 et Tableau V.3), on remarque que le temps d'entartrage augmente en fonction de la concentration de DTPMPA. En effet, sans inhibiteur (Figure V.5 a), le temps d'entartrage est d'environ 90 minutes.

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

Il atteint 230 minutes avec seulement  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  d'inhibiteur (Figure V.5 d). Ce résultat montre que la présence de l'inhibiteur en solution augmente le temps pour former la couche de  $\text{CaCO}_3$  sur l'électrode.

Le courant diminue jusqu'à atteindre un courant résiduel proche de 0. Ce phénomène s'explique par les propriétés isolantes du film de tartre, qui empêche les réactions électrochimiques à la surface de l'électrode. Ce résultat confirme que la couche de  $\text{CaCO}_3$  formée recouvre entièrement la surface de l'électrode. Avec une concentration de DTPMPA égale à  $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , le courant relatif ne diminue pas au cours du temps. Il est resté stable en fonction du temps ce qui indique une absence de formation de  $\text{CaCO}_3$  à la surface. On en déduit qu'à cette concentration, l'inhibition du tartre est totale.

L'évolution de la variation de la masse de  $\text{CaCO}_3$  déposée sur l'électrode est présentée dans la Figure V.6 :



**Figure V. 6 : Evolution de la variation de la masse de  $\text{CaCO}_3$  déposée sur une électrode d'or obtenue par EQCM pour une solution d'eau synthétique à 25 °f, 30 °C sans DTPMPA et avec DTPMPA :  $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (a), avec  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (b),  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (c),  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (d),  $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (e).**

Les courbes de l'évolution du courant en fonction du temps permettent également de déterminer la vitesse d'entartrage ( $V_E$ ) à partir de la pente de la partie linéaire de chaque courbe.

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

L'efficacité d'inhibition par EQCM ( $E_{EQCM}$ ) a été déterminée à partir des courbes de l'évolution de la masse en fonction du temps. Cette efficacité est calculée selon l'équation (Eq.V.2) :

$$E_{EQCM} = \frac{V_{E0} - V_{Ei}}{V_{E0}} \quad (\text{Eq.V.2})$$

avec  $V_{E0}$  et  $V_{Ei}$  qui représentent respectivement les vitesses d'entartrage sans et avec inhibiteur.

Les paramètres relatifs à l'entartrage électrochimique ainsi déterminés sont regroupés dans le Tableau V.4 :

**Tableau V. 4 : Paramètres caractéristiques de l'entartrage obtenus à partir des résultats de l'EQCM :  $V_E$  (vitesse d'entartrage),  $E_{EQCM}$  (efficacité d'inhibition)**

[DTPMPA] (mg·L <sup>-1</sup> )	$V_E$ (min <sup>-1</sup> )	$E_{EQCM}$ (%)
0	0,020	-
0,5	0,017	15
1	0,010	50
2	0,008	60
4	-	100

D'après la Figure V.6, on observe une augmentation progressive du temps de début d'entartrage avec l'augmentation de la concentration de DTPMPA. Ce temps correspond au moment où le dépôt de tartre coïncide avec l'augmentation de la masse. Sans inhibiteur (Figure V.6, courbe a), les cristaux de CaCO<sub>3</sub> commencent à se déposer au bout de 5 minutes, où une augmentation de la masse est observée. Cependant, la couche de CaCO<sub>3</sub> se forme après environ 25 minutes pour une concentration en DTPMPA égale à 1 mg·L<sup>-1</sup> (courbe (c) Figure V.6) et 80 minutes pour une concentration égale à 2 mg·L<sup>-1</sup> d'inhibiteur (courbe (d) Figure V.6). L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur retarde la formation de la couche de tartre. Cet effet, se traduit également par la diminution de la vitesse d'entartrage, passant de 0,020 min<sup>-1</sup> sans DTPMPA à 0,008 min<sup>-1</sup> pour une concentration de DTPMPA égale à 2 mg·L<sup>-1</sup> (Tableau V.4). Ce résultat montre que la présence de DTPMPA en solution ralentit la précipitation hétérogène du CaCO<sub>3</sub>. Par ailleurs, l'efficacité d'inhibition augmente de 15 % avec 0,5 mg·L<sup>-1</sup> pour atteindre 60 % avec 2 mg·L<sup>-1</sup> d'inhibiteur.

On remarque également que les masses déposées augmentent en fonction du temps jusqu'à l'établissement d'un plateau, à l'exception de la courbe avec 2 mg·L<sup>-1</sup> de DTPMPA. Dans ce dernier

### EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

---

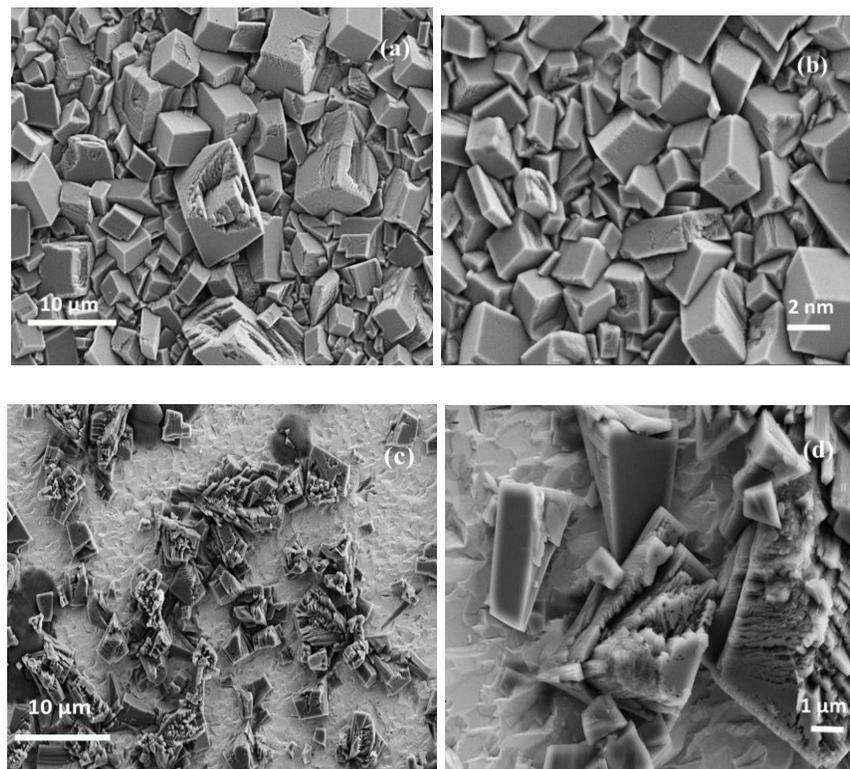
cas, le plateau sera probablement atteint plus tard car le temps d'entartrage mesuré est égal à 230 minutes. Cette tendance est cohérente avec l'évolution du courant relatif. Ainsi, l'apparition du plateau traduit la formation d'une couche qui recouvre entièrement la surface de l'électrode.

Avec  $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de DTPMPA, la variation de la masse (courbe (e) Figure V.6 e) n'augmente pas au cours du temps. Ce résultat montre qu'il n'y a pas formation d'une couche de  $\text{CaCO}_3$  sur la surface d'or. Il s'agit alors d'une inhibition totale.

En résumé, l'EQCM nous a permis de mettre en évidence l'action du DTPMPA sur la précipitation hétérogène. En effet, la présence de DTPMPA a eu un impact sur la cinétique de la précipitation en retardant la formation des cristaux à la surface. L'inhibition totale est obtenue avec une concentration en DTPMPA égale à  $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Il s'agit d'une concentration plus élevée que celle obtenue par la PCR car les conditions expérimentales sont plus agressives avec l'EQCM (pH interfacial élevé par rapport au pH en volume pour la PCR), conduisant à un niveau de sursaturation plus élevé à proximité de l'électrode<sup>20</sup>.

Il est à noter que la quantité déposée de tartre pour des concentrations supérieures ou égales à  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  est plus élevée que celle obtenue sans inhibiteur. Probablement, le DTPMPA a engendré une modification morphologique de la couche de tartre déposée. Par conséquent, les germes de  $\text{CaCO}_3$  ont eu plus d'accès à la surface métallique. Cet effet sur la morphologie a été observé par MEB. La Figure V.7 présente les résultats de l'analyse MEB après le dépôt par EQCM, avec et sans inhibiteur.

## EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE



**Figure V. 7 : Images MEB de dépôt de  $\text{CaCO}_3$  après l'EQCM sans (a, b) et avec  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de DTPMPA (c, d).**

Les images MEB sans inhibiteur (voir Figures V.7 a et b) révèlent une couche de tartre compacte qui recouvre entièrement la surface métallique, principalement de la calcite. Cette observation explique la forte diminution du courant mesuré lors du dépôt par EQCM. La surface de l'électrode d'or est alors quasiment inaccessible à l'oxygène dissous dans la solution. Les cristaux de calcite sont bien définis et organisés. En revanche, avec une concentration de DTPMPA de  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , l'analyse MEB (Figures V.7 c et d) montre que la surface n'est pas complètement recouverte. Les cristaux de calcite sont déformés, poreux et moins bien organisés. Ainsi, le DTPMPA a modifié la croissance cristalline en introduisant des défauts dans la structure, permettant à la surface active de l'électrode de rester accessible à l'oxygène dissous dans l'eau. Cela favorise la poursuite de la formation des cristaux, expliquant la masse plus élevée détectée lors des mesures EQCM en présence de DTPMPA. Un effet similaire a déjà été observé avec des polymères organiques utilisés comme inhibiteurs de tartre lors de tests similaires<sup>7</sup>. En conclusion, l'étude par EQCM a mis en évidence l'effet du DTPMPA sur le mécanisme d'entartrage. Il a eu un effet sur

## EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

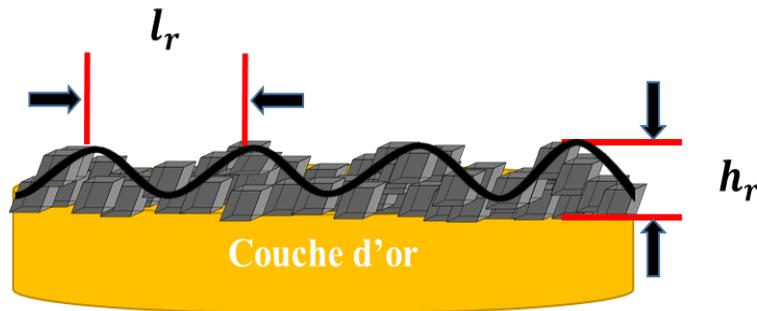
la précipitation hétérogène en ralentissant la vitesse d'entartrage, en induisant des défauts dans le réseau cristallin, ce qui conduit à avoir des films poreux et peu adhérents, limitant ainsi la quantité de tartre.

La modification de la morphologie de la couche déposée a sûrement un effet sur sa rugosité. Ainsi, une analyse par la microbalance à cristal de quartz par dissipation (QCM-D) a été faite afin de déterminer la rugosité de la couche de  $\text{CaCO}_3$  sans et avec DTPMPA.

### V.2.2.1.1 Caractérisation de la rugosité de la couche de tartre formée par voie électrochimique par QCM-D

La QCM-D a été utilisée pour évaluer la rugosité de la couche de  $\text{CaCO}_3$  formée par voie électrochimique. Le principe de la technique a été détaillé dans le chapitre (voir section II.3.2.4). La rugosité est définie à partir de deux paramètres représentés dans la Figure V.8 :  $h_r$  est la caractéristique verticale de la rugosité et  $l_r$  est la caractéristique horizontale de la rugosité<sup>21</sup> de la couche de  $\text{CaCO}_3$  formée par voie électrochimique *via* l'EQCM.

Les deux paramètres de la rugosité ont été calculés selon les équations présentées dans le chapitre II (voir section II.3.2.4 (Eq II.10 et Eq II.11)).



**Figure V. 8 : Illustration schématique des paramètres de la rugosité d'un film déposé sur une électrode métallique de QCM.**

Ces estimations se basent sur la mesure de la variation de la fréquence du résonateur à quartz  $\Delta f_{sa}$ , et du paramètre de dissipation,  $\Delta \Gamma_{sa}$ , avec la couche de  $\text{CaCO}_3$  entre l'eau et l'air<sup>21</sup>.

Les résultats obtenus par la QCM-D sont regroupés dans le Tableau V.5 :

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

**Tableau V. 5 : Grandeurs mesurées et paramètres de rugosité déterminés par QCM-D avant et après le dépôt de tartre par EQCM :  $\Delta f_{sa}$ , variation de la fréquence sans et avec une couche de tartre entre l'air et l'eau ;  $\Delta \Gamma_{sa}$ , variation de la largeur à mi-hauteur du pic conductance –fréquence de l'admittance électrique du résonateur,  $\Gamma$ , avec la couche de tartre entre l'air et l'eau ;  $h_r$ , caractéristique verticale de la rugosité de la couche de  $\text{CaCO}_3$ ; et  $l_r$ , caractéristique horizontale de la rugosité de la couche de  $\text{CaCO}_3$ .**

[DTPMPA] ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\Delta \Gamma_{sa}$ (Hz)	$\Delta f_{sa}$ (Hz)	$h_r$ ( $\mu\text{m}$ )	$l_r$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>Or nu</b>	2039,7	2860,6	0,2	0,6
<b>0</b>	4436,7	24799,7	1,5	1,4
<b>0,5</b>	10361,1	40216,1	1,1	0,7
<b>1</b>	3142,6	20828,4	1,6	2,4
<b>2</b>	5076,7	29677,3	1,5	1,5
<b>4</b>	2003,8	2871,8	0,2	0,5

Les valeurs maximales observées de  $h_r$  et  $l_r$  correspondent à une concentration de  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de DTPMPA, atteignant respectivement  $1,6 \mu\text{m}$  et  $2,4 \mu\text{m}$ . Ces résultats indiquent que l'ajout de DTPMPA a favorisé la formation d'une couche de  $\text{CaCO}_3$  plus rugueuse ce qui cohérent avec la caractérisation morphologique par MEB qui a montré que la couche présentait plus d'aspérités. Cette structure rugueuse de la couche de tartre pourrait aussi expliquer l'augmentation de la masse déposée sur la surface métallique. On observe également que, avec une concentration de  $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , les valeurs des paramètres de rugosité sont les mêmes que celles observées pour l'or pur, ce qui confirme l'absence de  $\text{CaCO}_3$  et donc l'inhibition totale de la formation de tartre. Il apparaît normal de retrouver les valeurs de l'or nu à cette concentration en DTPMPA.

L'EQCM a été utilisée pour caractériser l'effet antitartre du DTPMPA sur la précipitation hétérogène sur la surface métallique de l'électrode, mais dans des conditions de sursaturation très élevées générées par voie électrochimique suite à la réduction de l'oxygène dissous. Cependant, le coefficient de sursaturation associé à ces conditions n'est pas précisément défini, d'où l'intérêt d'utiliser la microbalance à cristal de quartz avec une surface pré-entartrée (SQCM). Cette approche permet d'évaluer l'action antitartre de l'inhibiteur à un coefficient de sursaturation bien précis sur

## EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

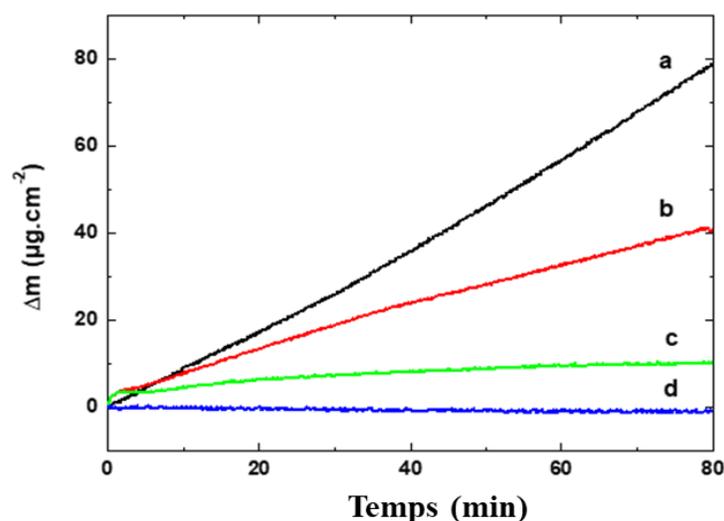
une surface de tartre déposée par voie électrochimique. Cela se rapproche des conditions naturelles d'entartrage.

### V.2.2.2 Evaluation de l'effet antitartre de DTPMPA par SQCM

#### V.2.2.2.1 Effet de la concentration de DTPMPA

La SQCM a été utilisée pour évaluer l'effet du DTPMPA sur la précipitation hétérogène à un coefficient de sursaturation égal à 11. Ce niveau de sursaturation est obtenu par précipitation contrôlée rapide (PCR) avec une solution carbonique à 25 °f. Le principe de cette technique a été détaillé dans le chapitre II (section II.3.2.5). La couche de  $\text{CaCO}_3$  a été obtenue par voie électrochimique sur la surface active de l'électrode d'or avec une solution à 50°f. Cette couche de tartre offre de nombreux sites d'adsorption pour les germes ce qui rend cette technique très sensible à la détection de la masse déposée<sup>22</sup>. Les concentrations testées du DTPMPA varient de 0,05 à 0,5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Les courbes gravimétriques obtenues par SQCM à 30 °C, sans et avec inhibiteur sont présentées dans la Figure V.9 :



**Figure V. 9 : Courbes de l'évolution de la variation de la masse ( $\Delta m$ ) déposée sur une SQCM en fonction de la concentration de DTPMPA pour une eau synthétique à 25 °f : 0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (a) ; 0,05  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (b) ; 0,1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (c) et 0,5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (d) à 30 °C et  $\delta = 11$ .**

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

La Figure V.9, montre une augmentation linéaire des masses de  $\text{CaCO}_3$  déposées en fonction du temps. En effet, ces résultats confirment la sensibilité des surfaces pré-entartrées à l'adsorption de germes de  $\text{CaCO}_3^{22}$ . En comparant les courbes sans DTPMPA (courbe (a) Figure V.9) et avec DTPMPA (courbe (b) et (c) Figure V.9), on observe une différence significative dans la quantité de  $\text{CaCO}_3$  déposée. Sans inhibiteur (Figure V.9 a), la quantité des germes adsorbés sur la surface pré-entartrée est plus importante qu'en présence de DTPMPA.

Les pentes de la partie linéaire de chaque courbe permettent de déterminer la vitesse d'entartrage ( $V_E$ ) sur la surface préentartrée. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau V.6.

**Tableau V. 6 : Vitesses d'entartrages révélées par SQCM pour les différentes concentrations de DTPMPA.**

[DTPMPA] ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$V_E$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ )
0	1,02
0,05	0,48
0,1	0,06
0,5	Inhibition totale

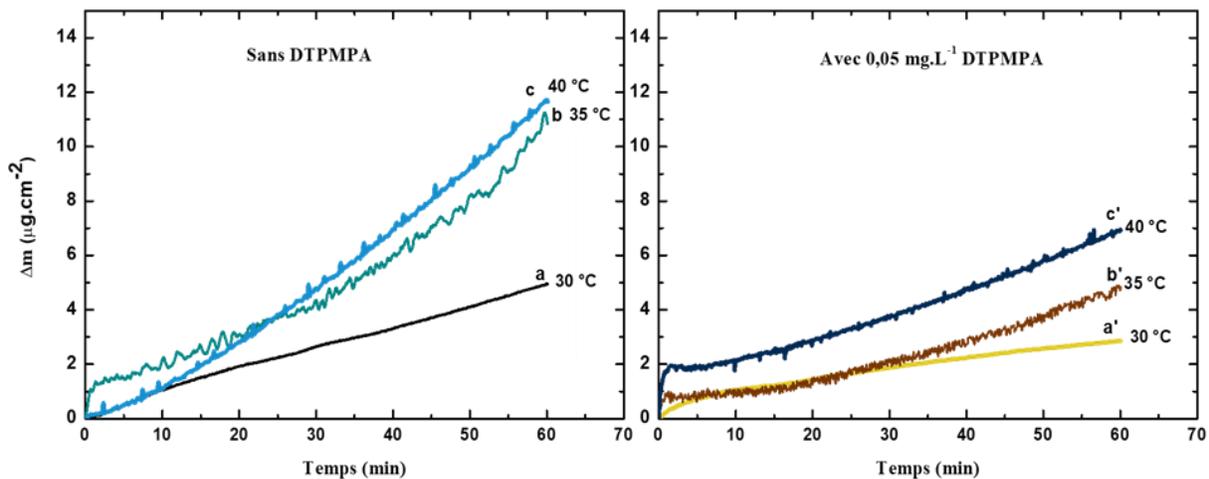
La vitesse d'entartrage obtenue sans inhibiteur est significativement plus élevée que celle observée avec le DTPMPA. En effet, elle est de  $1,02 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ , tandis qu'avec seulement  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de DTPMPA, elle est de  $0,06 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ . La diminution de la vitesse d'entartrage est due à la diminution de la quantité de germes formés suite à l'ajout du DTPMPA. Cette observation a été montrée par la caractérisation MEB après la PCR. En effet, l'ajout de l'inhibiteur altère à la fois la quantité et la structure des cristaux, entraînant ainsi une réduction de la quantité de germes déposés sur la surface pré-entartrée. Ce résultat confirme l'impact du DTPMPA sur la précipitation hétérogène.

L'effet de l'inhibiteur sur la cinétique d'entartrage à  $30^\circ\text{C}$  a été mis en évidence par la SQCM et l'EQCM, en mesurant les vitesses d'entartrage. Pour compléter cette étude, l'effet de l'inhibiteur sur la thermodynamique de la formation du tartre a été analysé en évaluant l'énergie d'activation à l'aide de la SQCM, en faisant varier la température.

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

**V.2.2.2.2 Evaluation de l'énergie d'activation de l'entartrage sans et avec DTPMPA**

Les tests par SQCM ont été effectués à trois températures différentes : 30 °C, 35 °C et 40 °C avec une solution d'eau synthétique à 25 °f, sans et avec 0,05 mg·L<sup>-1</sup> de DTPMPA, afin d'estimer l'énergie d'activation de la réaction d'entartrage ou plus exactement de l'immobilisation des particules de CaCO<sub>3</sub> sur la surface pré-entartrée. Les courbes gravimétriques ainsi obtenues sont présentées dans la Figure V.10 :



**Figure V. 10 : Courbes d'évolution de la variation de la masse ( $\Delta m$ ) déposée en fonction de la concentration de DTPMPA obtenues par SQCM pour une eau synthétique avec  $\delta = 11$  à 30 °C, 35 °C et 40 °C : (a) sans DTPMPA à 30 °C, (b) sans DTPMPA à 35 °C, (c) sans DTPMPA à 40 °C, (a') avec 0,05 mg·L<sup>-1</sup> de DTPMPA à 30 °C, (b') avec 0,05 mg·L<sup>-1</sup> de DTPMPA à 35 °C et (c') avec 0,05 mg·L<sup>-1</sup> de DTPMPA à 40 °C.**

On observe clairement d'après la Figure V.10 que l'augmentation de la température favorise davantage la précipitation de tartre. La masse déposée sans DTPMPA passe de 5  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  à 30 °C, à environ 12  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  (à 40 °C) au bout de 60 minutes. Cette tendance est également obtenue avec inhibiteur. En effet, la température est un paramètre déterminant dans le processus d'entartrage, son augmentation favorisant la formation d'un film<sup>23</sup>.

En appliquant la loi d'Arrhenius (voir Eq.V.3) comme détaillé dans une étude antérieure<sup>22</sup>, nous pouvons estimer l'énergie d'activation avec et sans DTPMPA.

$$k = A \times e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad \text{Eq.V.3}$$

### EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

---

Où  $k$  : La constante de vitesse

$T$  : La température en K

$E_a$  : L'énergie d'activation en  $J \cdot mol^{-1}$

$R$  : La constante universelle des gaz parfaits en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$A$  : constante qui dépend des collisions intermoléculaires

Les énergies ainsi obtenues sont de  $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour la solution sans inhibiteur et de  $95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour une concentration de  $0,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de DTPMPA. Cela confirme que le DTPMPA a influencé la thermodynamique de l'entartrage en augmentant la barrière énergétique de dépôt des cristaux. Ceci confirme le rôle de l'inhibiteur dans la réaction d'entartrage.

#### V.3 Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacré à l'étude de l'efficacité du DTPMPA, introduit directement en solution, sur la précipitation homogène et hétérogène de  $\text{CaCO}_3$ , respectivement par la PCR et l'EQCM. La PCR a révélé que le DTPMPA est un inhibiteur efficace, même à de faibles concentrations, atteignant une inhibition totale avec seulement  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) a confirmé cet effet en montrant que le DTPMPA perturbe le réseau cristallin du  $\text{CaCO}_3$ , réduisant la taille des germes et induisant des défauts dans la structure cristalline. L'EQCM a été utilisée pour étudier l'effet du DTPMPA sur la précipitation hétérogène de  $\text{CaCO}_3$  sur une surface métallique. Les résultats ont démontré que le DTPMPA inhibe efficacement la formation de tartre sur la surface de l'électrode, réduisant ainsi la vitesse d'entartrage. Il est également à noter que la SQCM, plus sensible que l'EQCM en raison de sa surface pré-entartrée, a permis de détecter efficacement les faibles quantités de  $\text{CaCO}_3$  déposées et de mettre en évidence l'efficacité du DTPMPA sur la précipitation hétérogène dans des conditions plus douces d'entartrage. Une inhibition totale d'entartrage a été obtenue pour une concentration de  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , soit dix fois moins que la concentration nécessaire pour les cations métalliques étudiés précédemment au LISE par la même méthode<sup>24</sup>. Ces résultats démontrent le potentiel prometteur de cet inhibiteur pour la prévention du tartre.

## Chapitre V

# EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

---

**Deuxième partie**

*Effet de l'immobilisation du DTPMPA au sein du  
revêtement hybride sur les propriétés antitartres*

## EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

Comme démontré dans la première partie, le DTPMPA se révèle hautement efficace contre l'entartrage lorsqu'il est directement introduit dans la solution. Toutefois, cette approche est difficile à mettre en œuvre d'un point de vue industriel car cet inhibiteur contient des groupements chimiques qui peuvent engendrer des problèmes environnementaux. Ainsi le piégeage de l'inhibiteur au sein du revêtement semble une approche plus prometteuse et durable pour maintenir la qualité de l'eau sans modifier sa composition. Ainsi, nous avons choisi d'imprégner le revêtement par le DTPMPA. L'imprégnation a été faite au sein du revêtement de référence **sol1** (TEOS/MEMO). Cette section détaille le protocole expérimental d'élaboration du film et la série de caractérisations morphologiques par MEB et AFM et chimique par FTIR-ATR. Ensuite, une évaluation de ses propriétés antitartres a été réalisée par microbalance à cristal de quartz (QCM) classique.

### V.4 Effet de l'imprégnation du DTPMPA au sein du revêtement sur les propriétés antitartres

#### V.4.1 Protocole d'élaboration

La méthode utilisée pour incorporer le DTPMPA au sein du revêtement hybride **sol1** (TEOS/MEMO) est basée sur son imprégnation après la stabilisation du film hybride. Le nouveau film avec le DTPMPA imprégné est noté **sol5**.

La Figure V.11 illustre schématiquement les différentes étapes d'élaboration.

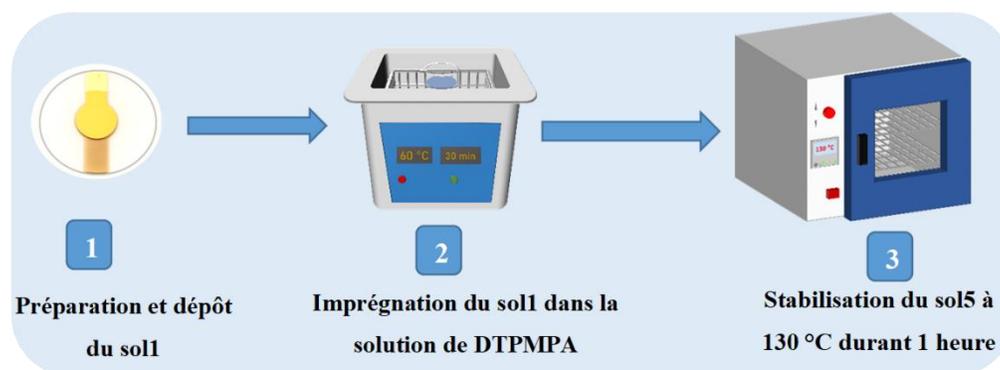


Figure V. 11 : Schéma récapitulatif de différentes étapes d'imprégnation de DTPMPA dans le revêtement hybride sol1.

## EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

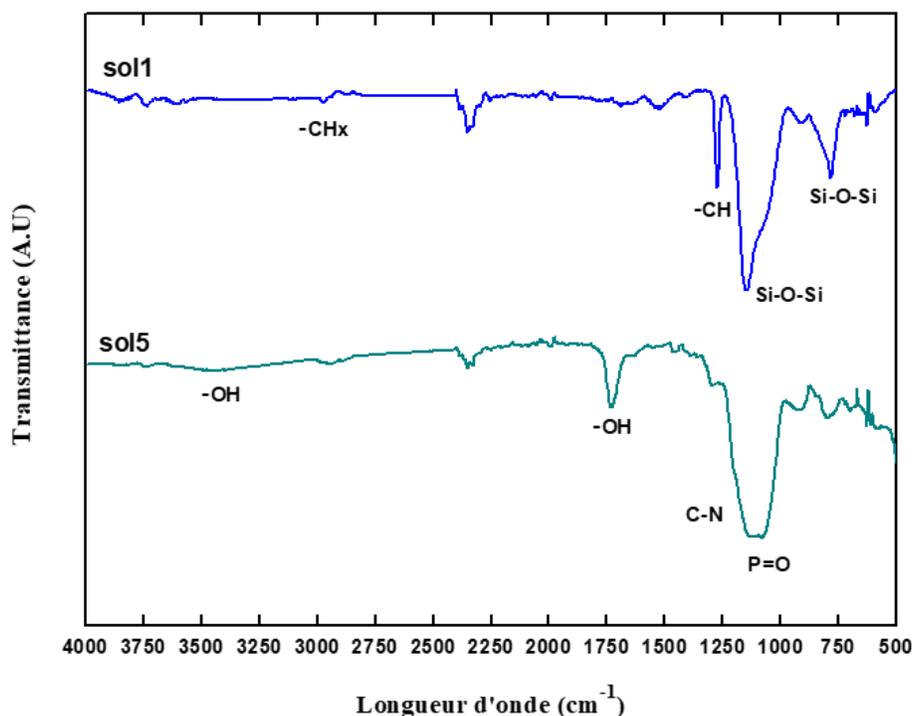
Après l'élaboration du **sol1** comme décrit dans le chapitre **III** (voir section **III.4.1**), le revêtement a été imprégné par une solution à 10 % en volume de DTPMPA dans l'eau. L'imprégnation a été réalisée dans un bain à ultrasons durant 30 min à 60 °C. L'étape finale consiste à stabiliser le revêtement à 130 °C durant une heure.

*NB : Des essais ont été réalisés en ajoutant le DTPMPA dès le début lors de la préparation du sol, mais des problèmes de miscibilité ont été rencontrés, justifiant l'ajout par imprégnation.*

### V.4.2 Caractérisation du film hybride après imprégnation du DTPMPA

#### V.4.2.1 Caractérisation structurale par FTIR-ATR

Tout d'abord, une analyse FTIR-ATR a été effectuée sur le revêtement avant et après l'imprégnation par le DTPMPA. La référence utilisée lors de la caractérisation est l'électrode d'or du résonateur à quartz non revêtue afin de soustraire les bandes relatives au support. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans la Figure V.12.

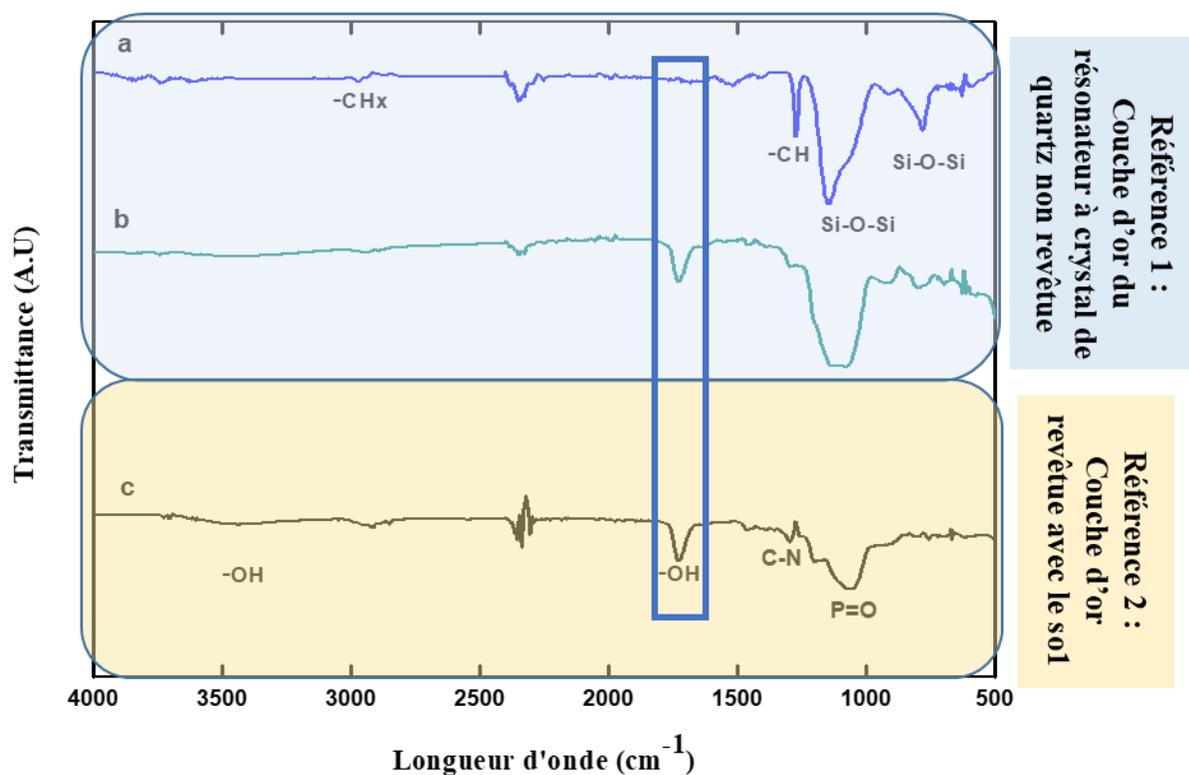


**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

**Figure V. 12 : Spectres FTIR-ATR des revêtements issus du sol1 et du sol5 avec la couche d'or de l'électrode de travail comme référence.**

La Figure V.12 montre que les bandes caractéristiques des phosphonates se superposent avec celles des siloxanes à environ  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi une deuxième analyse FTIR-ATR a été faite en utilisant la couche d'or revêtue avec le **sol1** comme étant une référence afin de soustraire les bandes relatives aux siloxanes et confirmer la présence du DTPMPA dans le film.

La Figure V.13 représente une comparaison des spectres ainsi obtenue avec les deux différentes références : en bleu les superpositions des spectres avec la référence 1 (la couche d'or de l'électrode de travail non revêtue) et en orange le spectre obtenu avec la deuxième référence (la couche d'or de l'électrode de travail revêtue avec le **sol1**).



**Figure V. 13 : Spectres FTIR-ATR des revêtements issus du sol1(a) et du sol5 avec la première (b) (partie en bleu) et la deuxième référence (c) (partie en orange).**

On observe d'après le spectre du sol5 obtenu avec la deuxième référence (spectre (c) Figure V.13), la présence d'une bande large de  $1068\text{ cm}^{-1}$  à  $1180\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation

## EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

de la liaison P=O<sup>13,25</sup>. Une faible bande est également révélée à environ 1300 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-N<sup>13,26</sup>. Les bandes détectées entre 2900 et 3000 cm<sup>-1</sup> correspondent à la vibration de liaison C-H des groupements méthyles du DTPMPA<sup>13,25</sup>. La large bande détectée à environ 3400 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'élongation des O-H des groupements P-OH ainsi que des molécules d'eau adsorbées à la surface<sup>13,26</sup>. Par ailleurs, on note la présence d'un pic vers 1725 cm<sup>-1</sup> dans les deux spectres en présence de l'inhibiteur. Il correspond probablement à la vibration de déformation de la liaison O-H de l'eau<sup>25,27</sup>, ce pic n'a pas été détecté dans le spectre du **sol1** (spectre (a) Figure V.13). Ainsi, on peut conclure que la quantité des molécules d'eau adsorbées à la surface a subi une augmentation suite à l'ajout de l'inhibiteur.

Pour confirmer cette observation, des mesures d'angle de contact ont été effectuées avant et après l'imprégnation du DTPMPA (**sol1 et sol5**). Les analyses ont été effectuées à température ambiante, avec un volume d'une goutte d'eau égal à 2 µL. Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans la Figure V.14.

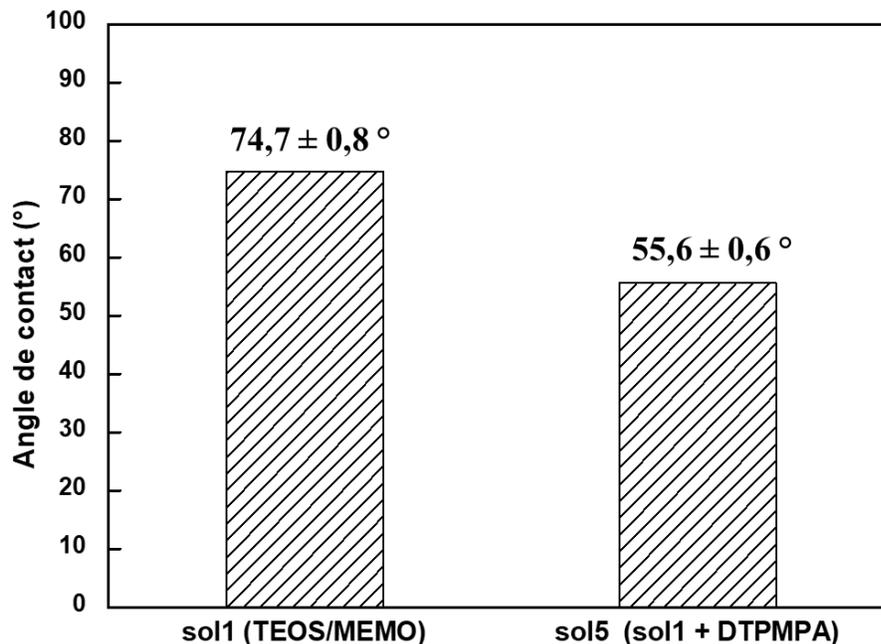


Figure V. 14 : Comparaison des mesures d'angle de contact avant et après l'imprégnation du DTPMA.

### EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

---

D'après la Figure V.14, on remarque une valeur plus faible de l'angle de contact pour le **sol5**. La valeur moyenne est égale à 55,6 °. Cette diminution montre que le revêtement est plus hydrophile suite à l'imprégnation du DTPMPA. Ce caractère est dû aux groupements P-OH de l'inhibiteur. Ces résultats sont cohérents avec l'analyse FTIR-ATR qui ont montré la présence des bandes relatives aux vibrations de la liaison O-H des molécules d'eau adsorbées à la surface prouvant le caractère plus hydrophile du film après l'imprégnation.

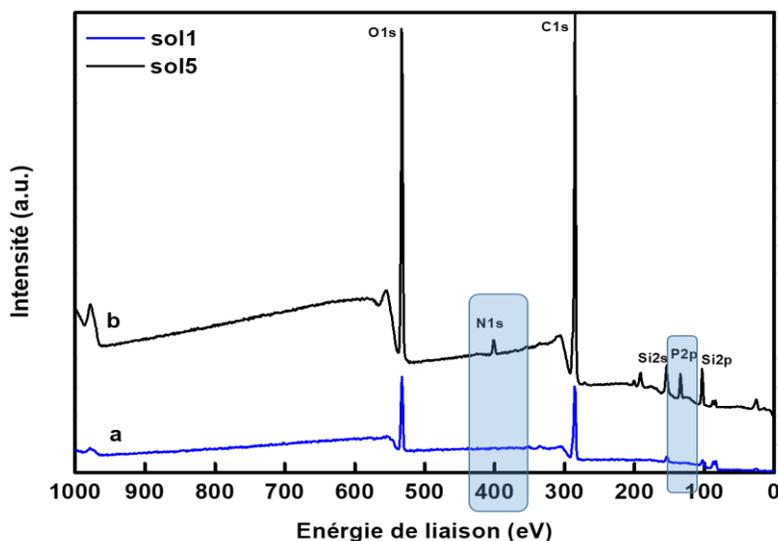
#### V.4.2.2 Caractérisation structurale du sol5 par XPS

Une analyse par XPS du film a été effectuée avant et après l'imprégnation du DTPMPA afin de déterminer sa composition chimique et révéler les pics caractéristiques du DTPMPA.

Les mesures XPS ont été effectuées au laboratoire ITODYS en utilisant un spectromètre K-Alpha+ (Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, UK) en mode d'énergie constante. L'appareil est équipé d'une source monochromatique de rayons X de type Al K $\alpha$  X-ray ( $h\nu = 1486.6$  eV, spot size : 400  $\mu\text{m}$ , 12 kV, and 6 mA). Les échantillons ont été fixés sur le support et ils ont subi un dégazage pendant une nuit. Les spectres ont été obtenus avec une bande passante de 1 eV/200 eV pour les spectres généraux et de 0,1 eV/40 eV pour les spectres à haute résolution en énergie. L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés avec le logiciel Advantage (Thermo Fisher Scientific, version 5.9902).

Les spectres XPS ainsi obtenus sont présentés dans la Figure V.15.

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE**



**Figure V. 15 : Spectres XPS du film issu du sol1 avant (a) et après l’impregnation du DTPMPA (b)**

L’analyse XPS révèle la présence des pics relatifs aux contributions du phosphore et de l’azote à 134 eV et à 400 eV<sup>28</sup> respectivement, seulement dans le spectre (b) de la Figure V.15 correspondant au **sol5**. Ce résultat confirme la présence du DTPMPA et son imprégnation efficace au sein du film.

#### V.4.2.3 Estimation de la quantité de DTPMPA

La quantité de DTPMPA imprégnée a été estimée par QCM en mesurant les variations de fréquence d’un résonateur à quartz avant et après imprégnation. La masse déposée a été déterminée à partir des changements de fréquence dans l’eau et l’air, en utilisant l’équation de Sauerbrey (voir chapitre II, section II.3.2.1 (Eq II.6)). La quantité de DTPMPA imprégnée a ensuite été déduite en comparant les masses déposées avant et après imprégnation.

Les mesures ont été faites avec un analyseur de réseau Agilent 4294A.

Le Tableau V.7 présente les moyennes des masses du revêtement avant et après l’impregnation.

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

**Tableau V. 7 : Masses du film élaboré par la méthode sol-gel déterminées par QCM avant et après l'imprégnation du DTPMPA.**

<i>Revêtement</i>	<i>sol1 (TEOS/MEMO)</i>	<i>sol5</i>
<i>Masse estimée par QCM (<math>\mu\text{g.cm}^{-2}</math>)</i>	104,9 $\pm$ 8,5	141,9 $\pm$ 3,0

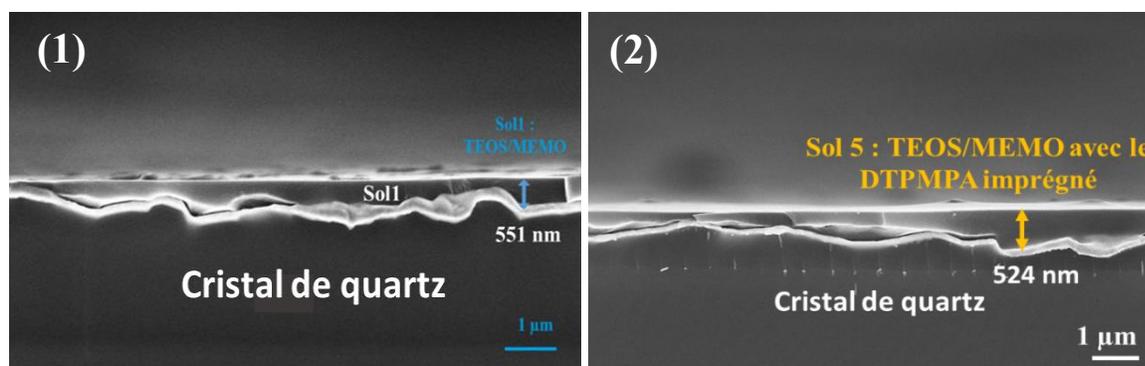
D'après le Tableau V.7, on note une augmentation de la masse du revêtement après l'ajout de l'inhibiteur. La quantité estimée du DTPMPA imprégnée par QCM est égale à 37  $\mu\text{g.cm}^{-2}$ . Ce résultat confirme l'imprégnation réussie du DTPMPA dans le revêtement **sol1**.

#### V.4.2.4 Caractérisation morphologique du revêtement hybride après l'imprégnation du DTPMPA

##### V.4.2.4.1 Caractérisation par MEB

Une analyse MEB a été réalisée afin de caractériser morphologiquement le revêtement après l'ajout du DTPMPA par imprégnation. La caractérisation MEB a également permis d'évaluer l'épaisseur du film hybride. La Figure V.16 représente l'analyse MEB du **sol1** (TEOS/MEMO) et du **sol5** (TEOS/MEMO avec le DTPMPA imprégné) déposés sur la surface active de l'électrode d'or du quartz.

*NB : Les analyses par MEB ont été effectuées avec deux dépôts différents.*



**Figure V. 16 : Micrographies MEB des revêtements issus du sol1 (1) et du sol5 (2) déposés sur la surface active de l'électrode d'or d'un résonateur à quartz.**

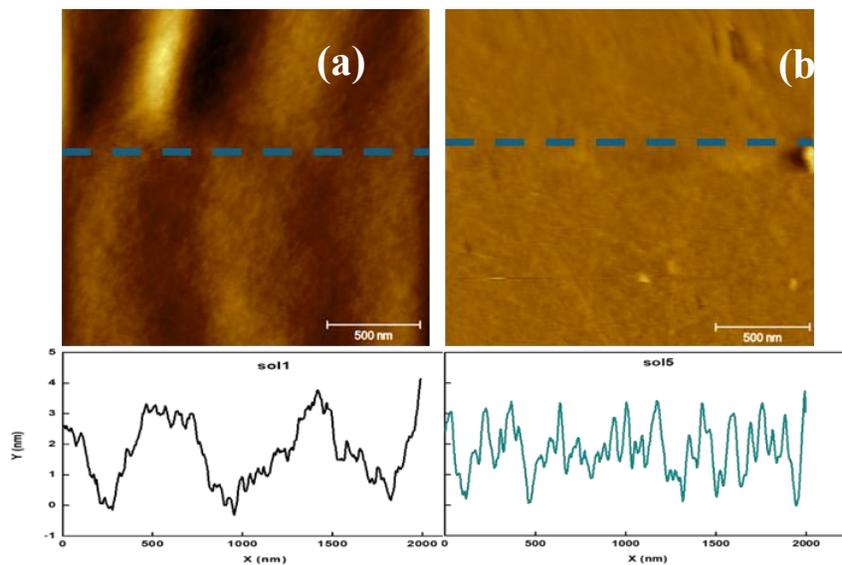
**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

D'après le cliché MEB du film hybride (Figure V.16), on observe que les deux revêtements sont denses et couvrants, sans changement d'aspect notable. Ainsi, le traitement par imprégnation dans l'eau n'a pas affecté son adhérence. En effet, ce type de revêtement hybride présente une bonne stabilité dans les milieux aqueux. L'épaisseur moyenne révélée par MEB est de  $524,3 \pm 19,3$  nm. Sachant que l'épaisseur évaluée par MEB du film hybride (**sol1**) sans imprégnation est de  $550,7 \text{ nm} \pm 50,8$  nm, on ne note pas une grande différence au niveau de l'épaisseur. Par conséquent, on peut conclure que l'imprégnation du DTPMPA n'a pas eu d'impact sur la morphologie du film.

Une analyse par AFM est effectuée alors afin de déterminer la rugosité du revêtement après l'ajout du DTPMPA.

**V.4.2.4.2 Evaluation de la rugosité par AFM**

Une analyse morphologique complémentaire par AFM a été effectuée afin d'évaluer l'impact du traitement d'imprégnation sur la rugosité du film hybride. La Figure V.17 présente une comparaison entre le **sol1** (sans DTPMPA) et le **sol5** (avec DTPMPA imprégné) déposés sur l'électrode du résonateur à quartz.



**Figure V. 17 : Analyses AFM de films hybrides déposés sur une électrode d'or de QCM issus du sol1 (a) et du sol5 (b) et les profils de la rugosité analysées aux hauteurs définis par les pointillées.**

EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

La rugosité moyenne révélée par AFM pour le **sol5** est de 1,6 nm, une valeur inférieure à celle du **sol1** qui est de 2,1 nm. Cette diminution peut s'expliquer par l'imprégnation de l'inhibiteur dans les aspérités du **sol1**.

**V.4.3 Propriétés antitartres du film hybride avec le DTPMPA imprégné**

**V.4.3.1 Vérification du régime gravimétrique**

Comme déjà mentionné dans les chapitres III et IV, l'applicabilité de l'équation de Sauerbrey nécessite la vérification du régime gravimétrique. L'évaluation de la rigidité du film se base sur la comparaison de la variation de  $\Gamma$  (notée  $\Delta\Gamma$ ) avec et sans film (dans l'eau et dans l'air) à la variation de sa fréquence de résonance notée  $\Delta f$ , dans les mêmes conditions. Les résultats ainsi obtenus pour le **sol5** sont regroupés dans le Tableau V. 8.

**Tableau V. 8 : Comparaison de  $\Delta f$  et  $\Delta\Gamma$  sans et avec film dans l'eau et dans l'air**

<b>Sol5 (TEOS/MEMO avec DTPMPA)</b>	<b><math> \Delta f </math> (Hz)</b>	<b><math> \Delta\Gamma </math> (Hz)</b>
<b>Eau</b>	23632	146
<b>Air</b>	23455	23

D'après les résultats du Tableau V.8, on voit clairement que les variations de la fréquence sont supérieures à celles de  $\Gamma$ , par conséquent il s'agit d'un film rigide et homogène.

La QCM est alors utilisée pour vérifier les propriétés antitartres du **sol5** et estimer les variations de masse.

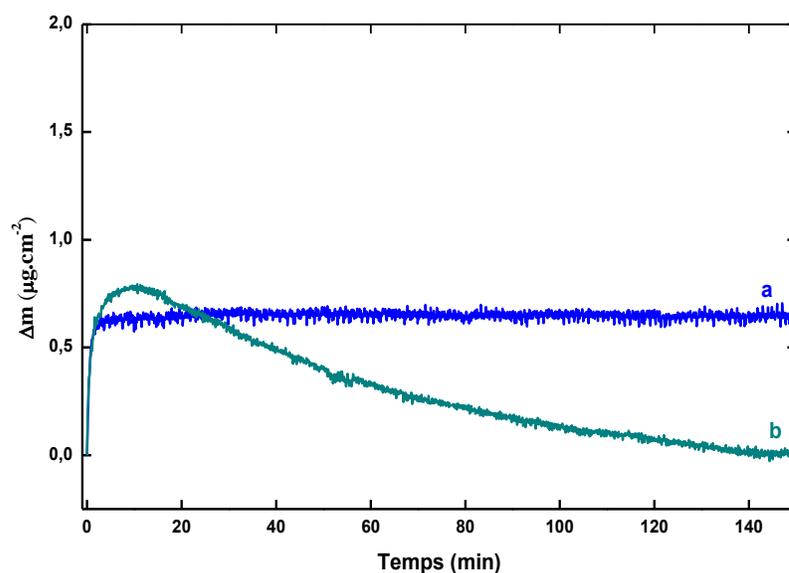
**V.4.3.2 Evaluation de la quantité déposée de  $\text{CaCO}_3$  par QCM sur le **sol5****

Des essais d'entartrage par QCM ont été effectués sur le **sol5** pour évaluer la quantité de tartre déposée en fonction du temps. Comme détaillé dans le chapitre II (voir section II.3.2.5), la solution d'essai est une eau synthétique à 25 °f dont le coefficient de sursaturation est égal à 11. Les expériences ont été menées à une température de 30 °C.

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE**

La Figure V.18 présente une comparaison de l'évolution de la variation de la masse déposée,  $\Delta m$ , en fonction du temps sur le **sol1** et le **sol5**.

*NB : Les courbes présentent la moyenne d'au moins deux essais pour chaque type de film. Le test d'entartrage avec le **sol1** a été effectué également durant 2 heures et demie afin de mieux visualiser l'effet de l'imprégnation du DTPMPA.*



**Figure V. 18 : Courbes de l'évolution de la variation de la masse ( $\Delta m$ ) obtenues par QCM pour une eau synthétique avec  $\delta = 11$  et à  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  : (a) **sol1** (TEOS/MEMO), (b) **sol5** (TEOS/MEMO avec DTPMPA imprégné).**

La courbe du **sol5** (courbe (b) Figure V.18) présente une allure distincte de celle observée avec le **sol 1** (courbe (a) Figure V.18). En effet, la masse déposée atteint une valeur maximale d'environ  $0,8\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  après 7 minutes, puis elle diminue progressivement jusqu'à s'annuler au fil du temps. La variation de la masse déposée sur le **sol1** montre la même tendance que celle révélée au chapitre III (voir Figure III.15), elle atteint un maximum d'environ  $0,7\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  puis elle se stabilise. On peut conclure alors que le mécanisme d'inhibition d'entartrage a subi une modification suite à l'ajout du DTPMPA. Initialement, lorsque les germes de  $\text{CaCO}_3$  arrivent à la surface du **sol5**, ils commencent à s'y adsorber en raison de sa nature hydrophile, favorisant ainsi leur interaction avec la surface. Comme démontré dans la première partie de ce chapitre, le DTPMPA agit principalement comme un inhibiteur de croissance. Ainsi, une fois que les germes se sont

### EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

---

accumulés à la surface, le DTPMPA s'adsorbe sur les sites actifs de croissance cristalline, ce qui affecte le développement du réseau cristallin et induit la dissolution des cristaux en les rendant moins adhérents et en facilitant leur élimination. On peut conclure alors que l'imprégnation de l'inhibiteur au sein du revêtement hybride a conduit à la formation d'une barrière protectrice à sa surface grâce à l'adsorption des molécules de DTPMPA. Cette barrière entraîne une réduction progressive de la masse déposée des particules de  $\text{CaCO}_3$ , en agissant sur leur structure cristalline.

Afin de confirmer cette hypothèse, des analyses supplémentaires ont été réalisées par XPS et spectroscopie UV-visible pour vérifier la stabilité du film et démontrer que le DTPMPA n'a pas été libéré en solution.

#### V.4.3.3 Stabilité du film après le test d'entartrage par QCM

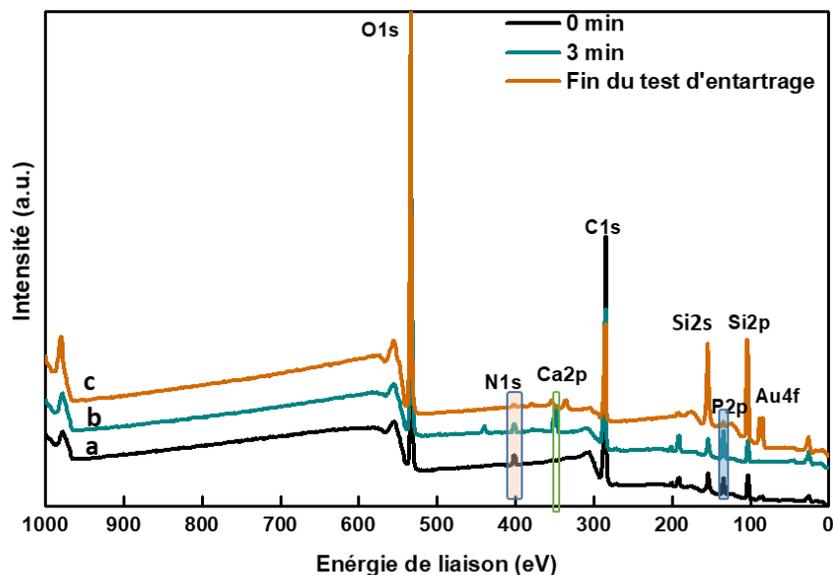
##### V.4.3.3.1 Analyse XPS du film hybride avant et après les mesures QCM

L'analyse XPS a été réalisée sur le **sol5** après 3 min et à la fin du test d'entartrage par QCM afin de vérifier la stabilité du film avec l'inhibiteur immobilisé. Ce choix est basé sur le résultat de la QCM pour vérifier la stabilité du film et la présence de DTPMPA à sa surface.

- Avant le test d'entartrage
- Après 3 minutes : cette phase correspond à l'adsorption des germes sur la surface du film.
- À la fin du test QCM : cette étape permet de confirmer la présence ou l'absence des cristaux à la fin du test.

Les spectres XPS obtenus sont présentés dans la Figure V. 19.

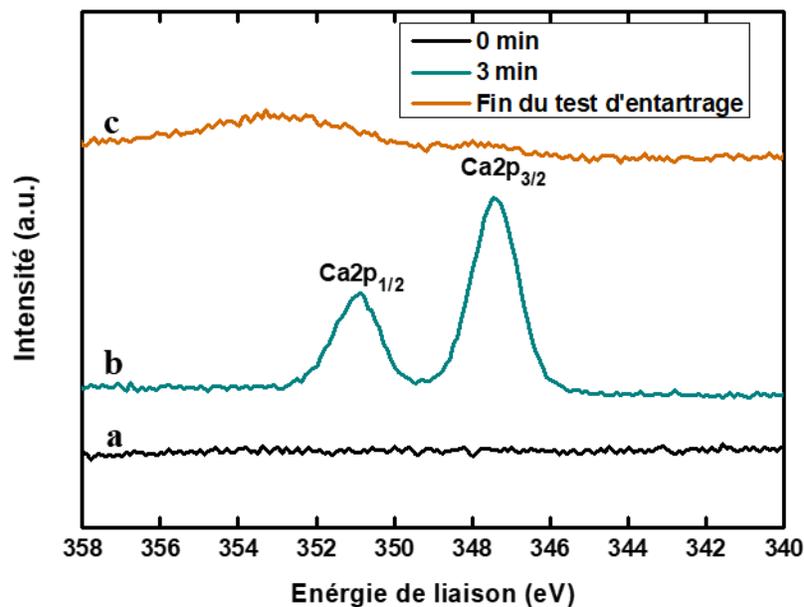
**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE**



**Figure V. 19 : Analyse XPS du sol5 : spectres généraux avant la QCM (a), après 3 min du test d'entartrage (b) et à la fin de la QCM (c)**

D'après les résultats de l'analyse XPS (Figure V.19), on révèle clairement la présence : du phosphore à une énergie de liaison de l'ordre de 134 eV et de l'azote à environ 400 eV. Ces valeurs sont cohérentes avec celles de la littérature<sup>28</sup>. Ces résultats confirment la présence du DTPMPA au sein du film avant et après le test d'entartrage. Les énergies de liaison de ces éléments restent constantes sur les trois spectres, indiquant que l'environnement chimique des éléments n'a pas subi une modification ce qui confirme la forte interaction entre le film hybride et le DTPMPA. En effet, cette stabilité est probablement due aux liaisons covalentes entre les groupements phosphonates et le réseau hybride (P-O-Si).

L'analyse XPS a permis également de vérifier l'existence du tartre à la surface du **sol5**, grâce à la détection du calcium. La Figure V.20 présente les spectres à haute résolution du calcium Ca2p.

EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE

**Figure V. 20 : Spectres de haute résolution du photopic Ca2p (Ca2p<sub>1/2</sub> et Ca2p<sub>3/2</sub>) avant la QCM (a), après 3 min du test d'entartrage (b) et à la fin de la QCM (c)**

La Figure V.20 montre clairement que le calcium a été détecté seulement dans le spectre du film après 3 minutes d'analyse QCM (Figure V.20.b), il se présente sous forme de deux contributions situées à 347 et 351 eV correspondant aux photopics Ca2p<sub>3/2</sub> et Ca2p<sub>1/2</sub>, respectivement. Il s'agit d'un résultat cohérent avec la littérature dont la contribution du calcium se manifeste normalement par un doublet spin-orbite qui correspond aux deux pics : Ca2p<sub>1/2</sub> et Ca2p<sub>3/2</sub> séparées d'environ 3,5 eV<sup>29,30</sup>. Cela indique un dépôt initial de CaCO<sub>3</sub> à la surface du sol5. Cependant, l'absence du calcium à la fin du test d'entartrage est en accord avec les mesures gravimétriques par QCM, suggérant que le dépôt initial a ensuite été éliminé.

Étant donné que l'XPS est une technique d'analyse locale de surface, une analyse complémentaire par spectrophotométrie UV-Vis a été réalisée afin de vérifier la libération éventuelle de DTPMPA durant l'analyse QCM.

EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE

---

**V.4.3.3.2 Evaluation de la concentration de DTPMPA libéré en solution après la QCM**

La spectrophotométrie UV-Vis est une technique d'analyse quantitative qui permet de déterminer les concentrations des espèces chimiques en solution en se basant sur la mesure de l'absorbance. Ainsi, elle a été utilisée afin de déterminer la concentration du DTPMPA en solution après le test d'entartrage par QCM et d'évaluer par la suite la stabilité du **sol5**.

Le DTPMPA fait partie de la famille des phosphonates et constitue la seule source de phosphore en solution. Par conséquent, la méthode utilisée repose sur le dosage du phosphore total en solution.

Cette méthode comprend deux étapes principales :

1. Premièrement, l'oxydation de toutes les formes de phosphore en milieu acide pour former des ions d'orthophosphate,
2. Dans un second temps, la réaction d'ions d'orthophosphate avec les molybdates afin de former un complexe qui change de couleur sous l'action de l'acide ascorbique, générant ainsi une coloration bleue. Ce complexe présente une absorbance maximale à 720 nm.

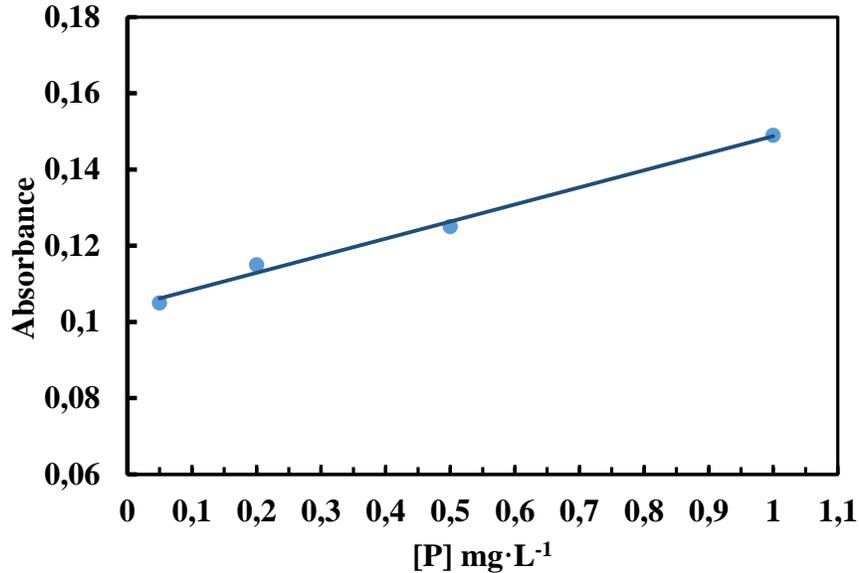
Une courbe d'étalonnage a été élaborée en premier lieu avec une gamme de concentration qui varie de  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  d'une solution de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ).

Les analyses UV-visibles ont été réalisées avec sur spectromètre Hitachi U-4001, sur une gamme de 400 à 800 nm.

La Figure V.21 présente la courbe d'étalonnage obtenue.

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE**

---



**Figure V. 21 : Courbe d'étalonnage obtenue par spectrophotométrie UV-visible d'une solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  de  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$**

L'absorbance mesurée suit la loi de Beer-Lambert décrit dans l'équation Eq.V.4 :

$$A = \varepsilon \times C \times L \quad \text{Eq.V.4}$$

Avec :

A : L'absorbance de la substance en solution

$\varepsilon$  : Le coefficient d'absorption molaire ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

C : La concentration de la substance en solution ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

L : Le trajet optique qui correspond à la largeur de la cuve (cm)

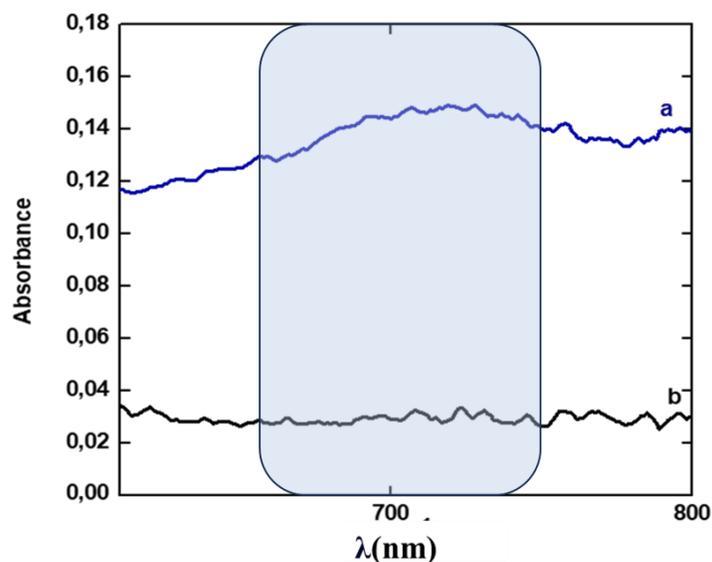
L'absorbance maximale du phosphore est observée vers 720 nm. La courbe d'étalonnage permet de déterminer le coefficient d'absorption molaire ( $\varepsilon$ ) du phosphore, il est égal à  $0,045 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La limite de détection (LOD), correspondant à la plus petite concentration détectable, est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage et elle est égale à  $0,047 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

L'évaluation de la concentration de DTPMPA libéré dans la solution est réalisée à la fin du test d'entartrage par QCM. Un échantillon de cette solution a été prélevé et a subi les mêmes étapes de préparation que les solutions étalons. La quantité de DTPMPA imprégnée, déterminée par QCM (voir section V.4.2.3), est de  $37 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ce qui équivaut à  $7,4 \mu\text{g}$  sur la surface active de la couche d'or. Cette masse de DTPMPA correspond à une quantité de phosphore de  $2 \mu\text{g}$ .

Une solution de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  à  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , équivalente à une quantité de phosphore de  $0,06 \mu\text{g}$ , a été choisie comme témoin pour comparer les deux absorbances. La quantité de phosphore dans le témoin représente 3 % de la quantité imprégnée dans le film, ce qui permet de vérifier la libération des faibles quantités de DTPMPA. Par ailleurs, cette concentration est supérieure à limite de détection (LOD).

Les courbes de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde obtenue sont présentées dans la Figure V.22, elles représentent une comparaison entre l'absorbance de la solution témoin à  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  du phosphore et l'échantillon prélevé après le test d'entartrage par QCM.



**Figure V. 22 : Spectres d'absorption UV-Vis : (a) une solution étalon de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  à  $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et (b) l'échantillon prélevé après la QCM**

### EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

---

D'après la Figure V.22 (spectre b), on remarque que l'absorbance à 720 nm de la solution après la QCM est nulle, confirmant ainsi l'absence de DTPMPA dans la solution d'essai. Ces résultats démontrent que la quantité libérée en solution est inférieure à 3%, ce qui confirme la stabilité du sol5. En effet, l'inhibiteur est resté lié au film hybride durant le test d'entartrage ce qui confirme la nature covalente de la liaison entre l'inhibiteur et le réseau hybride.

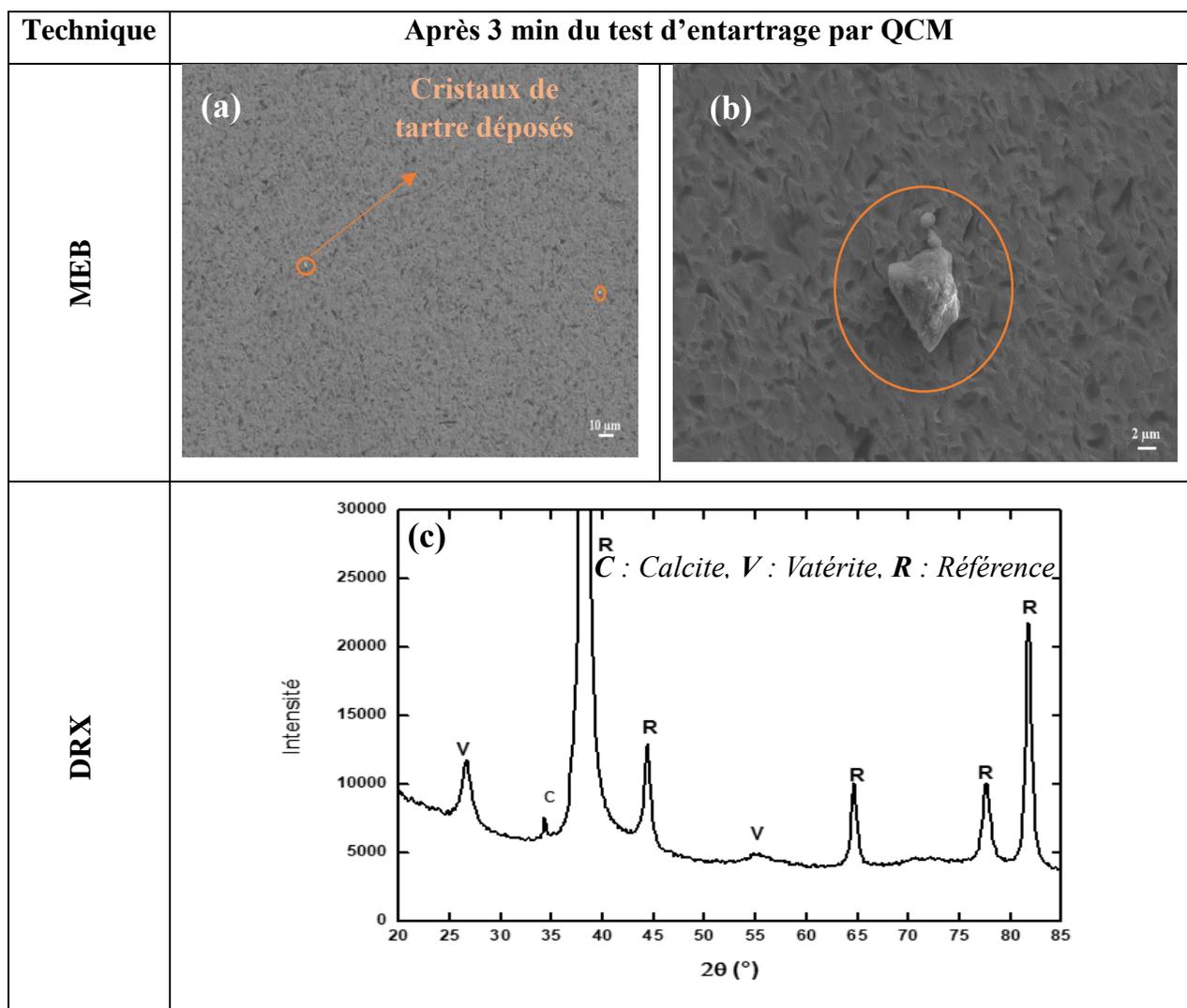
#### V.4.3.3.3 Caractérisation des cristaux formés sur la surface du film hybride imprégné par le DTPMPA par MEB et DRX

La morphologie des cristaux formés à différents stades lors du test d'entartrage par QCM a été caractérisée par MEB et DRX. L'analyse a été effectuée à trois moments clés :

- Après 3 minutes : cette phase correspond à l'adsorption des germes sur la surface du film.
- Après 30 minutes : cette phase correspond à l'élimination des cristaux sur le sol5.
- À la fin du test QCM : cette étape permet de confirmer la présence ou l'absence des cristaux à la fin du test.

La Figure V.23 présente les résultats de la caractérisation par MEB et DRX après 3 min du test QCM.

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE**

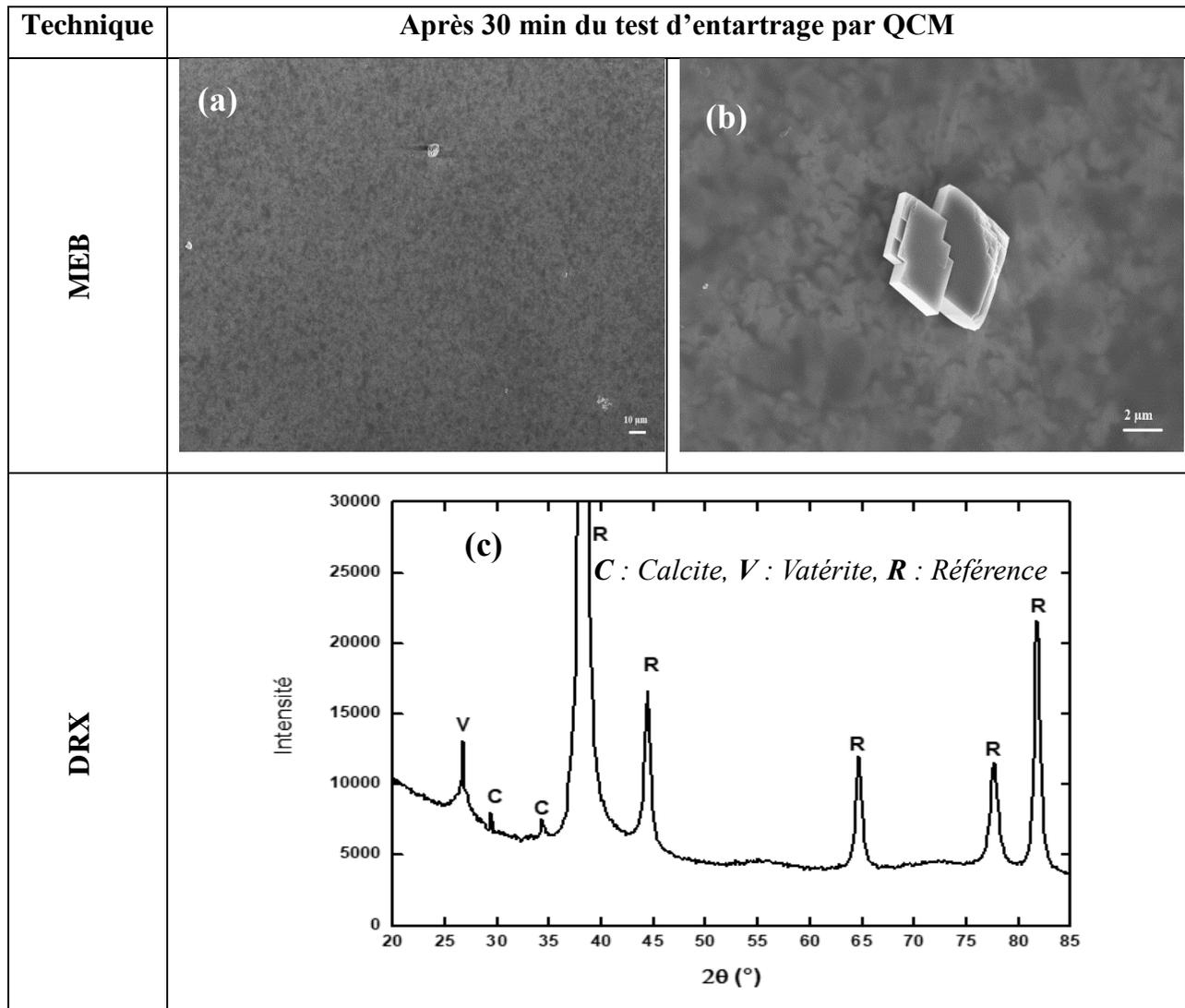


**Figure V. 23 : Micrographies MEB des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  présents après 3 min de mesures QCM sur le film sol5 (a, b) et diagramme DRX correspondant (c)**

L'analyse par MEB sur le film sol5 après 3 minutes du test d'entartrage (Figure V.21 a-b) révèle la présence de quelques cristaux. Il s'agit de la première phase d'adsorption des germes à la surface. L'analyse par DRX permet de balayer toute la surface et de déterminer les structures cristallines déposées ou/et formées. Selon le diagramme DRX (Figure V.21 c), on constate la présence de la vatérite et de la calcite.

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

Une deuxième caractérisation par MEB et DRX a été faite après 30 min du test d'entartrage, correspondant au moment où la masse déposée est en cours de diminution. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans la Figure V.24.



**Figure V. 24 : Micrographies MEB des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  présents après 30 min de mesures QCM sur le film sol5 (a, b) et diagramme DRX correspondant (c)**

D'après les deux clichés MEB (Figure V.24.a-b), on remarque la présence de quelques cristaux de tartre. Les cristaux de calcite révélés présentent des défauts dans leur structure, ce qui met en

**EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE**

évidence l'action du DTPMPA sur le réseau cristallin. Le diagramme DRX (Figure V.24.c) démontre la présence de la calcite (pics à 29 ° et 35 °) et de la vatérite (pic caractéristique à 27 °).

L'analyse DRX permet aussi de déterminer les fractions molaires de chaque variété cristalline. Le Tableau V.9 regroupe ainsi les pourcentages déterminés pour chaque phase d'analyse.

**Tableau V. 9 : Fractions molaires des différentes formes cristallines présentes sur le film sol5.**

Stade	% Vatérite	% Calcite
Après 3 min	94	6
Après 30 min	92	8

On constate que les fractions molaires de la vatérite et de la calcite restent relativement proches pour chaque phase d'analyse. Bien que le contact avec l'inhibiteur favorise l'apparition de la forme cristalline la plus stable, la calcite<sup>15</sup>, on remarque que sa fraction molaire après 30 minutes n'a pas subi une augmentation significative. Ceci est peut-être dû au temps de contact relativement court entre le DTPMPA et les germes en solution, car on travaille avec un flux continu. Cela diminue le temps de contact entre le DTPMPA et les particules de tartre.

Enfin, à la fin du test QCM, une analyse par MEB a été effectuée sur le film **sol5**. Les caractérisations obtenues ont démontré l'absence des cristaux à la surface du film **sol5** à la fin de la QCM. Ce résultat est cohérent avec l'analyse QCM et XPS qui ont également prouvé l'absence des cristaux à la fin du test d'entartrage.

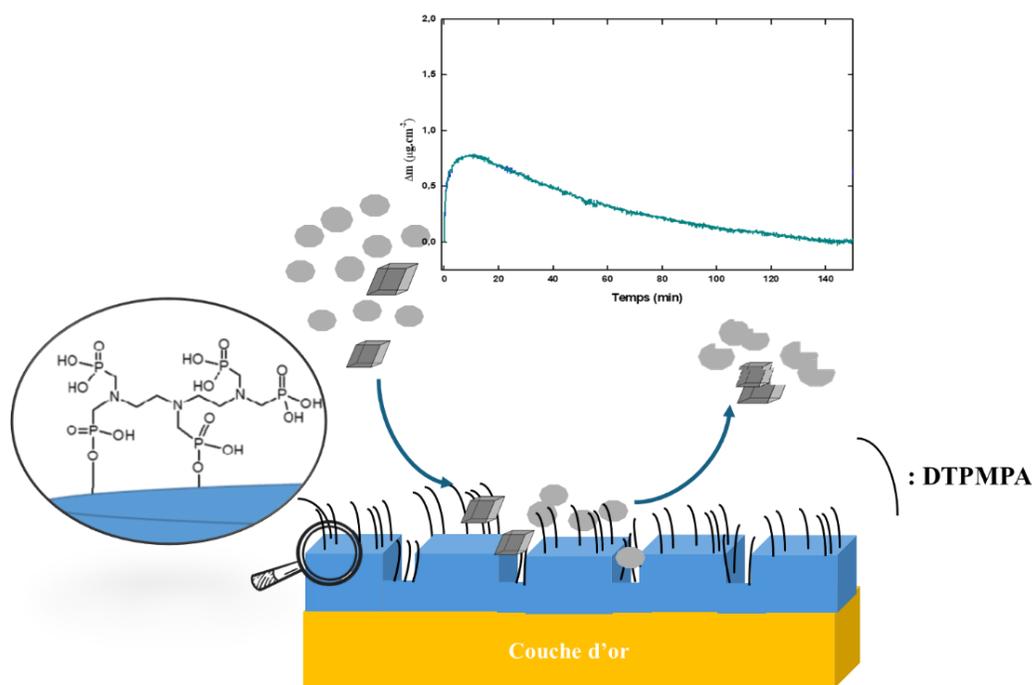
L'analyse MEB a révélé l'effet du DTPMPA sur les cristaux adsorbés à la surface. En effet, il a induit l'apparition des défauts dans le réseau cristallin des particules de CaCO<sub>3</sub>, ce qui diminue leur adhérence et favorise leur élimination. Cela explique la diminution de la masse déposée observée par QCM.

#### **V.4.4 Conclusion**

Dans cette deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié l'effet de l'imprégnation du DTPMPA au sein d'un film hybride à base de TEOS et de MEMO (sol5). Notre objectif était d'évaluer

## EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

l'impact de cette modification sur les propriétés antitartres du film. Une série de caractérisations morphologiques par MEB et DRX et chimiques par FTIR et XPS a confirmé l'imprégnation réussie du DTPMPA. Les interactions de nature covalente avec le réseau des siloxanes ont été mises en évidence lors de la caractérisation du revêtement, expliquant ainsi sa stabilité après cette imprégnation avec le DTPMPA. L'efficacité antitartre de ce revêtement a été évaluée par QCM. Les résultats obtenus ont révélé une modification du mécanisme d'inhibition du dépôt de tartre. En effet, la quantité de tartre adsorbée atteint une valeur maximale de  $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  au bout de 7 minutes, puis diminue progressivement avec le temps jusqu'à l'élimination complète des cristaux. Ce mécanisme s'explique par l'action du DTPMPA sur les mécanismes d'adsorption et de coalescence des différents germes, comme illustré dans la Figure V.25.



**Figure V. 25 : Schéma récapitulatif du mécanisme d'action du film sol5 sur la formation du tartre.**

L'inhibiteur a induit l'apparition des défauts dans les structures cristallines en s'adsorbant sur les sites actifs, favorisant ainsi leur élimination.

Ce résultat souligne l'importance de la modification de la surface des films hybrides par le DTPMPA. En effet, ces films ont montré une excellente efficacité antitartre mais sans inhibition

### EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE TARTRE

---

totale. Le choix d'un inhibiteur de la famille des phosphonates s'avère pertinent en raison de sa stabilité dans le film, confirmée par les analyses XPS et par spectroscopie d'UV-visible. Des études ultérieures ont exploré l'utilisation d'autres types d'inhibiteur à base de cations métalliques piégés dans des films hybrides<sup>31</sup>, mais leur performance antitartre se révèlent nettement bien inférieures à celles de notre revêtement modifié avec le DTPMPA.

**Références bibliographiques**

1. Studnik, H., Liebsch, S., Forlani, G., Wieczorek, D., Kafarski, P., Lipok, J. Amino polyphosphonates – chemical features and practical uses, environmental durability and biodegradation. *New Biotechnology* **32**, 1–6 (2015).
2. Nowack, B. Environmental chemistry of phosphonates. *Water Research* **37**, 2533–2546 (2003).
3. Rott, E., Minke, R., Bali, U. & Steinmetz, H. Élimination des phosphonates des eaux usées industrielles avec traitement UV/Fe II, Fenton et UV/Fenton. *Water Research* **122**, 345–354 (2017).
4. Phan, T. T., Bentiss, F. & Jama, C. Structural and anticorrosion performance characterization of phosphosilicate sol–gel coatings prepared from 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate and bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate. *Progress in Organic Coatings* **89**, 123–131 (2015).
5. Lourteau, T., Berriche, H., Kécili, K., Heim, V., Bricault, D., Litaudon, M., Cachet, X., Roussi, F., Perrot, H., Horner, O., Cheap-Charpentier, H. Scale inhibition effect of *Hylocereus undatus* solution on calcium carbonate formation. *Journal of Crystal Growth* **524**, 125161 (2019).
6. Cheap-Charpentier, H., Gelus, D., Pécol, N., Perrot, H., Lédion, J., Horner, O., Sadoun, J., Cachet, X., Litaudon, M., Roussi, F. Antiscalant properties of *Spergularia rubra* and *Parietaria officinalis* aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth* **443**, 43–49 (2016).
7. Peronno, D., Cheap-Charpentier, H., Horner, O. & Perrot, H. Study of the inhibition effect of two polymers on calcium carbonate formation by fast controlled precipitation method and quartz crystal microbalance. *Journal of Water Process Engineering* **7**, 11–20 (2015).
8. Chen, C., Lei, W., Xia, M., Wang, F. & Gong, X. Molecular modeling of several phosphonates onto the stepped calcite (011) surface. *Desalination* **309**, 208–212 (2013).

EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE

---

9. Lin, Y.-P. & Singer, P. C. Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. *Water Research* **39**, 4835–4843 (2005).
10. Abdel-Aal, N. & Sawada, K. Inhibition de l'adhésion et de la précipitation du CaCO<sub>3</sub> par l'aminopolyphosphonate. *Journal of Crystal Growth* **256**, 188–200 (2003).
11. Ketrane, R., Saidani, B., Gil, O., Leleyter, L. & Baraud, F. Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. *Desalination* **249**, 1397–1404 (2009).
12. Li, A., Zhang, H., Liu, Q. & Zeng, H. Effects of chemical inhibitors on the scaling behaviors of calcite and the associated surface interaction mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science* **618**, 507–517 (2022).
13. Zhu, Y., Li, H., Zhu, M., Wang, H. & Li, Z. Dynamic and active antiscaling via scale inhibitor pre-stored superhydrophobic coating. *Chemical Engineering Journal* **403**, 126467 (2021).
14. Sousa, M. F. B. & Bertran, C. A. New methodology based on static light scattering measurements for evaluation of inhibitors for in bulk CaCO<sub>3</sub> crystallization. *Journal of Colloid and Interface Science* **420**, 57–64 (2014).
15. Xyla, A. G., Mikroyannidis, J. & Koutsoukos, P. G. The inhibition of calcium carbonate precipitation in aqueous media by organophosphorus compounds. *Journal of Colloid and Interface Science* **153**, 537–551 (1992).
16. Tang, Y., Yang, W., Yin, X., Liu, Y., Yin, P., Wang, J. Investigation of CaCO<sub>3</sub> scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP. *Desalination* **228**, 55–60 (2008).
17. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik* **155**, 206–222 (1959).

EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE

---

18. Gabrielli, C., Maurin, G., Poindessous, G. & Rosset, R. Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process. *Journal of Crystal Growth* **200**, 236–250 (1999).
19. Barchiche, Ch., Deslouis, C., Gil, O., Joiret, S., Refait, Ph., Tribollet, B. Role of sulphate ions on the formation of calcareous deposits on steel in artificial seawater; the formation of Green Rust compounds during cathodic protection. *Electrochimica Acta* **54**, 3580–3588 (2009).
20. Tlili, M. M., Benamor, M., Gabrielli, C., Perrot, H. & Tribollet, B. Influence of the Interfacial pH on Electrochemical CaCO<sub>3</sub> Precipitation. *J. Electrochem. Soc.* **150**, C765 (2003).
21. Johannsmann, D., *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research: Fundamentals and Modeling*, Ed. by Springer, 215 (2015).
22. Cheap-Charpentier, H., Horner, O., Lédion, J. & Perrot, H. Study of the influence of the supersaturation coefficient on scaling rate using the pre-calcified surface of a quartz crystal microbalance. *Water Research* **142**, 347–353 (2018).
23. Plummer, L. N. & Busenberg, E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1011–1040 (1982).
24. Gritli, M., Cheap-Charpentier, H., Horner, O., Perrot, H. & Ben Amor, Y. Scale inhibition properties of metallic cations on CaCO<sub>3</sub> formation using fast controlled precipitation and a scaling quartz microbalance. *DWT* **167**, 113–121 (2019).
25. Liu, L., Pan, Y., Zhao, Y., Cai, W., Gui, Z., Hu, Y., Wang, X. Self-assembly of phosphonate-metal complex for superhydrophobic and durable flame-retardant polyester–cotton fabrics. *Cellulose* **27**, 6011–6025 (2020).

EFFET DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU FILM HYBRIDE AVEC UN INHIBITEUR DE  
TARTRE

---

26. Zhu, Y.-P., Ren, T.-Z. & Yuan, Z.-Y. Hollow cobalt phosphonate spherical hybrid as high-efficiency Fenton catalyst. *Nanoscale* **6**, 11395–11402 (2014).
27. Palencia, M. Functional transformation of Fourier-transform mid-infrared spectrum for improving spectral specificity by simple algorithm based on wavelet-like functions. *Journal of Advanced Research* **14**, 53–62 (2018).
28. Feng, B., Weng, J., Yang, B. C., Qu, S. X. & Zhang, X. D. Characterization of titanium surfaces with calcium and phosphate and osteoblast adhesion. *Biomaterials* **25**, 3421–3428 (2004).
29. Kiehl, J., Ben-Azzouz, C., Dentel, D., Derivaz, M., Bischoff, J.L., Delaite, C., Bistac, S. Grafting process of ethyltrimethoxysilane and polyphosphoric acid on calcium carbonate surface. *Applied Surface Science* **264**, 864–871 (2013).
30. Acheson, J.G., Robinson, L., McKillop, S., Wilson, S., McIvor, M.J., Meenan, B.J., Boyd, A.R. TOFSIMS and XPS characterisation of strontium in amorphous calcium phosphate sputter deposited coatings. *Materials Characterization* **171**, 110739 (2021).
31. Gritli, M., Cheap-Charpentier, H., Perrot, H., Horner, O. & Ben Amor, Y. Scaling inhibition by sol-gel phosphosilicate hybrid films: Influence of doping Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> cations. *Surface and Coatings Technology* **443**, 128597 (2022).

## **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

---

## Conclusion générale

Ce projet de thèse s'est concentré principalement sur l'élaboration et l'étude de revêtements hybrides fonctionnalisés élaborés par le procédé sol-gel pour éviter les dépôts de tartre.

L'objectif principal de ce projet était de développer une méthode durable d'inhibition du tartre, un phénomène fréquent dans les installations d'eau qui engendre de nombreux problèmes techniques et environnementaux. Ces revêtements ont été préparés par la méthode sol-gel à partir d'organosilanes et déposés par dip-coating sur différentes surfaces métalliques comme l'or et l'acier inoxydable 316L.

Le premier film élaboré, à base d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et de 3-triméthoxysilyl propyl méthacrylate (MEMO), a servi de revêtement de référence. La caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB) et microscope à force atomique (AFM) a révélé un film homogène avec un aspect moins rugueux que celui des supports métalliques sur lequel il est élaboré. L'évaluation de ses performances antitartres, réalisée à l'aide de différents outils basés sur la microbalance à cristal de quartz (QCM), a démontré son efficacité contre l'entartrage. En effet, les résultats ont montré que le film hybride réduisait efficacement la formation des dépôts de tartre et modifiait la morphologie des cristaux déposés, confirmant son impact sur le mécanisme d'entartrage. Cependant, ce revêtement n'a pas permis une inhibition totale du tartre.

L'augmentation de l'hydrophobicité du film hybride s'est révélée être un paramètre clé pour contrôler la formation hétérogène de tartre. Deux approches ont été explorées dans ce travail :

- Ajout d'acide stéarique : L'insertion d'acide stéarique, un acide gras hydrophobe, au sein du revêtement hybride a permis d'augmenter son hydrophobicité d'environ 15 %. La quantité de  $\text{CaCO}_3$  déposée et évaluée par QCM a ainsi diminué de  $0,7 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  (sans acide stéarique) à  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  en présence de cet acide gras.
- Utilisation de l'éthyltriméthoxysilane (ETEOS) : Ce précurseur plus hydrophobe que le MEMO, a permis d'obtenir un revêtement plus hydrophobe avec de meilleures performances antitartres. En effet, la quantité déposée de  $\text{CaCO}_3$ , évaluée par QCM, a été réduite à environ  $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Cette étude a démontré l'influence de l'hydrophobicité sur les propriétés antitartres des revêtements hybrides. En effet, l'augmentation de l'hydrophobicité limite le dépôt de  $\text{CaCO}_3$

en réduisant les interactions entre la solution contenant les germes de tartre et la surface du matériau. Par ailleurs, l'hydrophobicité influence la morphologie des cristaux, en particulier en les rendant moins adhérents à la surface. Cette modification favorise la création de défauts dans le réseau cristallin et facilite ainsi leur élimination. Néanmoins, une inhibition totale de l'entartrage n'a pas été obtenue.

Pour améliorer les performances antitartres, l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMPA), un inhibiteur de tartre, a été imprégné au sein du film de référence (TEOS/MEMO). Tout d'abord, l'évaluation de l'efficacité du DTPMPA seul, introduit directement en solution, a révélé son potentiel remarquable en tant qu'inhibiteur à des faibles concentrations. En effet, la précipitation contrôlée rapide (PCR) a montré une inhibition totale du tartre avec seulement  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , ce qui prouve son efficacité. À titre de comparaison, l'acide polyaspartique (PASP), étudié précédemment au laboratoire LISE par la même méthode, inhibe totalement la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  à environ  $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'efficacité de cet inhibiteur seul, en solution, a également été évaluée par une combinaison de méthodes basées sur la QCM, une première pour cet inhibiteur. Cette approche a permis de mieux comprendre son mécanisme d'inhibition. En effet, la microbalance à cristal de quartz couplée à l'électrochimie (EQCM) a évalué son impact sur la précipitation hétérogène sur une surface métallique, démontrant une inhibition totale pour une concentration égale de  $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . La microbalance à cristal de quartz avec une surface pré-entartrée (SQCM) a permis de détecter les faibles masses de  $\text{CaCO}_3$  déposées sur la surface pré-entartrée et de déterminer son effet sur l'énergie d'activation de l'entartrage. L'analyse morphologique par MEB et la QCM avec la mesure du facteur de dissipation (QCM-D) ont confirmé l'effet inhibiteur du DTPMPA sur la formation du tartre. En effet, le DTPMPA agit en provoquant une distorsion des cristaux déposés en surface, ce qui se manifeste par une modification morphologique de ceux-ci.

Dans un second temps, l'imprégnation de DTPMPA au sein du film hybride de référence a permis de montrer qu'il modifie le mécanisme d'inhibition de  $\text{CaCO}_3$ , comme le révèle l'analyse par QCM. En effet, la quantité de  $\text{CaCO}_3$  déposée atteint une valeur maximale de  $0,8 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  après 7 minutes, puis, diminue progressivement jusqu'à l'élimination complète des cristaux. Ce phénomène s'explique par l'action de l'inhibiteur sur la structure cristalline. L'adsorption des groupements phosphonates sur les sites actifs de croissance induit une

distorsion du réseau cristallin. Par conséquent, les germes deviennent moins adhérents et sont facilement éliminés par le flux de la solution.

La stabilité du DTPMPA au sein du film a été évaluée à l'aide des analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et spectroscopie UV-visible. Ces caractérisations ont démontré que le DTPMPA est stable dans le revêtement, suggérant la formation de liaisons covalentes entre le réseau hybride et les groupements phosphonates du DTPMPA.

### Perspectives

Ce projet constitue une étude préliminaire pour prouver l'efficacité des revêtements hybrides contre l'entartrage, ouvrant la voie à plusieurs axes d'amélioration :

- **Augmentation de l'hydrophobicité** : Dans ce cadre, il sera judicieux d'élaborer des films plus hydrophobes en utilisant des précurseurs à chaînes carbonées plus longues, comme le 1,2-bis(triméthoxysilyl)décane.
- **Utilisation d'inhibiteurs verts** : Il conviendra d'explorer des inhibiteurs biosourcés, plus respectueux de l'environnement que le DTPMPA, pour des solutions durables.
- **Validation des performances** : Dans ce cadre, il faudra tester les revêtements hybrides imprégnés de DTPMPA sur une installation pilote, réaliser des essais antitartres en conditions réelles avec de l'eau du robinet, et évaluer la durabilité des revêtements face à divers paramètres tels que la température et la pression.

## Résumé

Ce projet concerne le développement de différents revêtements hybrides (organiques-inorganiques) fonctionnalisés, élaborés par le procédé sol-gel, pour lutter contre l'entartrage, un problème majeur causé par la précipitation de minéraux, principalement le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). Contrairement aux méthodes classiques basées sur l'ajout de molécules antitartres dans l'eau, ces revêtements offrent une solution durable en inhibant directement la formation du tartre à la surface d'un matériau.

Les performances antitartres de ces films ont été évaluées avec précision grâce à un ensemble d'outils basés sur la microbalance à cristal de quartz (QCM), une technique très sensible capable de détecter les faibles masses déposées à la surface d'un résonateur à quartz. Les résultats ont montré une amélioration significative des performances antitartres des surfaces revêtues par rapport aux surfaces métalliques nues.

L'influence de l'hydrophobicité sur l'inhibition du tartre a été étudiée en utilisant des réactifs et des précurseurs plus hydrophobes pour la synthèse des revêtements. Les résultats ont confirmé le rôle important de ce paramètre dans la lutte contre l'entartrage, démontrant que le film le plus hydrophobe présentait les meilleures performances antitartres.

Enfin, les propriétés antitartres de films hybrides ont été étudiées, après avoir été imprégnés d'un inhibiteur, l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMPA). Cette stratégie a permis d'obtenir une inhibition totale de la formation de  $\text{CaCO}_3$  avec une valeur de l'énergie de formation du tartre, estimée par QCM, très élevée. Ce résultat a montré le potentiel prometteur de ces revêtements comme une alternative durable aux méthodes classiques d'inhibition du tartre, offrant une protection totale de la surface tout en préservant la qualité de l'eau.

**Mots-clés :** Entartrage, Microbalance à cristal de quartz, précipitation contrôlée rapide, Phosphonates, Sol-gel, Revêtement hybride, Inhibition, DTPMPA

# Abstract

This project is focused on the development of functionalized hybrid coatings (organic-inorganic) prepared by the sol-gel process for antiscaling applications. Scale, a major issue caused by mineral precipitation, mainly the calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), poses significant problems in various industries. These coatings offer a durable solution by directly inhibiting scale formation on the surface, unlike conventional scale inhibition methods that involve the addition of antiscalants directly into water.

The antiscaling performance of these films was accurately assessed using a set of tools based on the quartz crystal microbalance (QCM), a highly sensitive technique to detect small masses of deposits on the surface. The results demonstrated a significant improvement in the antiscaling efficiency of coated surfaces compared to uncoated surfaces.

The influence of the hydrophobicity on scale inhibition was investigated by using more hydrophobic reagents and precursors for coating elaboration. The results confirmed the fundamental role of this parameter in the scaling process, as the most hydrophobic film exhibited the best anti-scaling performance.

The final phase of the project involved studying the antiscaling properties of hybrid coatings impregnated with an inhibitor, diethylenetriamine pentamethylene phosphonic acid (DTPMPA). This strategy successfully achieved total inhibition of  $\text{CaCO}_3$  formation on the surface, as the energy of scale formation, estimated through QCM measurements, showed the highest value. This outcome highlighted the great potential of these coatings as a sustainable alternative to conventional scale inhibition methods, allowing total inhibition of scaling without compromising water quality.

**Keywords:** Scaling, Quartz crystal microbalance, Fast controlled precipitation, Phosphonates, Sol-gel, Hybrid coating, Inhibition, DTPMPA