

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

Manel Gritli

▶ **To cite this version:**

Manel Gritli. 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. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université; Université de Tunis El Manar, 2019. Français. NNT : 2019SORUS623 . tel-03438105

HAL Id: tel-03438105
https://theses.hal.science/tel-03438105

Submitted on 21 Nov 2021

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.

THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ TUNIS EL MANAR

DE SORBONNE UNIVERSITÉ

École Doctorale Mathématiques, Informatique, Sciences et Technologies des Matériaux (MIMST)

École Doctorale Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (ED388)

Laboratoire Sciences et Technologies de l'Environnement LR09ES16

Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques UMR8235

Présentée par

MANEL GRITLI

Pour obtenir le grade de

Docteur en chimie

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

Soutenue le **19/11/2019**, devant le jury composé de :

Président	**M. ALOUANI Khaled**	**Professeur, FST**
Examinateur	**Mme. LABERTY-ROBERT Christel**	**Professeur, Sorbonne Université**
Rapporteurs	**M. MUHR Hervé**	**Directeur de Recherche, CNRS**
	Mme. DHOUIBI Leila	**Professeure, IPEIT**
Directeurs de thèse	**M. HORNER Olivier**	**Directeur de recherche et de l'innovation, EPF**
	M. BEN AMOR Yasser	**Maître de Conférences, ISSTE de Borj-Cédria**
Invités	**M. PERROT Hubert**	**Directeur de Recherche, CNRS**
	Mme. CHEAP-CHARPENTIER Hélène	**Enseignant chercheur, EPF**

Résumé

Le phénomène d'entartrage, principalement lié à la précipitation du carbonate de calcium ($CaCO_3$) est très largement rencontré dans les industries et les circuits utilisant de l'eau. Sa présence entraîne des problèmes à la fois techniques et économiques. La prévention et la mise en place de moyens de lutte contre l'entartrage constituent une préoccupation majeure des chercheurs qui s'intéressent à ce phénomène.

Ce travail de thèse décrit l'influence des cations métalliques cuivre (II) et zinc (II) sur la précipitation de $CaCO_3$. La première partie met l'accent sur l'effet inhibiteur de ces ions vis-à-vis de l'entartrage, dans des eaux synthétiques de 25 et 50°F. Les investigations sont menées en utilisant la méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) et la microbalance à cristal de quartz avec une surface pré-entartrée (SQCM). Ces mesures permettent de suivre le processus de germination et de croissance du carbonate de calcium en solution et sur la surface métallique pré-entartrée. Les résultats montrent que les ions Zn^{2+} et Cu^{2+} jouent un rôle important sur la cinétique de la formation de $CaCO_3$. Ils agissent comme des retardateurs du phénomène d'entartrage.

La deuxième partie est dédiée à l'étude du phénomène d'entartrage sur une surface en acier prétraitée par un film hybride organique-inorganique (films à bases de polysiloxanes) déjà testé contre la corrosion, élaboré par le procédé sol–gel. Les méthodes QCM et la chronoampérométrie (CA) ont permis le suivi de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium sur la surface recouverte par les polymères synthétisés dopés aux cations cuivre et zinc. L'idée est d'agir directement sur la surface métallique en contact de l'eau sans modifier la composition et la nature de l'eau en question. Les résultats obtenus ont montré que le dopage des cations métalliques améliore l'effet antitartre du film.

Mots clés : Cations métalliques, Dopage de film, Entartrage, Inhibition, Microbalance à cristal de quartz avec une surface pré-entartrée, Précipitation contrôlée rapide, Revêtement sol–gel.

Abstract

Scaling phenomenon, mainly related to the precipitation of calcium carbonate ($CaCO_3$), is widely encountered in industry using water. It is necessary to find solutions in order to control scale deposition.

This thesis describes the influence of two metallic cations, copper (II) and zinc (II), on the $CaCO_3$ precipitation. The first part focuses on the inhibitory effect of these ions on scaling in synthetic waters of 25 and 50 °F. Investigations are conducted using Fast Controlled Precipitation method (FCP) and Scaling Quartz Crystal Microbalance (SQCM). These measurements make it possible to follow the nucleation and growth processes of calcium carbonate in solution and on the pre-calcareous metallic surface. The results show that Zn^{2+} and Cu^{2+} ions play an important role in the kinetics of $CaCO_3$ formation. They act as retarders of the scaling phenomenon.

The second part is devoted to the study of the scaling phenomenon on a steel surface pretreated with an organic-inorganic hybrid film (polysiloxane-based films) already tested against corrosion, developed in an original way using the sol–gel process. The QCM and chronoamperometric (CA) methods allowed the monitoring of calcium carbonate precipitation kinetics on the surface covered by the synthesized polymers doped with copper and zinc cations. The idea is to act directly on the metallic surface in contact with the water without modifying the composition and the nature of the water in question. The obtained results show that the doping of the metal cations improves the anti-scaling effect of the film.

Key words: Metallic cations, Film doping, Scaling, Inhibition, Scaling Quartz crystal microbalance, Fast controlled precipitation, Sol–gel coating.

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés, dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université Tunis El Manar et Sorbonne Université, au sein des Laboratoires de Recherche Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) à Paris et Sciences et Technologies de l'Environnement de Borj-Cédria. Elle a été financée durant 4 ans successivement par une bourse Erasmus +, un projet PHC-Utique et par une bourse du Banque Islamique de Développement.

Ma reconnaissance, tout d'abord, s'adresse à Monsieur François HUET, ancien Directeur du LISE, pour m'avoir accueillie pour effectuer ce travail au sein du LISE.

Je tiens à adresser aussi mes plus vifs remerciements à Monsieur Hubert PERROT, Directeur actuel du LISE, pour sa contribution fructueuse dans les travaux de cette thèse et pour son soutien scientifique et morale durant ma présence au sein du laboratoire.

Je souhaite exprimer ma profonde et sincère gratitude à mes directeurs de thèse, Monsieur Olivier HORNER, Directeur de Recherche et de l'Innovation à l'EPF (HDR), et Monsieur Yasser BEN AMOR, Maître de Conférences à l'Institut Supérieur des Sciences et des Technologies de l'Environnement de Borj-Cédria. Ils m'ont fait profiter de leur grande expérience dans le domaine de la recherche scientifique. Ils ont contribué par leurs disponibilités, leurs conseils scientifiques et les aides techniques à l'aboutissement de ce travail.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Madame Hélène CHEAP–CHARPENTIER, enseignant-chercheur à l'EPF, qui a suivi avec constance et rigueur mes recherches. Ses conseils efficaces et les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eu ensemble m'ont permis d'avancer dans mon travail.

Je tiens encore à remercier sincèrement plusieurs personnes qui ont contribué de près ou de loin à ces travaux la thèse :

- Madame Françoise PILLIER, Monsieur Cyrille BAZIN et Madame Florence BILLON, pour leur disponibilité et leur aide en microscopie électronique à balayage, mesure de diffraction des rayons X et dépôt d'acier sur le quartz.

- Les membres de l'équipe technique (Daniel ROSE, Antoine LORET et Axel DESNOYERS DE MARBAIX) et administrative (Isabelle LEFEBRE et Martine CHADUC) du LISE, pour avoir faciliter le déroulement de cette thèse.

J'exprime ma sympathie aux doctorants et stagiaires et plus généralement à toutes les personnes qui m'ont accompagnée durant ce séjour au LISE.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur Khaled ALOUANI, Professeur de chimie au Laboratoire de Chimie Analytique et Électrochimie, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar pour l'honneur qu'il m'a accordé en acceptant de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Hervé MUHR, Chargé de Recherche CNRS à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy et Madame Leila DHOUIBI, Professeur à l'Ecole Préparatoire des Etudes d'Ingénieurs de Tunis, Université de Tunis et Madame Christel LABERTY-ROBERT, Professeur de Sorbonne Université, pour avoir juger ce travail mais également pour l'intérêt qu'ils y ont porté ainsi que les commentaires précieux qu'ils ont formulé.

Je dédie ce travail

A mon cher père et ma chère mère
A mon mari
A ma fille
A mon frère et ma sœur
A tous mes amis

Liste des abréviations, définitions et symboles

BMPE : Bis [2–(methactyloyloxy)ethyl]phosphate

CA : Chronoampérométrie

$CaCO_3$: Carbonate de calcium

CO_2 : Dioxyde de carbone

DRX : Diffraction aux rayons X

E : Efficacité (%)

ECS : Electrode au calomel saturée

EDX : Spectroscopie à dispersion d'énergie

°F : Degré Français, unité de mesure de concentration
($1°F = 10^{-4}$ mol.L^{-1} de Ca^{2+} = 4 mg.L^{-1} de Ca^{2+})

f_0 : Fréquence propre de la microbalance dans l'air (Hz)

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

G_L : Enthalpie libre du liquide

G_S : Enthalpie libre du solide

K_1 et K_2 : Constantes de 1ère et de la 2ème dissociation de l'acide carbonique

K_H : Constante d'Henry

K_s : Coefficient de sensibilité de la microbalance à quartz ($Hz.g^{-1}.cm^2$)

LISE : Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques

M : Un métal

MEB : Microscope électronique à balayage

MES : Matière en suspension

MEMO : 3 – (trimethoxysilyl) propyl methacrylate

$M(OR)_n$: Alcoxydes métalliques

N : Numéro de l'harmonique

OR : Un groupement alcoxy

PCR: Précipitation contrôlée rapide

P_{CO2} : Pression partielle du $CO_{2\,(g)}$

PER : Polyéthylène réticulé

QCM : Microbalance à cristal de quartz

R : Une chaine alkyle

R* : Le rayon critique

S : Surface active de l'électrode métallique déposée sur le quartz (cm^2)

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

SQCM : Microbalance à cristal de quartz pré-entartrée

T : Température

TH : Titre hydrotimétrique

T_E : Temps d'entartrage

T_G : Température de fusion

T_F : Temps de germination

V : Volume

V_E : Vitesse d'entartrage

δ : Coefficient de sursaturation

ρ_{NT} : Résistivité de l'eau non traitée

ρ_T : Résistivité de l'eau traitée avec un inhibiteur

Δf : Différence de fréquence de résonance (Hz)

Δf_m : Variation de la fréquence de la microbalance (Hz)

Liste des figures

Chapitre I : Etat de l'art de l'étude de l'entartrage

Figure I-1 : Représentation schématique des échanges de matière avec les différentes interfaces et les réactions en phase liquide.

Figure I-2: Diagramme de prédominance des espèces carbonatées en fonction du pH.

Figure I-3 : Nature des eaux en fonction de δ et domaine thermodynamiques des entartrages.

Figure I-4 : Variation de la variation d'enthalpie libre en fonction du rayon de germe.

Figure I-5 : Les différentes variétés cristallographiques du carbonate de calcium.

Figure I-6 : Comparaison des vitesses d'entartrage entre les différents types de matériaux constituant des canalisations.

Chapitre II : Matériels et méthodes d'étude d'entartrage

Figure II-1: Dispositif expérimental de la méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR).

Figure II-2: Courbe de résistivité et de pH en fonction du temps, pour une eau synthétique en absence d'inhibiteur, 30°C, concentration initiale [Ca^{2+}] = 100 mg.L^{-1}.

Figure II-3: Disque de quartz en vue de face.

Figure II-4: Cellule à jet immergé utilisée pour le nettoyage électrochimique et pour l'étape de pré-entartrage

Figure II-5: Allure d'une courbe chronoélectrogravimétrique type.

Figure II-6: Montage expérimental utilisé lors de pré-entartage de l'électrode.

Figure II-7: Dispositif de l'étude de l'entartrage sur une électrode pré-entartrée.

Figure II-8: La variation de la masse de $CaCO_3$ déposé sur (a) une électrode pré-entartrée et sur (b) une électrode de quartz nue.

Figure II-9: Dispositif expérimental de la mesure de chronoampérométrie.

Figure II-10: Protocole expérimental de la préparation des revêtements sol-gel hybrides.

Figure II-11: Fonctionnement général du MEB.

Figures II-12 : Shéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible

Chapitre III : Effet antitartre des cations cuivre et zinc en solution synthétique

Figure III-1 : Évolution de (a, b) la résistivité et (c, d) du pH en fonction du temps à différentes concentrations du chlorure de cuivre et de sulfate de cuivre.

Figure III-2 : Évolution de (a, b) la résistivité et (c, d) du pH en fonction du temps à différents concentrations du chlorure de cuivre et sulfate de cuivre (400 ml d'une eau synthétique (50°F), Température 30°C, agitation 850 tr. min^{-1}, durée des essais 2h).

Figure III-3 : Évolution de (a, b) la résistivité et (c, d) du pH en fonction du temps à différentes concentrations du chlorure de zinc et nitrate de zinc (400 ml d'une eau synthétique (25°F), Température 30°C, agitation 850 tr. min^{-1}, durée des essais 2h).

Figure III-4 : Évolution de (a, b) la résistivité et (c, d) du pH en fonction du temps à différentes concentrations du chlorure de zinc et nitrate de zinc (400 ml d'une eau synthétique (50°F), Température 30°C, agitation 850 tr. min^{-1}, durée des essais 2h).

Figure III-5 : Effet coopératif des cations métalliques (a,b) à 25°F et (c,d) à 50°F.

Figure III-6 : Observations MEB des précipités obtenus en présence d'une eau carboniquement pure (a) 25°F et (b) 50°F (T = 30°C, Ω = 850 tr/min).

Figure III-7 : Images MEB des cristaux de $CaCO_3$ obtenus en présence du chlorure de cuivre à différentes concentrations (a pour une eau synthétique de 25°F ((a, b et c) correspond à 0,2 ; 1 et 1,5 $mg.L^{-1}$) et 50°F (de (d) à (g) correspond à 1, 2, 3 et 4 $mg.L^{-1}$). (T = 30°C, Ω = 850 tr/min).

Figure III-8 : Images MEB des cristaux précipités de $CaCO_3$ obtenus en présence du sulfate de cuivre à différentes concentrations pour une eau synthétique de 25°F (a, b et c correspond à 0,5, 1 et 2 $mg.L^{-1}$) et 50°F (de (d) à (g) correspond à 1, 2, 3 et 5 $mg.L^{-1}$) (T = 30°C, Ω = 850 tr/min).

Figure III-9 : Images MEB des cristaux de $CaCO_3$ obtenus en présence du chlorure de zinc à différentes concentrations pour une eau synthétique de 25°F ((a) et (b) correspond à 0,2 et 0,5 $mg.L^{-1}$) et 50°F (de (c) à (e) correspond à 1, 2 et 3 $mg.L^{-1}$) (T = 30 °C, Ω = 850 tr/min).

Figure III-10 : Images MEB des cristaux de $CaCO_3$ obtenus en présence du nitrate de zinc à différentes concentrations pour une eau synthétique de 25°F ((a) et (b) correspond à 0,5 et 1 $mg.L^{-1}$) et 50°F (de (c) à (h) correspond à 1, 2, 3, 4, 5 et 6 $mg.L^{-1}$) (T = 30 °C, Ω = 850 tr/min).

Figure III-11 : Images MEB des précipités de $CaCO_3$ obtenus à partir d'une eau synthétique en présence d'un mélange de chlorure de zinc et de cuivre (a) 25°F ($[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 0,1$ $mg.L^{-1}$) et (b) 50°F ($[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1$ $mg.L^{-1}$) (T = 30 °C, Ω = 850 tr/min).

Figure III-12: Diagramme DRX de référence du support en acier.

Figure III-13: Spectres DRX de surfaces en absence d'inhibiteur : (a) 25 °F, (b) 50 °F.

Figure III-14 : Diagramme DRX des solutions calco-carboniques pures en présence d'un mélange (a) 0,1 $mg.L^{-1}$ à 25°F et (b) 1 $mg.L^{-1}$ à 50°F de $ZnCl_2$ et $CuCl_2$, $2H_2O$.

Figure III-15 : Evolution de la masse du carbonate de calcium mesurée sur une surface nue et une surface pré-entartrée.

Figure III-16: Variation de masse en fonction de temps sur une surface pré-entartrée par QCM en présence de différentes concentrations (a) du chlorure de cuivre et (b) du sulfate de cuivre (400 ml d'une eau synthétique (50°F), Température 30 °C, durée des essais 2h).

Figure III-17: Variation de masse en fonction de temps sur une surface pré-entartrée par QCM en présence de différentes concentrations (a) du chlorure de zinc et (b) du nitrate de zinc (400 ml d'une eau synthétique (50°F), Température 30°C, durée des essais 2h).

Figure III-18: Image MEB des précipités obtenus après la filtration de la solution témoin : QCM en utilisant (a) une surface nue et (b) une surface pré-entartrée.

Figure III-19: Images MEB des cristaux de $CaCO_3$ obtenus en présence du chlorure de cuivre à différents concentrations pour une eau synthétique de 50°F : (a) 1 $mg.L^{-1}$, (b) 2 $mg.L^{-1}$, (c) 3 $mg.L^{-1}$ et (d) 5 $mg.L^{-1}$.

Figure III-20 : Images MEB des cristaux de $CaCO_3$ obtenus en présence du sulfate de cuivre à différents concentrations pour une eau synthétique de 50°F : (a) 1 $mg.L^{-1}$, (b) 2 $mg.L^{-1}$, (c) 3 $mg.L^{-1}$, (c) 4 $mg.L^{-1}$, (e) 5 $mg.L^{-1}$ et (f) 6 $mg.L^{-1}$.

Figure III-21 : Images MEB des cristaux de $CaCO_3$ obtenus en présence du chlorure de zinc à différentes concentrations pour une eau synthétique de 50°F ((a) 1 $mg.L^{-1}$, (b) 2 $mg.L^{-1}$, (c) 3 $mg.L^{-1}$ et (d) 4 $mg.L^{-1}$).

Figure III-22: Images MEB des cristaux précipités obtenus en présence du nitrate de zinc à différents concentrations pour une eau synthétique de 50°F : (a) 1 $mg.L^{-1}$, (b) 2 $mg.L^{-1}$, (c) 3 $mg.L^{-1}$, (c) 4 $mg.L^{-1}$, (e) 5 $mg.L^{-1}$, (f) 6 $mg.L^{-1}$ et (g) 6 $mg.L^{-1}$.

Figure III-23 : Caractérisation par Diffraction de Rayons X (DRX) de la couche de $CaCO_3$ déposée sur la surface d'or. C : Calcite ; R : Surface d'or de l'électrode de la microbalance à quartz.

Figure III-24 : Spectres DRX de solution d'étude obtenus (a) sur une surface nue (b) et une surface entartrée (c et d) pour des précipités récupérés par filtration de solution.

Chapitre IV : Revêtement sol-gel

Figure IV-1 : Mécanismes d'hydrolyse et la réaction de polymérisation du MEMO.

Figure IV-3: Mécanismes de condensation du MEMO.

Figure IV-4: Evolution du courant en fonction du temps sur une électrode en acier au carbone sans et avec revêtement de sol-gel(a) Acier au carbone nu, (b) Acier au carbone avec revêtement sol-gel.

Figure IV-5: Courbes chronoampérométriques obtenues sur une surface recouverte de polymère par voie sol-gel en dopant par différentes quantités d'ions Zn2+ : 10-5 mol (rouge), 10-4 mol (vert) et 10-3 mol (bleu). Potentiel : -1V/ECS.

Figure IV-6: Courbes chronoampérométriques obtenues sur une surface d'acier au carbone recouverte de polymère par voie sol-gel en dopant par différentes quantités d'ions Zn^{2+} : 10^{-5} mol (rouge), 10^{-4} mol (vert) et 10^{-3} mol (bleu). Potentiel : -1V/ECS.

Figure IV-7: Photo MEB de dépôt de carbonate de calcium obtenu par chronoampérométrie sur le film sol-gel.

Figure IV-8 : Photo MEB de dépôt de carbonate de calcium obtenu par chronoampérométrie sur le film sol-gel.

Figure IV-9 : Analyse EDX du film déposé sur acier au carbone après application de la technique de CA.

Figure IV-10 : Photos MEB des films sol-gel avec dopage des ions cuivre : (a) 10^{-5} mol de Cu^{2+} et (b) 10^{-4} mol de Cu^{2+}.

Figure IV-11 : Analyse EDX du film déposé sur acier au carbone en présence de cuivre avec (a) 10^{-5} mol, et (b) 10^{-4} mol.

Figure IV-12: Images MEB des films dopés par différentes quantité des ions Zinc obtenus par la technique de CA : (a) 10^{-5} mol de Zn^{2+}, (b) 10^{-4} mol de Zn^{2+} et (c) 10^{-3} mol de Zn^{2+}.

Figure IV-13 : Analyse EDX du film déposé sur acier au carbone en présence de zinc : (a) 10^{-5} mol, (b) 10^{-4} mol et (c) 10^{-3} mol.

Figure IV-14: Diagramme DRX de surface de polymère (a) sans dopage, (b) dopage par 10^{-4} mol de Cu^{2+} et (c) dopage par 10^{-4} mol de Zn^{2+}.

Figure IV-15 : Evolution de la masse du carbonate de calcium mesurée sur acier 316L sans et avec revêtement sol-gel. (a) Acier 316L nu, (b) Acier 316L avec revêtement sol-gel.

Figure IV-16 : Variation de masse du $CaCO_3$ en fonction du temps sur une surface recouverte de film sol-gel en présence de différentes quantités de zinc.

Figure IV-17: Variation de la masse de $CaCO_3$ en fonction de temps d'immersion sur une surface recouverte de film sol-gel dopé au cuivre.

Figure IV-18: Observations MEB des dépôts obtenus sur une surface d'acier inoxydable recouverte par un film sol-gel.

Figure IV-19: Analyse EDX de la surface d'acier inoxydable recouverte par un film sol-gel.

Figure IV-20: Images MEB des cristaux déposés sur le film sol-gel dopés par des ions cuivre (a) 10^{-5} mol et (b) 10^{-4} mol.

Figure IV-21: Analyse EDX de la surface d'acier inoxydable recouverte par un film sol-gel dopés par des ions cuivre avec (a) 10^{-5} mol et (b) 10^{-4} mol.

Figure IV-22 : Images MEB de la surface d'acier inoxydable recouverte par un film sol-gel dopés par différentes quantités de zinc avec (a) 10^{-5} mol, (b) 10^{-4} mol, (c) 10^{-3} mol et (d) 10^{-2} mol.

Figure IV-23: Analyse EDX de la surface d'acier inoxydable recouverte par un film sol-gel dopés par des ions zinc avec (a) 10^{-5} mol, (b) 10^{-4} mol, (c) 10^{-3} mol et (d) 10^{-2} mol.

Figure IV-24: Diagramme DRX de surface du film préparé par voie sol-gel sans dopage des cations métalliques.

Figure IV-25: Diagramme DRX de surface du film préparé par voie sol-gel en présence des ions cuivre (a) 10^{-5} mol et (b) 10^{-4} mol.

Figure IV-26: Spectres DRX de surface du film préparé par voie sol-gel en présence des ions zinc avec (a) 10^{-5} mol, (b) 10^{-4} mol, (c) 10^{-3} mol et (d) 10^{-2} mol.

Figure IV-27 : Evolution de la courbe de l'absorbance en fonction de longueur d'onde en présence du film dopé par (a) des ions cu^{2+} et (b) des ions Zn^{2+}.

Liste des tableaux

Chapitre I : Etat de l'art de l'étude de l'entartrage

Tableau I-1: Plage de valeurs du titre hydrotimétrique.

Chapitre II : Matériels et méthodes d'étude d'entartrage

Tableau II-1: Tableau récapitulatif des conditions de dépôt de l'acier 316L

Tableau II-2 : Composition chimique en pourcentage massique de l'acier 316L et l'acier au carbone J55.

Tableau II-3: Les précurseurs du revêtement sol-gel.

Tableau II-4 : Quantités molaires et massiques des précurseurs utilisés dans le sol-gel.

Chapitre III : Effet antitartre des cations cuivre et zinc en solution synthétique

Tableau III-1 : Résultats obtenus par PCR pour des eaux synthétiques (25°F) en présence de chlorure de cuivre et du sulfate de cuivre. Tp : temps de précipitation, Vp : vitesse de précipitation, EI : efficacité d'inhibition.

Tableau III-2 : Résultats obtenus par PCR pour des eaux synthétiques (50°F) en présence de chlorure de cuivre et du sulfate de cuivre. tp : temps de précipitation, Vp : vitesse de précipitation, EI : efficacité d'inhibition.

Tableau III-3 : Résultats obtenus par PCR pour des eaux synthétiques (25°F) en présence de chlorure de zinc et du nitrate de zinc. tp : temps de précipitation, Vp : vitesse de précipitation, EI : efficacité d'inhibition.

Tableau III-4 : Résultats obtenus par PCR pour des eaux synthétiques (50°F) en présence de chlorure de zinc et du nitrate de zinc. tp : temps de précipitation, Vp : vitesse de précipitation, EI : efficacité d'inhibition.

Tableau III-5 : Résultats obtenus par PCR pour des eaux synthétiques en présence du chlorure de cuivre et chlorure de zinc (25 et 50°F). tp : temps de précipitation, Vp : vitesse de précipitation, EI : efficacité d'inhibition.

Tableau III-6 : Pourcentage des différentes formes cristallines en présence d'ion cuivre.

Tableau III-7 : Pourcentage des différentes formes cristallines en présence d'ion zinc.

Tableau III-8 : Efficacité antitartre de chlorure de cuivre et du sulfate de cuivre par la technique de SQCM pré-entartrée.

Tableau III-9 : Efficacité antitartre du nitrate de zinc et du nitrate de zinc par la technique de SQCM pré-entartrée.

Tableau III-10: Pourcentage des différentes formes cristallines pour une surface nue et une surface pré-entartrée.

Tableau III-11: Pourcentage des différentes formes cristallines en présence du chlorure de cuivre.

Tableau III-12 : Pourcentage des différentes formes cristallines en présence du sulfate de cuivre.

Tableau III-13: Pourcentage des différentes formes cristallines en présence du chlorure de zinc.

Tableau III-14: Pourcentage des différentes formes cristallines en présence du nitrate de zinc.

Chapitre IV : Revêtement sol-gel

Tableau IV-1: Temps d'entartrage du film sans et avec dopage des cations métalliques. Valeurs obtenues à partir des figures IV-6 et IV-7. T_E : temps d'entartrage.

Tableau IV-1 : Temps d'entartrage du film sans et avec dopage des cations métalliques. Valeurs obtenues à partir des figures IV-5 et IV-6. T_E : temps d'entartrage.

Tableau IV-2 : Evolution au cours du temps de la concentration en ions cuivre relargués par le revêtement sol gel dopé en ions cuivre immergé en solution

Tableau IV-3 : Evolution au cours du temps de la concentration en ions cuivre relargués par le revêtement sol gel dopé en ions cuivre immergé en solution.

Sommaire

Introduction générale _____ *1*

Références bibliographiques _____ *4*

Chapitre I: Etat de l'art de l'étude de l'entartrage

I.1. Phénomène de l'entartrage _____ *6*

I.1.1. Mécanisme d'entartrage _____ **6**

I.1.1.1. Système calco-carbonique _____ 6

I.1.1.2. Interactions gaz-liquide _____ 7

I.1.1.3. Phase liquide _____ 7

I.1.1.4. Interactions liquide-solide _____ 9

I.1.1.5. Sursaturation _____ 9

I.1.2. Cristallisation du carbonate de calcium _____ **10**

I.1.2.1. Germination _____ 10

I.1.2.1.1. Germination homogène _____ 12

I.1.2.1.2. Germination hétérogène _____ 12

I.1.2.2. Croissance cristalline _____ 12

I.1.3. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium _____ **13**

I.1.3.1. Calcite _____ 13

I.1.3.2. Aragonite _____ 13

I.1.3.3. Vatérite _____ 13

I.2. Facteurs influençant l'entartrage _____ *14*

I.2.1. Dureté de l'eau _____ **14**

I.2.2. Température de l'eau _____ **15**

I.2.3. Présence des éléments minéraux dans l'eau _____ **15**

I.2.4. Influence de la nature du matériau _____ **16**

I.3. Techniques d'étude de l'entartrage _____ *16*

I.3.1. Précipitation contrôlée rapide (PCR) _____ **17**

I.3.2. Microbalance à cristal de quartz (QCM) et microbalance à cristal de quartz pré-entartrée (SQCM) _____ **18**

I.3.3. Méthodes électrochimiques : Chronoampérométrie et impédance **19**

I.4. Procédés antitartres ***19***

I.4.1. Procédés chimiques antitartres en solution **20**

I.4.1.1. Inhibiteurs d'origine naturelle 20

I.4.1.2. Inhibiteurs organiques 20

I.4.1.4. Inhibiteurs minéraux 22

I.4.2. Procédés chimiques antitartres sur une surface **27**

I.4.2.1. Généralités 27

I.4.2.2. Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel 29

I.4.2.2.1. Mécanisme d'hydrolyse 30

I.4.2.2.2. Mécanisme de condensation 30

I.4.2.2.3. Le séchage 31

I.5. Mécanismes de l'inhibition de l'entartrage ***31***

I.5.1. Inhibition de germination **32**

I.5.2. Blocage de la croissance des cristaux **32**

Conclusion ***34***

Références bibliographiques ***35***

Chapitre II: Matériels et méthodes d'étude d'entartrage

II.1. Solutions d'études ***45***

II.1.1. Solution de référence **45**

II.1.2. Solutions des cations métalliques **45**

II.2. Techniques d'étude de l'entartrage ***46***

II.2.1. Précipitation contrôlée rapide (PCR) **46**

II.2.1.1. Principe 46

II.2.1.2. Dispositif expérimental 47

II.2.1.3. Analyse des courbes de PCR 48

II.2.2. Technique de microbalance à cristal de quartz (QCM) **49**

II.2.2.1. Microbalance à cristal de quartz (QCM) 49

II.2.2.1.1. Principe de la technique 49

II.2.2.1.2. Electrode de quartz 50

II.2.2.1.3. Lavage électrochimique de l'électrode de quartz 50

II.2.2.2. Microbalance à cristal de quartz couplé à l'électrochimie (EQCM) 51
II.2.2.3. Microbalance à cristal de quartz pré-entartrée (SQCM) 53
II.2.2.3.1. Principe de la méthode 53
II.2.2.3.2. Pré-entartrage de l'électrode par voie électrochimique 53
II.2.2.3.3. Etude de l'entartrage sur la QCM pré-entartrée 54
II.2.2.3.4. Quartz nu et quartz pré-entartré 55
II.2.3. Entartrage accéléré par chronoampérométrie 56
II.3. Etude des revêtements sol-gel 57
II.3.1. Matériaux d'électrode 57
II.3.1.1. L'acier inoxydable 57
II.3.1.2. L'acier au carbone 58
II.3.2. Préparation du revêtement sol-gel sur la surface métallique 59
II.3.2.1. La phosphatation 59
II.3.2.2. Préparation du sol-gel et dépôt 59
II.4. Les techniques de caractérisation du carbonate de calcium 60
II.4.1. Microscopie électronique à balayage 60
II.4.2. Diffraction des Rayons X (DRX) 62
II.4.3. Spectrophotométrie UV-visible 63
Références bibliographique 65
Chapitre III : Effet antitartre des cations cuivre et zinc en solutions synthétiques
III.1. La méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR) 69
III.1.1. Effet antitartre des cations métalliques 69
III.1.1.1. Effet antitartre des ions Cu^{2+} 69
III.1.1.2. Effet antitartre des ions Zn^{2+} 72
III.1.1.3. Effet coopératif des cations métalliques 77
III.1.2. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) 77
III.1.2.1. En présence de cuivre 77
III.1.2.2. En présence de zinc 81
III.1.2.3. Mélange d'ions cuivre et zinc 82
III.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) 83
III.1.3.1. En présence de cuivre ou de zinc 85
III.1.3.2. En présence du mélange de cations 86

III.1.4. Conclusion **86**

III.2. Étude de la précipitation de $CaCO_3$ par la méthode de Microbalance à quartz pré-entartrée ***89***

III.2.1. Etude de l'entartrage sur une surface nue et sur une surface pré-entartrée **89**

III.2.2. Etude de l'entartrage sur la QCM pré-entartrée en présence des cations métalliques **90**

III.2.2.1. Effet antitartre des ions Cu^{2+} 90

III.2.2.2. Effet antitartre des ions zinc 91

III.2.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) **93**

III.2.3.1. En présence de cuivre 93

III.2.3.2. En présence de zinc 95

III.2.4. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) **96**

III.2.4.1. En présence de cuivre 98

III.2.4.2. En présence de zinc 99

Conclusion ***101***

Références bibliographiques ***102***

Chapitre IV : Revêtement sol-gel

IV.1. Mécanisme de polymérisation d'un sol binaire MEMO/BMEP ***106***

IV.1.1. L'hydrolyse **107**

IV.1.2. La condensation **108**

IV.2. Revêtement sol–gel sur l'acier au carbone ***109***

IV.2.1. Essais d'entartrage accéléré : chronoampérométrie **109**

IV.2.1.1. Effet du film dopé par des ions Zn^{2+} ou Cu^{2+} sur l'entartrage 111

IV.2.2. Analyse par microscope électronique à balayage **114**

IV.2.2.1. Film sol-gel déposé sur l'acier au carbone 114

IV.2.2.1. Film sol-gel dopé par des ions Cu^{2+} 115

IV.2.2.2. Film sol-gel dopé par des ions Zn^{2+} 116

IV.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X **117**

IV.3. Revêtement sol–gel sur l'acier inoxydable 316L ***118***

IV.3.1. Essais d'entartrage sur microbalance à cristal de quartz (QCM) **118**

IV.3.1.1. Effet du film dopé par des ions Zn^{2+} 119

IV.3.1.2. Effet du film sol–gel dopé par des ions Cu^{2+} 119

IV.3.2. Analyse par microscope électronique à balayage 120

IV.3.2.1. Film dopé par des ions Cu^{2+} 121

IV.3.2.2. Film sol–gel dopé par des ions Zn^{2+} 122

IV.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X 124

IV.3.3.1. Film dopé par des ions Cu^{2+} 124

IV.3.3.2. Film dopé par des ions Zn^{2+} 125

IV.3.4. Test de relargage des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} en solution 126

Conclusion 130

Références bibliographiques 131

Conclusion générale 134

Annexes 138

Introduction Générale

Introduction générale

Le carbonate de calcium $CaCO_3$ est le constituant majeur du tartre que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable ainsi que dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution. Ces eaux sont riches en ions, sels minéraux et substances dissoutes ou en suspension. La dureté de l'eau a pour conséquence, lorsque certaines conditions sont remplies, l'apparition de précipités plus ou moins compacts et adhérents. En effet, des matières dissoutes peuvent se cristalliser en fonction de certains facteurs : augmentation de la température, un dégagement de dioxyde de carbone dissous, une augmentation de la concentration de certains sels dissous, une modification des équilibres chimiques. Une couche adhérente plus ou moins compacte et isolante de tartre est alors formée sur la surface de la conduite d'eau.

Ce phénomène peut provoquer, par exemple, la réduction de l'efficacité du transfert de chaleur dans les systèmes de refroidissement et l'obstruction des différentes composantes des canalisations. Les dépenses non productives liées à l'entartrage ont été estimées à 1,5 milliards d'euros par an en France **[1]**. Dans un article plus récent **[2],** les mêmes dépenses étaient d'environ 0,8 milliards $ US en Grande-Bretagne, 3 milliards de $ US au Japon et 9 milliards de $ aux Etats-Unis. Ce problème est aussi observé d'une manière spectaculaire, dans certaines régions des pays du Maghreb qui exploitent des eaux géothermales extraites des nappes profondes **[3]**. Ces eaux sont utilisées surtout pour l'irrigation, la géothermie, mais aussi pour la consommation humaine dans certaines régions. C'est le cas du sud de la Tunisie où la nappe du continental intercalaire est exploitée. Le problème majeur de son utilisation est l'entartrage et la corrosion des conduites et des tours de refroidissement après quelques années de fonctionnement. Les eaux de ces forages sont d'une extrême salinité (2 à 4,3 $g.L^{-1}$) **[4]**. La masse de tartre formée annuellement par forage est estimée à environ 50 tonnes. Ceci provoque l'obstruction des conduites avec un taux pouvant atteindre 85 % après quatre ans de fonctionnement et entraîne des dommages aux installations de refroidissements des eaux destinées à l'irrigation **[5]**.

Pour protéger les installations métalliques contre ce phénomène, les inhibiteurs tels que les composés organiques à base de phosphore ont longtemps constitué un moyen de lutte efficace, notamment pour les installations industrielles et celles de dessalement des eaux. Malgré leur efficacité, les contraintes environnementales de plus en plus sévères imposeront à long terme l'éradication de ces formulations inhibitrices. Afin de remplacer ces composés, de nouvelles substances inhibitrices biodégradables voient le jour. Plusieurs auteurs ont testé

le pouvoir inhibiteur d'extraits aqueux de produits naturels ou encore de produits de synthèse. L'utilisation de polymères biodégradables et solubles dans l'eau est aussi un moyen de lutte contre l'entartrage qui devient de plus en plus utilisée **[7, 6]**. Ces derniers composés sont caractérisés par leur forte stabilité thermique et n'entrainent pas de perturbations notables sur la qualité de l'eau traitée. Tous ces composés agissent au sein de l'eau soit par réaction chimique, notamment par des réactions de complexation des cations précurseurs du tartre, soit en inhibant les étapes de germination et de croissance cristalline.

Il est donc nécessaire de comprendre la formation du carbonate de calcium et de contrôler le processus d'entartrage pour pouvoir proposer les solutions antitartres les plus efficaces. Jusqu'à présent, un grand nombre de techniques a été utilisé pour étudier la précipitation du $CaCO_3$ en solution. L'étude de la cinétique de formation de $CaCO_3$ sur une surface est apparue au cours de la dernière décennie, car il est devenu évident que les mécanismes et les taux de précipitation du carbonate de calcium en solution et sur une surface peuvent être différents. Partant de ce constat, est apparu l'intérêt d'étudier la formation et l'inhibition de dépôts de $CaCO_3$ sur des surfaces métalliques par des techniques électrochimiques et de déterminer la masse du précipité en solution par une méthode gravimétrique.

L'objectif principal de cette thèse est de pouvoir agir contre l'entartrage au niveau de l'interface acier-eau sans addition de produits chimiques, quel que soit leur nature, au milieu récepteur. Cette action permettra de préserver la qualité de l'eau étudiée et d'assurer une protection permanente et efficace de la conduite en tous ces points.

Le travail envisagé dans le cadre de cette thèse sera subdivisé en plusieurs étapes :

Le premier chapitre (Chapitre I) est consacré à la synthèse bibliographique qui a mis l'accent en premier lieu sur des généralités sur les équilibres calco-carboniques et le phénomène d'entartrage. En s'appuyant sur divers exemples trouvés dans la littérature, nous avons essayé d'approfondir la compréhension du mécanisme d'entartrage et de son inhibition par des cations métalliques. En second lieu, l'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude sont décrites telles que les méthodes gravimétriques et électrochimiques.

Dans le deuxième chapitre (Chapitre II), les conditions expérimentales sont détaillées, de même que le milieu formé de l'eau d'étude dans lequel ces travaux sont réalisés. Les techniques d'analyse complémentaires employées, telles que la microscopie

électronique à balayage (MEB) et l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), sont aussi exposées.

Les chapitres III et IV ont été dédiés à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus et les interprétations suggérées. Dans le chapitre III, nous avons étudié l'influence des cations cuivre et zinc en solution sur la précipitation de $CaCO_3$. L'effet inhibiteur de ces ions vis-à-vis de l'entartrage, dans des eaux synthétiques, a été étudié en utilisant la méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) et la microbalance à cristal de quartz avec une surface pré-entartrée (SQCM). Ces mesures permettent de suivre le processus de germination et de croissance du carbonate de calcium en solution ou sur une surface métallique.

Dans la deuxième partie de ce travail (chapitre IV), deux matériaux, à savoir l'acier au carbone et l'acier inoxydable 316L, sont considérés. Ils ont fait l'objet d'un prétraitement mettant en jeu un film hybride organique-inorganique (films à base de polysiloxanes) déjà utilisé contre la corrosion, élaboré de manière originale en utilisant ***le procédé sol-gel*** tout en cherchant à améliorer son efficacité antitartre par dopage aux ions Cu^{2+} et Zn^{2+}. Il s'agit de trouver un compromis entre l'efficacité du traitement envisagé, son application et sa faisabilité. Dans cette partie, les inhibiteurs Cu^{2+} et Zn^{2+}, leur mode d'action et l'influence de leur concentration ont été étudiés, en utilisant des méthodes gravimétrique et électrochimique. L'efficacité des inhibiteurs de dépôt a pu être déterminée à partir des résultats obtenus par QCM. Le dépôt formé en solution ou sur une surface métallique a été caractérisé de manière systématique par DRX et MEB.

Pour conclure, les résultats essentiels des essais réalisés au cours de ce travail expérimental seront relevés et suivies de quelques pistes sur les perspectives pouvant permettre d'améliorer les revêtements sol–gel visés en approfondissant les études sur le mécanisme de dopage de ce film.

Références bibliographiques

[1] Rosset R., Les procédés physiques antitartres : mythe ou réalité, Actual. Chim. (1992) 125–148.

[2] MacAdam J., Parsons. S.A., Calcium carbonate scale formation and control, Rev Environ. Sci. Biotechnol, 3 (2004) 159-169.

[3] Elfil H., Etude des mécanismes, de la prévision et de la prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium, Habilitation universitaire en Génie Chimique (2005).

[4] Elfil H., Nawel R., Gadri A., Bollinger J. C., Chemical inhibition of gypsum precipitation at 30°C using quartz crystal microbalance, Journal Europeen d'Hydrologie, 35 (2004) 161-176.

[5] Rosset R., Douville S., Ben Amor M., Walha K., Inhibition of scale formation by Southern Tunisia geothermal waters field experiments, Revue des sciences de l'eau, Rev. Sci. Eau, 12 (1999) 753-764.

[6] 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 (2015) 11–20.

[7] Lakshmi, R. V., Aruna, S. T., Sampath, S., Ceria nanoparticles vis-à-vis cerium nitrate as corrosion inhibitors for silica-alumina hybrid sol-gel coating, Applied Surface Science, 393 (2017) 397–404.

Chapitre I
Etat de l'art de l'étude de l'entartrage

Le premier chapitre met l'accent sur les notions générales de l'entartrage et des systèmes calco-carboniques. Des notions de germination et de croissance cristalline, nécessaires à la compréhension du phénomène étudié, sont présentées ainsi que les méthodes d'évaluation du phénomène d'entartrage. L'étude est orientée par la suite sur les différents types d'inhibiteurs utilisés pour empêcher la formation de tartre en solution et en surface.

I.1. Phénomène de l'entartrage

L'entartrage est un phénomène qui apparait lorsque les minéraux contenus dans une eau peuvent précipiter en présence de plusieurs facteurs. Dans ce cas, l'eau est qualifiée d'incrustante. Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) est le composé le plus répandu dans les précipités minéraux. Ainsi, dans la suite de ce travail, nous nous focaliserons uniquement sur la précipitation du carbonate de calcium.

I.1.1. Mécanisme d'entartrage

I.1.1.1. Système calco-carbonique

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

- Une phase gazeuse contenant le dioxyde de carbone CO_2 ;
- Une phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques ;
- Une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation lorsque les eaux conduisent à l'entartrage.

L'ensemble des interactions sont représentées par Dedieu et al. **[1]** sur la figure I-1. L'équilibre calco-carbonique fait intervenir le dioxyde de carbone CO_2 atmosphérique. De ces équilibres résultent les différentes espèces en solution (CO_2, H_2O, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, Ca^{2+}, H^+, OH^-). L'existence simultanée de trois phases implique l'existence de deux interfaces (gaz-liquide et liquide-solide).

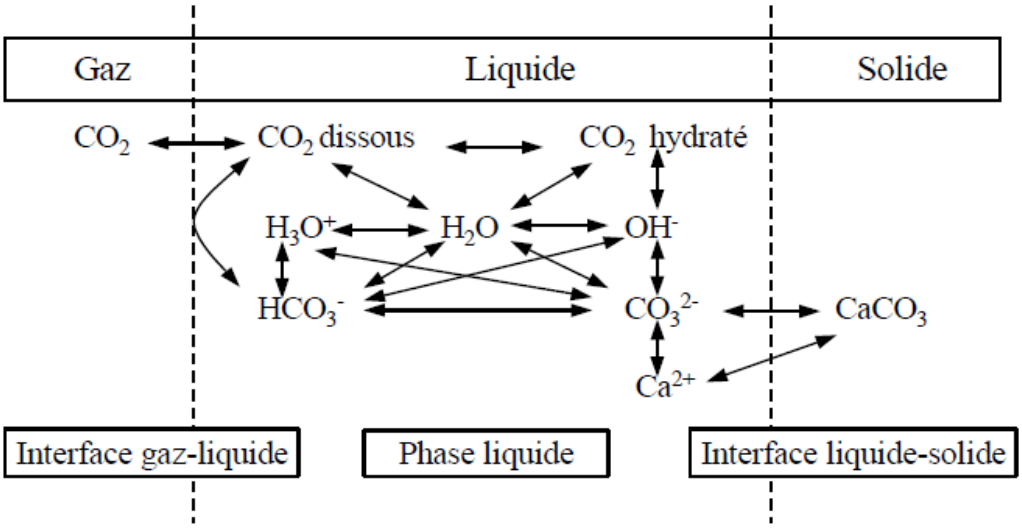


Figure I-1 : Représentation schématique des échanges de matière avec les différentes interfaces et les réactions en phase liquide.

I.1.1.2. Interactions gaz-liquide

L'interface gaz-liquide correspond à la cinétique d'échange de CO_2 entre les deux milieux. La solubilité en CO_2 dissous sous forme de gaz dans l'eau dépend de la pression et de la température régie par la loi de Henry :

$$P_{CO_2} = K_H\,[CO_{2(aq)}] \qquad \text{(E-I.1)}$$

Avec P_{CO_2} : Pression partielle du $CO_{2\,(g)}$; K_H : Constante d'Henry (qui dépend de la nature du gaz, de la température, et du liquide) ; $[CO_{2\,(aq)}]$: Concentration de dioxyde de carbone dissous en solution.

I.1.1.3. Phase liquide

Le CO_2 dissous dans l'eau va s'hydrater (E-1.2) puis s'ioniser pour former HCO_3^- et CO_3^{2-} (E-1.3 et E-1.4) selon les réactions suivantes :

$$CO_{2\,(aq)} + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 \qquad \text{(E-I.2)}$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrows HCO_3^- + H^+ \qquad \text{(E-I.3)}$$

$$HCO_3^- \leftrightarrows CO_3^{2-} + H^+ \qquad \text{(E-I.4)}$$

La loi d'action de masse permet de relier entre elles les activités des différents ions impliqués dans chaque réaction équilibrée selon les expressions suivantes :

$$K_1 = \frac{(HCO_3^-)(H^+)}{(H_2CO_3)} \qquad \text{(E-I.5)}$$

$$K_2 = \frac{(CO_3^{2-})(H^+)}{(HCO_3^-)} \qquad \text{(E-I.6)}$$

K_1 et K_2 sont, respectivement, les constantes d'équilibre de la 1ère et 2ème dissociation de l'acide carbonique. A partir de ces relations, la répartition des espèces issues du dioxyde de carbone en solution est estimée selon les équations suivantes :

$$(CO_2)\% = \frac{1}{1+10^{pH-K_1}+10^{2pH-K_1-K_2}} \times 100 \qquad \text{(E-I.7)}$$

$$(HCO_3^-)\% = \frac{10^{pH-K_1}}{1+10^{pH-K_1}+10^{2pH-K_1-K_2}} \times 100$$

(E-I.8)

$$(CO_3^{2-})\% = \frac{10^{2pH-K_1-K_2}}{1+10^{pH-K_1}+10^{2pH-K_1-K_2}} \times 100$$

(E-I.9)

La figure I-2 présente la répartition des espèces carbonatées en fonction du pH, à 25 °C.

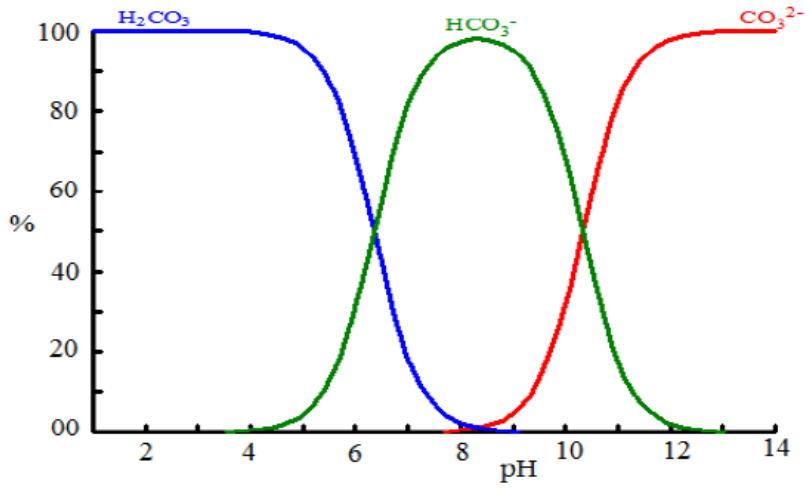


Figure I-2 : Diagramme de prédominance des espèces carbonatées en fonction du pH.

La Figure I-2 montre qu'au-dessus d'un pH = 12,4, l'espèce prédominante est l'ion carbonate CO_3^{2-}. En dessous de pH = 8,3, l'ion CO_3^{2-} se trouve en quantité négligeable. Dans les cas de milieux riches en ions étrangers, la notion de formation des complexes a été avancée **[2]** pour expliquer les anomalies constatées entre prédictions théoriques et observations expérimentales. Les complexes formés avec l'ion Ca^{2+} sont les plus étudiés. Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) a fait l'objet de plusieurs études afin de mettre en évidence son influence sur les conditions d'équilibre **[3]**. Cette paire d'ions de charges opposées peut

être considérée comme une entité thermodynamique, en équilibre avec les ions libres de la solution. L'équilibre étant défini par une constante thermodynamique K.

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrows CaCO_3 \quad \text{(E-I.10)}$$

$$K = \frac{(CaCO_3)}{(CO_3^{2-})(Ca^{2+})} \quad \text{(E-I.11)}$$

D'autre complexes sont également signalés comme $MgCO_3^+$ et $MgHCO_3^+$, $NaHCO_3$, $Na(HCO_3)_2$, $CaSO_4^\circ$, $NaSO_4^-$ et le $MgSO_4$ **[4]**.

I.1.1.4. Interactions liquide-solide

L'ion Ca^{2+} réagit avec les anions présents en solution (OH^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}) pour donner à l'interface liquide-solide l'un des trois précipités suivants : $Ca(OH)_2$, $Ca(HCO_3)_2$, $CaCO_3$.

I.1.1.5. Sursaturation

Du point de vue thermodynamique, la précipitation de carbonate de calcium ne peut avoir lieu que si un degré de saturation de la solution est atteint. Une eau est dite en équilibre calco-carbonique quand les concentrations des espèces Ca^{2+} et CO_3^{2-} respectent l'équilibre suivant :

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrows CaCO_3 \quad \text{(E-I.12)}$$

Cet équilibre est régi par la loi d'action de masse, qui établit la relation entre le produit de solubilité K_s et les concentrations des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-}.

$$K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad \text{(E-I.13)}$$

Le produit de solubilité K_s dépend de la température et de la force ionique de la solution. Elle dépend aussi de la variété cristallographique du $CaCO_3$. A température ambiante, le produit de solubilité du carbonate de calcium dans l'eau vaut $K_s = 10^{-8,3}$ **[5]**. Si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium, on définit un coefficient de sursaturation δ par :

$$\delta \times K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad \text{(E-I.14)}$$

Selon les valeurs de δ, on peut déterminer la nature de l'eau et la probabilité de précipitation du $CaCO_3$. Trois cas de figure peuvent être identifiés.

- $\Delta < 1$: l'eau est dite « agressive », elle peut dissoudre le carbonate de calcium.

- δ = 1 : équilibre calco-carbonique, c'est un système stable.
- 1 < δ < 40 : l'eau est sursaturée et dite « calcifiante », possibilité de précipitation hétérogène de carbonate de calcium.
- δ > 40, l'eau est dite calcifiante sursaturée, la précipitation homogène et spontanée de carbonate de calcium est observée.

Le coefficient de sursaturation δ est un paramètre important, il conditionne tout le processus de cristallisation **[6]**. On peut donc qualifier les eaux selon le schéma récapitulatif comme le montre la figure I-3.

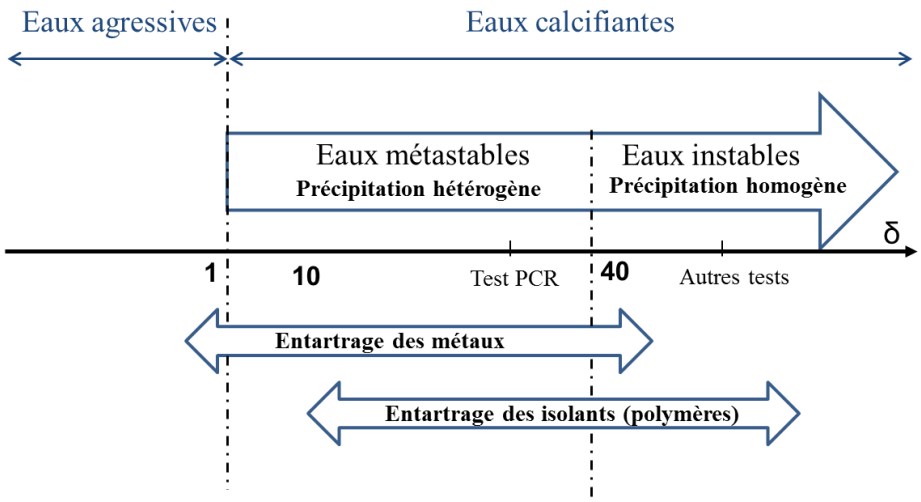


Figure I-3 : Nature des eaux en fonction de δ et domaine thermodynamiques des entartrages.

I.1.2. Cristallisation du carbonate de calcium

Le processus de cristallisation du carbonate de calcium se déroule en deux étapes : germination puis croissance cristalline **[7]**.

I.1.2.1. Germination

La germination (ou nucléation) est la première étape de la précipitation du carbonate de calcium. Un germe est défini comme le premier embryon, d'une taille ne dépassant pas les quelques nanomètres **[8]**. La germination est un processus selon lequel les ions ou les molécules libres en solution se regroupent et s'organisent.

La formation du noyau est régie par l'équilibre entre la variation d'enthalpie libre ΔG et l'énergie de la surface de la nouvelle phase solide **[9]**. À l'équilibre de deux phases liquide et solide, à la température de fusion T_F, l'enthalpie libre du liquide G_L est égale à enthalpie

libre du solide G_S. Pour que la solidification progresse (réaction exothermique), la chaleur latente de solidification L doit être extraite du système (liquide–solide). De plus, pour que la solidification ait lieu, il faut que $\Delta G < 0$, c'est-à-dire que : $G_S - G_L < 0$ et $T_F - T > 0$.

$$\Delta G = \frac{L\,(T_F - T)}{T_F} \qquad \text{(E-I.15)}$$

$T_F - T$ est appelé surfusion, c'est la force motrice de la solidification. Elle traduit l'état métastable d'un corps qui reste liquide en dessous de sa température de solidification. On parle de germes solides et ils sont de forme sphérique.

Thermodynamiquement, un volume V de liquide se transforme en solide si la variation d'enthalpie libre du système diminue :

$$\Delta G = \Delta G_{volume} + \Delta G_{surface} < 0 \qquad \text{(E-I.16)}$$

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi R^3\,\Delta G_V + 4\pi R^2 \gamma_{LS} \qquad \text{(E-I.17)}$$

Avec R : rayon du germe, ΔG_{Volume} : énergie de formation de la nouvelle phase par unité de volume et γ_{LS} : énergie superficielle de l'interface.

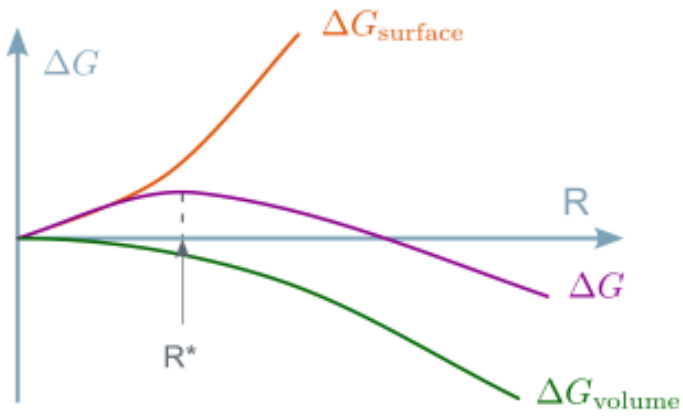


Figure I-4 : Variation de l'enthalpie libre en fonction du rayon de germe.

Le rayon critique R* correspond à la valeur minimale de la taille de la particule formée pour qu'elle puisse se stabiliser. À l'équilibre, R^* se calcule selon l'équation suivante :

$$\left(\frac{d\Delta G}{dR}\right)_{R*} = 0 \iff R^* = \frac{-2\gamma LS}{\Delta G_V} = \frac{2\,\gamma_{LS} - T_F}{L(T - T_F)} \qquad \text{(E-I.18)}$$

L'évolution des germes, présents dans le liquide à un instant donné, dépend de leur rayon.

Si $R > R^*$, alors ΔG diminue et les germes grossissent.

Si $R < R^*$, alors ΔG augmente et les germes se redissolvent.

La germination peut se dérouler selon deux processus différents : *homogène* si les germes se développent au sein de la solution ou *hétérogène* si les germes se forment sur un support **[10]**. Lorsque les embryons ont atteint la taille du nucleus critique, la croissance a lieu puisque la solution sursaturée tend vers l'état d'équilibre par précipitation.

I.1.2.1.1. Germination homogène

La germination homogène est un processus complexe qui n'est pas encore bien connu. En effet, les entités microscopiques constituant le germe doivent non seulement s'agglomérer en un même lieu, en résistant à une forte tendance à la redissolution mais elles doivent s'accroître et s'organiser selon un réseau bien déterminé. La germination homogène peut se produire au sein de la solution sursaturée si, au hasard du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique, une configuration favorable à l'amorçage de l'empilement d'un futur cristal est créée. L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu **[11]**.

I.1.2.1.2. Germination hétérogène

D'une façon générale, une germination hétérogène est plus facile donc plus rapide qu'une germination homogène. Elle est déclenchée au contact d'une paroi ou d'un solide en suspension. D'après Roques **[12]**, la formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence au même instant et au même lieu de la phase liquide sursaturée et d'un certain nombre d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance du $CaCO_3$ sur une surface.

I.1.2.2. Croissance cristalline

La croissance cristalline est le développement des germes qui aboutit à des cristaux de taille micrométrique. Elle intervient au niveau des échanges de matière à l'interface liquide/solide, après l'étape de germination.

La croissance des dépôts sur les parois métalliques, comme dans le cas des parois isolantes contenant du polymère, est plus importante en présence d'une couche de carbonate de calcium **[13]**. Les premiers germes adsorbés peuvent être utilisés comme site de croissance pour les excès de $CaCO_3$ propres à la sédimentation. La couche de carbonate calcium, pourra être utilisée comme site de croissance ou continuer à piéger les germes de $CaCO_3$ par effet électrostatique. La croissance de la couche continue selon ce mécanisme **[14]**.

I.1.3. Variétés cristallographiques du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium existe sous trois formes cristallographiques principalement : la calcite, l'aragonite et la vatérite.

I.1.3.1. Calcite

Du point de vue thermodynamique, la calcite est la variété cristalline la plus stable des trois polymorphes anhydres du carbonate de calcium. Sa maille élémentaire est rhomboédrique à faces centrées **[15]**. Sa structure cristallographique consiste en une alternance entre des couches de calcium et les ions carbonates. Si les ions carbonates présentent la même orientation dans chaque couche, ils sont opposés dans deux couches successives. L'ion carbonate constitue la brique élémentaire de construction de la calcite (figure I-5), il peut être considéré comme un triangle équilatéral dont le centre est occupé par le carbone et les sommets par les oxygènes. De ce fait, les ions Ca^{2+} sont entourés par 6 atomes d'oxygène chacun.

Les liaisons C-O sont considérées comme covalentes et donc très rigides (4 fois plus fortes que la liaison O-Ca). La calcite se présente sous forme cubique, comme observé sur la figure I-5.

I.1.3.2. Aragonite

L'aragonite présente une forme moins stable, du point de vue thermodynamique, que la calcite. Sa structure cristalline est un peu différente de la calcite avec une maille orthorhombique pseudo-hexagonale (Figure I-5) **[15]**. Contrairement à la calcite, les plans de calcium sont séparés par deux plans d'ions carbonate. Ainsi chaque ion calcium est entouré par 9 atomes d'oxygène.

L'aragonite se présente généralement sous forme d'aiguilles plus ou moins allongées. Elle est métastable à la température ambiante et peut se transformer en calcite après précipitation pour des températures supérieures à 60 °C.

I.1.3.3. Vatérite

La vatérite est le polymorphe de carbonate de calcium le plus rare à l'état naturel car le plus instable des trois. Néanmoins, il présente un intérêt particulier pour comprendre les mécanismes de germination de carbonate de calcium (possibilité de se transformer en aragonite et en calcite). Cette variété cristallographique du système hexagonale se présente généralement en lentilles et parfois en rose de sable.

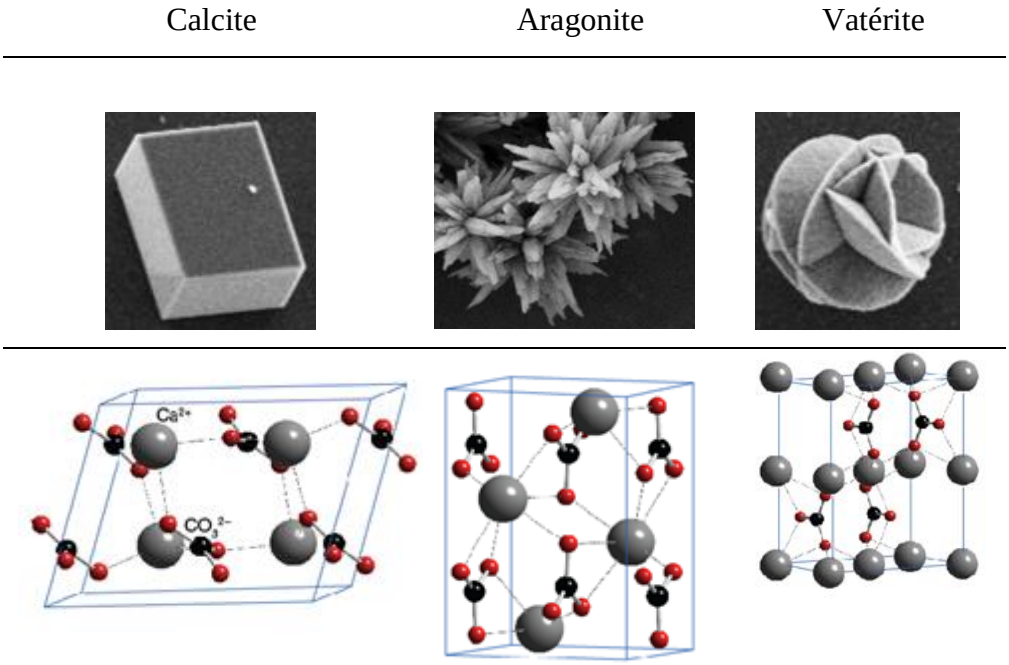


Figure I-5 : Les différentes variétés cristallographiques du carbonate de calcium.

I.2. Facteurs influençant l'entartrage

Le transport d'une eau incrustante peut provoquer un entartrage des conduites de canalisation. La formation des dépôts de tartre a des répercussions sur la qualité de l'eau et sur son écoulement par la réduction de la section utile de la conduite. Plusieurs facteurs peuvent favoriser le phénomène d'entartrage : la dureté de l'eau, la température de l'eau, la présence des éléments favorisant dans l'eau et l'influence de la nature du matériau **[16,17]**. Ces différents facteurs vont être discutés en détail dans cette partie.

I.2.1. Dureté de l'eau

La présence de sels de calcium et de magnésium dans l'eau est le premier facteur qui contribue au caractère entartrant de l'eau. La dureté de l'eau, ou le titre hydrotimétrique (TH), est l'indicateur de la minéralisation de l'eau. La dureté de l'eau varie selon la composition des roches du sol et du sous-sol traversés. Une eau de minéralisation moyenne ou élevée sera très souvent riche en ions Ca^{2+} ou Mg^{2+}. Les anions accompagnant les alcalino-terreux sont généralement les ions hydrogénocarbonates HCO_3^- et les ions sulfates SO_4^{2-}. Le TH est mesuré en degré français (°F), 1 degré français équivaut à 4 $mg.L^{-1}$ de Ca^{2+} ou 10 $mg.L^{-1}$ de $CaCO_3$. Il est donné par la relation suivante :

$$TH = 10\,([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) \qquad \text{(E-I.19)}$$

Le tableau I-1 donne la qualité de l'eau en fonction de la valeur du TH.

Tableau I-1: Plage des valeurs du titre hydrotimétrique.

TH (°F)	0 à 7	7 à 15	15 à 30	30 à 40	Plus que 40
Eau	Très douce	Douce	Plutôt dure	Dure	Très dure

Ainsi, plus la dureté de l'eau est élevée, plus la probabilité de précipitation du carbonate de calcium CaCO3 sur les parois en contact avec l'eau est grande. Cependant la présence de sels de calcium dans l'eau n'est pas à elle seule suffisante pour provoquer l'entartrage. Plusieurs autres paramètres peuvent aider à déclencher le phénomène d'entartrage.

I.2.2. Température de l'eau

La précipitation du carbonate de calcium est largement favorisée par l'élévation de la température qui accélère la formation du tartre solide. Les circuits d'eau chaude sanitaire représentent un terrain favorable à l'entartrage. On peut noter que les circuits de chauffage s'entartrent très peu malgré la température puisqu'il n'y a pas de renouvellement d'eau. Lorsque la température dépasse 60 °C, le tartre affecte particulièrement les canalisations où circule de l'eau chaude **[18]**. Des essais effectués à différentes températures (25, 40 et 60 °C) par K. Walha et al. **[19]** ont montré que la vitesse d'entartrage augmente fortement avec la température.

I.2.3. Présence des éléments minéraux dans l'eau

La qualité physico-chimique de l'eau a une influence considérable sur la durée de vie des ouvrages et les équipements hydrauliques **[20]**. Le phénomène tient à la présence dans l'eau d'ions ou de composés en quantité infinitésimale susceptibles de déclencher le phénomène d'entartrage. La nature chimique des tartres varie en fonction des roches préalablement traversées par l'eau. En général, les dépôts de tartre les plus fréquemment rencontrés dans les installations sont les sels de calcium ($CaCO_3$, $CaSO_4$), les sels de magnésium ($MgCO_3$, $Mg(OH)_2$ et les silices et silicates (SiO_2, $CaSiO_3$, $MgSiO_3$) **[21]**. Dautres matières telles que les oxydes de fer, les matières en suspension, les matières organiques, les éléments métalliques à l'état de trace sont souvent renfermés dans ces dépôts de tartre. En revanche, la présence dans l'eau d'ions cuivre ou d'ions zinc freine le dépôt de

tartre qui reste en suspension dans l'eau. Les quantités nécessaires sont très faibles, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de microgrammes par litre **[6]**.

I.2.4. Influence de la nature du matériau

La nature et l'état de surface du matériau en contact avec l'eau influent sur la cinétique d'entartrage. L'eau, selon son utilisation, circule dans des conduites de matières et de diamètres différents. Avec des canalisations en inox ou en polyéthylène réticulé (PER), il y a toujours amorçage de l'entartrage comme le montre la figure I-6.

Les tuyauteries acier et acier galvanisé peuvent s'entartrer et se corroder. L'effet de l'inhibiteur d'entartrage varie selon le matériau. En revanche, avec des tuyauteries en cuivre (Figure I-6), dans le cas d'eaux moyennement ou peu entartrantes, le développement naturel du processus d'entartrage est bloqué. Cependant, si l'eau est très entartrante, le tartre peut se déposer sur la surface de cuivre. La nature de la surface du matériau peut donc avoir un effet inhibiteur.

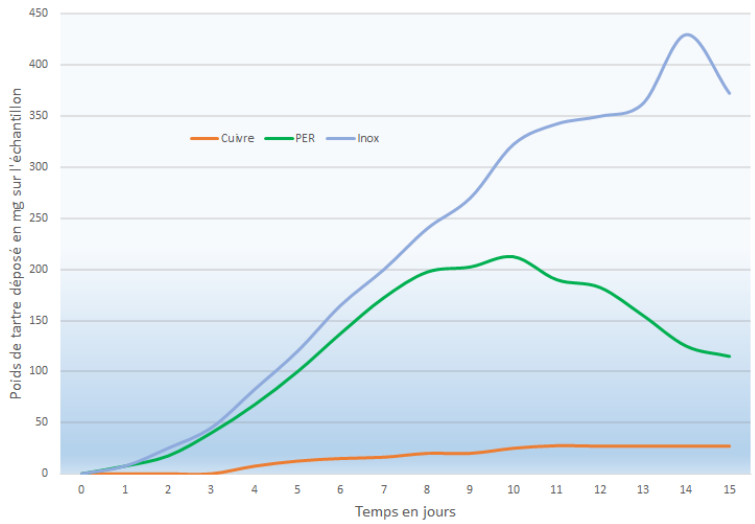


Figure I-6 : Comparaison des vitesses d'entartrage entre les différents types de matériaux constituant des canalisations [22].

I.3. Techniques d'étude de l'entartrage

L'entartrage est un phénomène assez long à se manifester dans les installations où circulent les eaux naturelles. Sa mise en œuvre pour des études en laboratoire fait appel à des techniques permettant d'apprécier le pouvoir entartrant d'une eau dans un délai aussi court que possible (quelques heures à quelques jours).

Depuis quelques décennies, la caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau fut une préoccupation constante. A cet égard, plusieurs approches thermodynamiques ont été proposées, comme l'utilisation des indices de Langelier et de Ryznar **[23]** et la méthode de Legrand-Poirier **[24]**. Cependant, Leroy et al. **[25]** ont montré qu'une approche thermodynamique n'est pas suffisante pour qualifier et comprendre le phénomène d'entartrage. De même, Ladel et al. **[26]** ont constaté que deux eaux identiques du point de vue de leur composition, l'une synthétique, l'autre naturelle, avaient des pouvoirs entartrants très différents. Ainsi, l'aspect cinétique du phénomène est très important et doit être étudié par des essais d'entartrage adaptés. Plusieurs techniques à la fois variées et complémentaires ont été utilisées, notamment :

- La méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR),
- Les méthodes gravimétriques comme la microbalance à cristal de quartz (QCM), qui peut être couplée à l'électrochimie (EQCM) ou utilisant une surface pré-entartrée (SQCM),
- Des techniques électrochimiques comme la chronoampérométrie (CA) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

I.3.1. Précipitation contrôlée rapide (PCR)

L'entartrage accéléré, par la technique PCR, consiste souvent au déplacement des équilibres calco-carboniques dans le sens de la précipitation du carbonate de calcium. La mesure de la résistivité était un complément nécessaire à la mesure du pH. E. Abouali et al. **[6]** furent les premiers chercheurs à appliquer cette technique pour examiner l'effet de certains cations métalliques sur le pouvoir entartrant d'une eau.

La méthode du pH critique **[27]** présente une certaine analogie, mais dans ce cas, la précipitation est amorcée par des ajouts réguliers de soude. Le dégazage progressif d'une eau en CO_2 peut également provoquer la précipitation du carbonate de calcium. Ce dégazage peut être obtenu soit par barbotage d'un mélange gazeux (CO_2 + air) à faible pression partielle de CO_2 **[1]**, soit par agitation continue de l'eau qui constitue la méthode de précipitation contrôlée rapide **[28]**. Dans ces conditions, la précipitation du $CaCO_3$ est détectée par une mesure en continu du pH qui augmente progressivement au début de l'essai jusqu'à atteindre une valeur critique caractérisant l'étape de germination. Ensuite la valeur du pH commence à décroître ce qui marque l'étape de précipitation massive du $CaCO_3$. La méthode de la précipitation contrôlée rapide (PCR) a été développée pour pouvoir donner de manière rapide les premières indications sur le potentiel d'entartrage d'une eau. Cependant,

son application à l'échelle industrielle demeure relativement difficile à cause du volume d'eau très important entre autres. De plus, elle ne permet pas, strictement parlant, d'étudier le phénomène d'entartrage, c'est-à-dire la précipitation du carbonate de calcium sur une surface.

I.3.2. Microbalance à cristal de quartz (QCM) et microbalance à cristal de quartz pré-entartrée (SQCM)

Etant donné la difficulté d'adapter la microbalance avec une électrode tournante, plusieurs systèmes hydrodynamiques ont été utilisés. Nguyen **[29]** a introduit l'électrode dans une solution soumise à une agitation magnétique. Toutefois, l'inconvénient d'un tel dispositif est l'absence d'un écoulement bien défini au voisinage de l'électrode. Pour pallier cette difficulté, Maydatchevesky et al. **[30]** ont fait appel à une contre-électrode tournante en platine située juste au-dessus de l'électrode de quartz (maintenue fixe) pour assurer l'agitation de la solution. Cependant, la fiabilité de ce système hydrodynamique n'est pas évidente. D'autres chercheurs ont tenté de développer un dispositif permettant de mettre au point une électrode fixe avec, cependant, des conditions hydrodynamiques aussi bien définies et répétables qu'avec une électrode tournante. Khalil **[31]** a été le premier à mettre au point un dispositif répondant à ces conditions. Il a utilisé une cellule à jet immergé pour les études d'entartrage. Dans ce montage, la solution arrive perpendiculairement à la surface de l'électrode. Pour des conditions expérimentales données, il définit un domaine appelé zone de stagnation où la surface est théoriquement accessible de la même façon qu'en présence d'une électrode tournante. Plus tard, Garcia et al. **[32]** ont utilisé une cellule à canal pour l'étude du phénomène d'entartrage. Ce dispositif permet de simuler des conditions d'écoulement assez proches de celles des circuits de refroidissement.

La microbalance à cristal de quartz a été introduite dans une conduite rectangulaire d'écoulement horizontal. La plupart des travaux menés sur les processus de germination et de croissance cristalline du carbonate de calcium et faisant appel à la QCM corrèlent des investigations cinétiques et structurales obtenues par des méthodes *ex situ*.

Pour une étude *in situ* du phénomène d'entartrage, une nouvelle technique a été développée **[33, 34]**. Elle consiste à coupler un microscope optique avec une cellule classique conduisant à une caractérisation électrochimique et optique *in situ* et simultanée au moment où le dépôt électrochimique de $CaCO_3$ a lieu sur l'électrode. De plus l'électrode de travail utilisée est un cristal de quartz transparent qui permet la mesure de la variation de

masse au cours du dépôt et de visualiser les différentes étapes de germination et de croissance cristalline grâce à un dispositif optique placé derrière la face du quartz. Contrairement aux méthodes *ex situ* tel que le microscope électronique à balayage (MEB), ce couplage permet d'acquérir *in situ* et simultanément l'état de surface de l'électrode au cours du temps ainsi que des mesures physiques incluant des mesures de courant, de masse ou d'impédance électrochimique.

Plus récemment une méthode gravimétrique par précipitation **[35]** a été développée pour évaluer l'entartrage sur le polyéthylène. D'autres méthodes induisent la précipitation du carbonate de calcium sur une surface métallique de dimensions limitées, soit par augmentation de la température de l'électrode elle-même (entartrage thermique **[36, 37]**, soit par augmentation du pH local suite à la réduction électrochimique de l'oxygène dissous.

Une nouvelle technique a été développée au Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques (LISE) **[38]**. Il s'agit de la microbalance à cristal de quartz (QCM) avec une surface sensible pré-entartrée (SQCM). Le principe de cette nouvelle méthode sera détaillé dans la suite de ce chapitre (chapitre II, matériels et méthodes). Le choix du cristal du quartz, recouvert d'une surface d'or de 0,2 cm^2, est pleinement justifié. En effet, il permet de suivre en continu des changements de masse extrêmement minimes en $CaCO_3$, de l'ordre du nanogramme. La pré-calcification électrochimique de la surface de l'électrode est bien contrôlée. Cette étape de prétraitement permet également d'éliminer l'influence de la nature matérielle du support d'entartrage.

I.3.3. Méthodes électrochimiques : Chronoampérométrie et impédance

La chronoampérométrie est la méthode d'entartage accéléré utilisée pour forcer la précipitation du carbonate de calcium. Nous pouvons citer en premier lieu les méthodes électrochimiques: sur électrode fixe d'acier **[39, 40]**, ou bien sur électrode tournante en platine **[41]**.

L'impédancemétrie permet de caractériser la compacité et l'épaisseur des dépôts de carbonate de calcium formés électrochimiquement par entartrage accéléré en mettant en œuvre la chronoampérométrie **[42]**.

I.4. Procédés antitartres

Les dépôts de carbonate de calcium observés dans les innombrables installations industrielles et domestiques où l'on véhicule des eaux naturelles ou de distribution ont besoin

d'un traitement afin d'éviter les graves conséquences techniques et économiques. Les procédés de traitement contre l'entartrage peuvent être choisis selon la composition de l'eau et aussi à l'usage auquel elle est destinée.

Les traitements chimiques sont très couramment employés. Ils agissent soit sur la germination, soit sur la croissance des germes de $CaCO_3$. Pour bloquer la germination ou empêcher la croissance du tartre déjà formé, divers produits antitartres, qualifiées également d'inhibiteurs d'entartrage, sont utilisés.

I.4.1. Procédés chimiques antitartres en solution

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs d'entartrage. Généralement, ils sont classés en fonction de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou inorganiques), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption ou formation de film).

I.4.1.1. Inhibiteurs d'origine naturelle

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelles, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables. L'utilisation de substances naturelles est intéressant puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques et peu onéreuses. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont testé le pouvoir inhibiteur d'extraits aqueux de produits naturels ou encore de produits de synthèse **[43, 44]**.

Les extraits les plus souvent testés sont ceux des arbres qui poussent dans des conditions de sols calcaires dans la zone côtière de la Méditerranée **[45, 46, 47]**. En effet, ces plantes ont une forte capacité à accumuler le calcium, qui constitue un pourcentage élevé de la masse minérale dans les parties aériennes de ces arbres. Les plantes contenant des composés qui peuvent complexer les ions calcium ont attiré également l'attention des chercheurs. Les polyphénols et les polysaccharides **[48]**, qui possèdent des groupements hydroxyle et carboxyle et qui peuvent complexer les ions divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) peuvent assurer un rôle antitartre relativement important.

I.4.1.2. Inhibiteurs organiques

Pour protéger les installations métalliques contre le phénomène d'entartrage, les inhibiteurs organiques tels que les composés à base de phosphore ont longtemps constitué un moyen de lutte efficace, notamment dans les installations industrielles et de dessalement des eaux **[49]**.

Rosset et al. **[50]** ont montré, par des mesures chronoélelectrogravimétrie, qu'une concentration de 1,1 $mg.L^{-1}$ de sel de sodium de aminotris (méthylènephosphonique) $N(CH_2COONa)_3$ inhibe la formation du carbonate de calcium dans les eaux géothermales du sud tunisien.

Kalil **[31]** a étudié l'effet de l'acide amino trimethylène phosphonique sur la formation de tartre. Il a prouvé qu'une dose de 0,5 $mg.L^{-1}$ inhibe totalement la formation de $CaCO_3$.

Les inhibiteurs à base de polyphosphate sont difficilement biodégradables, d'où l'idée de chercher un inhibiteur à base de matière organique comme les polycarboxylates. Ces composés sont des polymères organiques linéaires obtenus par la polymérisation de l'acide acrylique ou encore par la copolymérisation d'acide acrylique et d'acide maléique, caractérisés par la présence de nombreux groupement carboxylates **[51]**.

Miksic et al. **[52]** ont mis en évidence l'effet inhibiteur des composés organiques tels que les polyacrylates, polysulfonates, les polycrylamides et les poly-crylonitrilles. L'utilisation de polymères biodégradables et solubles dans l'eau est aussi un moyen de lutte contre l'entartrage plus fréquemment employé aujourd'hui **[53, 54]**. Ces polymères sont caractérisés par leur forte stabilité thermique et n'entrainent pas de perturbations notables sur la qualité de l'eau traitée. Tous ces composés agissent au sein de l'eau soit par réaction chimique, notamment par complexation des cations précurseurs du tartre soit par inhibition des étapes de germination et de croissance cristalline. Dans le même temps, la surface du métal ne subit aucun traitement. Cette dernière action est surtout utilisée pour protéger la surface métallique contre la corrosion. Les techniques qui n'ont cessé de gagner du terrain sont basées sur le prétraitement de la surface métallique par des solutions à base de silane **[55, 56]**. Plus récemment, la polymérisation par plasma d'azote des composés monomères tels que le 1,1,3,3-tetraméthyldisiloxane est utilisé pour déposer les polysiloxanes sur une surface d'acier au carbone **[57]**. L'acide polyaspartique (PASP) **[58]**, un polymère biodégradable, est largement connu pour ses propriétés antitartres. Il est très efficace à de faibles concentrations (de l'ordre de quelques $mg.L^{-1}$) et commence à être utilisé dans l'industrie pour traiter les problèmes d'entartrage. De même, une concentration de 1,4 $mg.L^{-1}$ de polycarboxylate (co-polymère de l'acide acrylique et de l'acide acrylamidopropane) est suffisante pour empêcher la précipitation de carbonate de calcium dans les eaux géothermales du sud tunisien **[50]**.

I.4.1.4. Inhibiteurs minéraux

L'utilisation des inhibiteurs minéraux consiste à injecter des substances chimiques dans l'eau à traiter avec une concentration efficace de quelques milligrammes par litre. Ce procédé s'attaque directement au temps et au type de germination. Ces minéraux ont notamment pour propriétés de s'adsorber et de modifier la morphologie des germes de carbonate de calcium, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de croissance des cristaux **[59]**. Une étude plus ancienne a été menée par Gutjahr et al. **[60]**. Elle a montré, par la méthode pH-statique, l'influence des cations divalents Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+} sur la morphologie des cristaux formés de $CaCO_3$. Les quantités croissantes des additifs sont ajoutées dans une solution de 90,8 $mg.L^{-1}$ de $CaCl_2$ et de 68,7 $mg.L^{-1}$ de $NaHCO_3$. L'ajout de ces additifs peut entrainer des modifications sur les taux de croissance ainsi que sur la dissolution de la calcite et de l'aragonite. À l'exception de Cu^{2+}, ces cations cristallisent sous forme de carbonates. Ces auteurs ont utilisé les modèles de Langmuir-Volmer et de Cabrera-Vermilyea pour l'interprétation de l'adsorption de ces impuretés. Le premier modèle montre qu'avec les ions Fe^{2+}, Cu^{2+} et Zn^{2+}, l'inhibition devient moins efficace en fonction du temps. Pour le deuxième modèle, en présence des ions Fe^{2+}, Ba^{2+} et Mg^{2+}, le taux de croissance est réduit environ de moitié en fonction de la sursaturation. L'effet des ions Mg^{2+}, qui inhibent fortement la croissance de la calcite, n'est observé que pour des concentrations supérieures à 256,3 $mg.L^{-1}$ alors qu'ils n'ont aucun effet sur la croissance ou la dissolution de l'aragonite. De plus, une inhibition et une transformation de l'aragonite en calcite est également observée en présence de Fe^{2+}. Cependant aucun effet sur la croissance ou la dissolution de l'aragonite n'est relevé pour des concentrations inférieures à 4 $mg.L^{-1}$.

Wada et al. **[61]** ont étudié l'influence des impuretés de 7 cations métalliques bivalents (Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} et Cd^{2+}) sur la germination, la croissance et la transformation des polymorphes de $CaCO_3$. Ils ont trouvé que la présence de ces ions dans le milieu réactionnel favorise la formation de l'aragonite, alors que les ions Cd^{2+} n'ont aucun effet significatif sur la morphologie des cristaux.

Rosset et al. **[50]** ont confirmé qu'une concentration de 0,75 $mg.L^{-1}$ de triphosphate de sodium ($Na_5P_3O_{10}$) permet d'inhiber la formation de carbonate de calcium dans les eaux géothermales du sud Tunisien. L'influence des ions Mg^{2+} sur le phénomène d'entartrage a fait l'objet de plusieurs études **[59, 62, 63]**. Ces dernières ont montré que l'ajout de sels de magnésium retarde la précipitation en augmentant le palier de germination et en diminuant

la vitesse de précipitation. L'ion Mg^{2+} entraîne généralement la précipitation de l'aragonite **[64]**.

Les sulfates sont fortement présents dans les eaux naturelles et les eaux de mer. Elfil et al. **[65]** ont montré que de fortes concentrations (entre 300 et 1200 $mg.L^{-1}$) en SO_4^{2-} retardent la germination et ralentissent la précipitation de l'eau de Gabes. Les sulfates favorisent la précipitation de carbonate de calcium sous forme de vatérite et inhibe partiellement la formation de calcite **[66]**.

Meyer **[67]** a évalué l'effet de différents additifs organiques et inorganiques sur le processus de croissance de $CaCO_3$. Les ions Fe^{2+} inhibent la croissance de calcite et favorisent l'apparition de l'aragonite. Une gamme de concentration allant de 1,10 à 6 $mg.L^{-1}$ d'ions Fe^{2+} s'avère efficace pour réduire drastiquement (80%) la vitesse de croissance de la calcite.

L'influence des cations métalliques, tels que Zn^{2+} et Cu^{2+}, sur la précipitation du carbonate de calcium a toujours attiré l'attention des chercheurs. Les techniques adoptées pour examiner l'effet de ces cations sont généralement basées sur les essais d'entartrage chimiques et électrochimiques. Ces cations sont également ajoutés aux milieux récepteurs pour empêcher la formation de carbonate de calcium en solution.

En 2004, Ghizellaoui et al. **[68]** ont utilisé la méthode de précipitation contrôlée rapide pour évaluer le pouvoir entartrant des eaux qui alimentent la ville de Constantine. La dureté totale de ces eaux était de l'ordre de 60°F. Les essais de précipitation ont été réalisés à une température de 30 °C pour différentes concentrations de cuivre et de zinc. L'efficacité totale est obtenue en dopant l'eau brute avec 0,20 $mg.L^{-1}$ en zinc ou 1,75 $mg.L^{-1}$ en cuivre. Ces teneurs sont suffisantes pour inhiber la germination et la croissance du carbonate de calcium. L'effet du zinc est plus prononcé que celui du cuivre, car il agit à de plus faibles concentrations pour une efficacité totale d'inhibition. L'analyse au MEB, sous plusieurs grossissements, des précipités obtenus à partir de l'eau brute et de l'eau dopée avec des ions cuivre et zinc a été effectuée. Avec l'eau brute, le dépôt de $CaCO_3$ obtenu présente un faciès qui indique qu'il s'agit de calcite avec une cristallisation classique en rhomboèdres enchevêtrés avec des arêtes vives. Par contre la cristallisation est différente pour les précipités dopés par rapport à la référence (sans inhibiteur). Il a été montré que la répartition des ions cuivre et zinc n'est pas homogène sur le carbonate de calcium.

MacAdam et Parsons **[69]** l'ion zinc est apparu comme étant l'inhibiteur le plus efficace. La précipitation du carbonate de calcium a été réduite à 35% pour une concentration de 5 $mg.L^{-1}$ de Zn^{2+}. A leur tour, Lisitsin et al. **[70]** ont étudié l'effet inhibiteur des ions zinc sur le phénomène d'entartrage dans les systèmes de membrane d'osmose inverse. La solution d'alimentation était constituée de $CaCl_2$, de $NaHCO_3$ et de $MgSO_4$ avec une concentration de 220 $mg.L^{-1}$ pour les ions Ca^{2+} et 370 $mg.L^{-1}$ pour les ions HCO_3^-. L'efficacité d'inhibition est évaluée en comparant la diminution de la perméabilité de la membrane avec le temps en présence et en l'absence d'ions Zn^{2+}. Ce suivi a montré qu'une concentration de l'ordre de 2 $mg.L^{-1}$ en Zn^{2+} était suffisante pour provoquer une inhibition remarquable de la précipitation de $CaCO_3$.

L'effet antitartre de ces cations a également été examiné par Ghizellaoui et al. **[14]** sur des eaux qui alimentent la ville de Constantine dont la dureté totale est de l'ordre de 60°F. L'adoucissement chimique en présence de métaux a été réalisé à une température de 25 °C avec une agitation de 72 h. Les résultats obtenus ont montré que ces ions métalliques sont des inhibiteurs très efficaces à 5 $mg.L^{-1}$ de Zn^{2+} et 3 $mg.L^{-1}$ de Cu^{2+}. Par ailleurs le microscope électronique à balayage (MEB) a montré que la variété cristalline dominante est la calcite et que les distributions du cuivre et du zinc n'est pas homogène sur le carbonate de calcium. D'autres auteurs **[71]** ont étudié quatre types d'ions métalliques (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+} et Mn^{2+}) comme inhibiteurs antitartres par la méthode de la précipitation contrôlée rapide. Ils ont également examiné leur éventuel effet synergique. . Les résultats obtenus montrent une fois de plus que les ions zinc et cuivre sont de bons inhibiteurs d'entartrage. En effet, la solution contenant 126,5 $mg.L^{-1}$ en ions calcium (31,6 °F) est caractérisée par une efficacité inhibitrice totale a été atteinte lorsque les cations cuivre sont ajoutés à 0,8 $mg.L^{-1}$ et les cations zinc à 0,3 $mg.L^{-1}$. Ces auteurs ont étudié par la suite l'effet inhibiteur d'un mélange de ces deux cations métalliques. Les résultats afférents montrent que ce mélange conduit à une efficacité d'inhibition comparable à celle observée lorsque chaque cation est ajouté seul au milieu récepteur. Cependant, la présence de ces deux ions pourrait affecter la germination du carbonate de calcium et modifier la morphologie du cristal. De même, Mac Adam et al. **[72]** ont utilisé la méthode de jar test pour étudier le pouvoir entartrant des solutions synthétiques de 25°F, en présence d'ions zinc et de cuivre. Les essais ont été réalisés à 42 °C et 70 °C pendant 45 min. Les résultats montrent que le zinc est efficace pour inhiber la formation de carbonate de calcium à 42 °C. Une dose de 0,1 $mg.L^{-1}$ de Zn^{2+} réduit la formation de $CaCO_3$ de 43%, tandis qu'avec une concentration de 5 $mg.L^{-1}$, la réduction

atteint 74%. En revanche, l'effet du zinc diminue à des températures plus élevées (70 °C), une dose de 5 mg.L^{-1} de Zn^{2+} était nécessaire pour obtenir une réduction significative de 35%. Alors qu'une concentration de 50 mg.L^{-1} permet d'inhiber complètement la formation de tartre aux deux températures. Au niveau cristallographique, l'addition de 0,5 mg.L^{-1} de Zn^{2+} à 42 °C conduit à un changement dans la structure des cristaux formés sachant que l'aragonite est la phase cristalline formée à 42 °C en absence et en présence d'inhibiteur. La présence de Zn^{2+} affecte la taille des cristaux d'aragonite ainsi que l'organisation des ions Ca^{2+} par rapport aux ions carbonate. L'effet de l'ion Zn^{2+} diminue lorsque la température est amenée à 70 °C. Par ailleurs, les auteurs ont observé une efficacité beaucoup moins importante de l'ion Cu^{2+} pour les mêmes concentrations.

Zeppenfeld **[73]** a décrit l'influence des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} sur la précipitation de la calcite dans un système $CaCO_3$/NaCl aqueux sursaturé et dans une eau naturelle de dureté modérée. Deux modes d'actions des cations métalliques sont alors en compétition. Le premier est lié à la formation de complexes neutres ($CuCO_3$ et $ZnCO_3$) qui s'adsorbent sur les surfaces actives des cristaux de $CaCO_3$ et, par conséquent, une croissance supplémentaire des cristaux de $CaCO_3$ est inhibée. Cependant, lorsque la concentration des ions Cu^{2+} est inférieure à 1,40 mg.L^{-1}, une accélération de la formation de cristaux de $CaCO_3$ est observée. Cette action est due à la présence de $Cu(OH)_2$ amorphe dont les surfaces catalysent le processus de germination de $CaCO_3$, ce qui neutralise son inhibition. Par contre, pour des concentrations supérieures à 1,40 mg.L^{-1}, le $Cu(OH)_2$ se transforme en particules stables, sur lesquelles aucun processus de germination catalysée ne peut avoir lieu. Ainsi, le processus d'inhibition reprend de manière significative. Pour une addition d'ions Zn^{2+}, le $ZnCO_3$ précipite et agit comme un fort accélérateur de la germination hétérogène de $CaCO_3$, ce qui améliore le taux de croissance des cristaux de $CaCO_3$. Cet auteur a montré, entre autres, que les ions Cu^{2+} sont plus efficaces que les Zn^{2+} dans la prévention de l'entartrage.

Lui et al. **[74]** ont étudié l'efficacité inhibitrice des ions cuivre et zinc sur une eau minérale « Salvetat » (31,62°F), en utilisant la méthode de la précipitation contrôlée rapide. Les résultats indiquent que les ions zinc et les ions cuivre, à faible concentration, se comportent comme des inhibiteurs très efficaces. En effet, une inhibition totale est obtenue, en 70 min, pour une concentration en ions cuivre de 0,9 mg.L^{-1} et en ions zinc de 0,4 mg.L^{-1}, respectivement. L'analyse par MEB et par spectroscopie infrarouge (IR) a montré que les ions cuivre et zinc pouvaient affecter la germination du carbonate de calcium et modifier la morphologie des cristaux, ce qui indiquait que les ions cuivre et zinc avaient

participé à la composition du cristal. Cependant, la quantité d'ions cuivre ou zinc dans le précipité étant très faible, il était difficile de les observer. Les résultats ont montré les différentes morphologies cristallines obtenues dans l'eau Salvetat pure. La forme observée est la vatérite alors la calcite est présente en dopant l'eau avec les cations métalliques. Le changement de morphologie cristalline a également montré que les ions cuivre et zinc déformaient le réseau cristallin, ce qui entraînerait que le noyau ne pousserait plus, de sorte que l'entartrage était temporairement inhibé. Une autre étude a été réalisée sur l'eau « Salvetat » par le même chercheur **[75]**. Cette étude a mis en évidence l'influence de deux paramètres tels que la température et la concentration de CO_2 dissous, sur la précipitation de $CaCO_3$ en présence et en absence des ions métalliques (Cu^{2+} et Zn^{2+}). Les résultats montrent, en absence d'inhibiteur, que l'augmentation de la température et de la concentration de CO_2 dissous entrainent une diminution de temps de précipitation du carbonate de calcium. L'effet de la température (à 30 et 40 °C) en présence d'ions cuivre à plusieurs concentrations montre que pour une température de 30 °C, le temps de précipitation est de 20 min pour une eau brute et que l'inhibition totale est atteinte avec 0,9 $mg.L^{-1}$ de Cu^{2+} et 0,4 $mg.L^{-1}$ de Zn^{2+}. A 40 °C, en absence d'inhibiteur, le carbonate de calcium précipite après 15 min alors qu'avec les mêmes concentrations d'ions cuivre et de zinc le temps de précipitation enregistré est de 45 et 35 min respectivement. A faible concentration d'ions cuivre, l'augmentation de la concentration du CO_2 dissous ralentit la formation de $CaCO_3$.

Une étude similaire a été effectuée par Semine Ras et al. **[76]**. Ces derniers ont évalué le pouvoir entartrant des eaux de dureté totale de l'ordre de 59°F. La présence de ces cations métalliques à de faibles concentrations (0,5 $mg.L^{-1}$ en Cu^{2+} ou 0,15 $mg.L^{-1}$ en Zn^{2+}) inhibent la précipitation du carbonate de calcium. L'efficacité d'inhibition devient égale à 100% lorsque l'eau contenait 1,5 $mg.L^{-1}$ en Zn^{2+} et 2 $mg.L^{-1}$ en Cu^{2+}. Des essais d'entartrage sur polyéthylène ont été réalisés aussi par la même équipe. Les auteurs ont également mis en évidence l'effet inhibiteur de ces cations. Les expériences sont réalisées à 20 °C pendant 15 heures et à 50 °C pendant 2,5 heures. A 20 °C, le blocage total du processus d'entartrage apparaît avec 1 $mg.L^{-1}$ en Zn^{2+} et 0,8 $mg.L^{-1}$ en Cu^{2+}. Ce même comportement est observé à 50 °C pour des concentrations légèrement supérieures.

Ben Slimane et al. **[77]** ont utilisé des essais d'entartrage chimique (LCGP) et électrochimique (chronoampérométrie au potentiel d'entartrage) pour évaluer l'efficacité d'inhibition des ions zinc. Les mesures sont effectuées dans une solution carboniquement pure à laquelle des quantités croissantes d'ions Zn^{2+} ont été rajoutées. En appliquant la

méthode LCGE, ces auteurs ont suivi l'évolution du pH, de la concentration des ions Ca^{2+} et de la sursaturation en fonction de temps. L'addition de Zn^{2+} (0,1 ; 0,5 ; 0,9 et 3 $mg.L^{-1}$ pour une eau à 40°F) ne modifie pas la forme générale des courbes tracées. Cependant le pH de précipitation et la sursaturation tendent vers des valeurs plus élevées lorsque la concentration en Zn^{2+} augmente. L'évolution de ces deux paramètres en fonction de la concentration de Zn^{2+} présente une proportionnalité dans la plage de concentrations de 0 à 0,9 $mg.L^{-1}$. L'augmentation à 3 $mg.L^{-1}$ ne provoque aucun changement de temps de précipitation. Avec la méthode électrochimique, le courant augmente en fonction de temps lors de l'ajout de Zn^{2+} aux différentes concentrations (1, 2, 3, 4 et 5 $mg.L^{-1}$ pour une dureté calcique de 30°F).). La courbe présentant la variation du temps d'entartrage en fonction de la concentration de zinc confirme cette proportionnalité. Le temps d'entartrage augmente avec l'augmentation de la concentration de Zn^{2+}. En effet le temps d'entartrage est de 64 min en absence d'inhibiteur et passe à 129,5 min en présence de 4 $mg.L^{-1}$ de Zn^{2+}.

Wang et al. **[78]** ont étudié l'effet antitartre, par des essais statiques et dynamiques, de trois ions métalliques, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Zn^{2+} sur la performance de trois inhibiteurs organiques à base de phosphonate (triphosphonate (acide aminé tri-méthylène phosphonique), penta-phosphonate (diéthylènetriamine penta [acide méthylène phosphonique]), et homopolymère (polyacrylate). Les tests statiques ont été effectués pour 1, 2 et 5 $mg.L^{-1}$ de concentrations d'inhibiteur organiques en absence et en présence de 2 et 5 $mg.L^{-1}$ de cations métalliques. Les résultats montrent que les ions métalliques peuvent avoir un effet retardateur significatif avec les inhibiteurs phosphonate. Une inhibition complète a été obtenue dans tous les échantillons en présence de 5 $mg.L^{-1}$ des ions cationiques. Les ions métalliques forment des complexes forts avec les molécules inhibitrices qui déterminent l'efficacité d'inhibition. Ces résultats montrent une bonne corrélation entre les effets des ions métalliques même sous forme de trace et les inhibiteurs phosphonates.

I.4.2. Procédés chimiques antitartres sur une surface

I.4.2.1. Généralités

Jusqu'à aujourd'hui, la notion de traitement chimique de surface dans le domaine de l'entartrage n'est pas encore bien étudiée contrairement à la corrosion. En effet, de nombreux travaux de recherche ont été entamés par la technique sol-gel pour lutter contre le phénomène de corrosion **[79]**.

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux à partir de précurseurs en solution **[80, 81]**. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que dans le traitement de surface de verre **[82]**, de métal **[83, 84]** ou de matières plastiques. En effet, cette méthode est particulièrement bien adaptée à la réalisation de dépôts des films en couches minces.

Le précurseur est le composé central de la formulation et est également celui qui dicte les propriétés du revêtement réalisé. Le choix d'un ou plusieurs précurseurs se fait en fonction du type de réseau d'oxydes que l'on veut élaborer. Parmi les oxydes, l'oxyde de zirconium ZnO_2 permet de réduire la formation des fissures au cours du traitement **[85]**, l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 est utilisé dans la formation des revêtements de protection **[86]**. L'oxyde de cérium CeO_2 et l'oxyde de titane TiO_2 sont également utilisés comme un matériau anticorrosion **[87]**.

Les revêtements sol-gel d'oxyde de silicium ont une bonne résistance chimique et thermique **[88, 89]**. L'alcoxyde de silicium est beaucoup moins réactif avec l'eau que les autres alcoxydes du fait de sa faible acidité de Lewis et de son électronégativité élevée **[90]**. Par contre, l'alcoxysilane est le plus utilisé pour synthétiser des matériaux sol-gel hybrides grâce à sa propriété hydrophile qui permet d'éviter la séparation de phase ce qui mène à une grande homogénéité au sein du matériau **[91]**.

L'utilisation des précurseurs contenant des liaisons non hydrolysables permet au réseau organique de se lier directement au réseau inorganique dans la structure. Ainsi les revêtements sol-gel hybrides peuvent posséder les propriétés combinées des deux fonctions organique et inorganique. La nature de la fonction organique (fonction phényle, fonction époxyde, fonction vinyle et fonction méthacrylate) influe sur les propriétés du réseau **[92]**. L'intégration des groupements phosphates ou phosphonates dans le réseau a été publiée dans plusieurs travaux **[93, 94, 95]**. Ces derniers ont montré que le film contenant des groupements phosphore permet d'améliorer l'adhérence de ce film à la surface métallique. Parmi les précurseurs possédant les groupements incluant l'atome de phosphore, le composé Bis[2-(methactyloyloxy)ethyl] phosphate (BMPE) est le plus favorable pour intégrer le réseau de 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (MEMO) grâce à ses deux groupements méthacrylate qui peuvent créer un réseau polyméthacrylate avec le MEMO. Aussi, le BMPE possède un groupement –POH permettant la condensation avec le réseau silice ou avec l'acier. L'ajout de BMPE permet d'obtenir un réseau réticulé compatible avec le MEMO.

Santana et al. **[92]** ont étudié l'effet d'un prétraitement de la surface d'un acier au carbone par une solution d'acide phosphorique avant l'application d'un film sol-gel hybride. Les images obtenues en MEB avant et après le prétraitement de l'acier ont montré que l'étape de prétraitement permet d'obtenir une surface plus rugueuse que celle de l'acier non traité. Cette rugosité entraîne une meilleure adhérence du film sol-gel sur le substrat d'acier traité. La microstructure de l'oxyde du métal obtenu par le procédé sol-gel dépend des réactions d'hydrolyse et de condensation qui peuvent généralement être maîtrisées par le pH de la solution. Une catalyse acide conduit donc à la formation de fibres longitudinales et une augmentation de la condensation générée alors qu'une catalyse basique mène à des amas caractérisés par une forme sphérique **[96, 97]**. En conditions acides, le cation H_3O^+ facilite la substitution des groupements OR et donc l'hydrolyse. Tandis qu'avec les catalyseurs basiques, l'anion OH^- est attiré par le métal M électronégatif et privilégie la formation de liaison M–O–M par condensation **[98]**. Le pH du « sol » influe sur plusieurs propriétés physico-chimiques, notamment sur la vitesse d'hydrolyse et la structure du xérogel. L'utilisation des catalyseurs acides permet d'accélérer l'hydrolyse de l'alcoxysilane et aussi d'obtenir une structure moins poreuse du film **[99]**. D'après Phan **[100]**, l'ajout de l'acide phosphorique H_3PO_4 permet d'obtenir le revêtement hybride le plus résistant. Un réseau plus dense avec un plus grand nombre de liaisons Si–O–P favorise une bonne adhérence sur la surface métallique.

De nouveaux revêtements hybrides organiques-inorganiques ont été élaborés par voie sol-gel et appliqués en couche fine sur la surface **[100]**. En se basant sur le travail de Thi Trang Phan, on peut utiliser le procédé de revêtement hybride pour élaborer une protection efficace de la surface contre l'entartrage. Ces revêtements sont préparés à partir de formulations liquides de monomères hybrides en solution hydro alcoolique soumises à une réaction de polymérisation. Le paragraphe suivant présente le procédé de traitement de surface par voie humide. La phase « gel » dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un « squelette » solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel.

I.4.2.2. Mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel

Le procédé sol-gel (contraction des termes "solution-gélification"), repose sur les réactions d'hydrolyse et de condensation d'alcoxydes métalliques $M(OR)_n$, où M désigne un métal de degré d'oxydation n (Si, Ti, Zr, V…) et OR est un groupement alcoxy avec R

une chaine alkyle, en solution (sol) permettant d'aboutir à un réseau de viscosité infinie (gel) **[101]**. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde est créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. Les précurseurs les plus souvent mis en jeu pour ce type d'application sont des alcoxydes de silicium tétra fonctionnels de formule $Si(OR)_4$ **[102]**. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes uniquement intéressés à cette famille de précurseurs. Les solutions liquides sont ensuite mises en forme selon différentes méthodes d'application (par dip-coating, spray-coating, spin-coating ou brush-coating), notamment sous forme de couche mince d'une épaisseur de quelques microns **[103]**. La préparation sol-gel se fait en deux étapes : l'hydrolyse (la synthèse du « sol ») puis la condensation (la formation du « gel »).

I.4.2.2.1. Mécanisme d'hydrolyse

L'hydrolyse est la première étape du procédé sol-gel. Il s'agit de la réaction de l'eau avec un précurseur M-OR. L'ajout d'eau va entraîner la formation des groupes alcools M-OH. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante. Il se forme des oligomères dans la solution selon la réaction suivante :

$$M–OR + H_2O \rightarrow M–OH + R–OH \qquad \text{(E-I.21)}$$

Il s'agit d'une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique. Une élimination de la molécule d'alcool donne naissance à des espèces hydrolysées caractérisées par la présence de groupements hydroxyde (–OH). Lorsqu'un catalyseur est utilisé, la cinétique d'hydrolyse est rapide et les réactions totales **[104]**.

I.4.2.2.2. Mécanisme de condensation

L'étape de condensation conduit à la formation des liaisons M-O-M. La condensation intervient suivant deux modes : l'alcoxolation et l'oxolation.

- Condensation par alcoxolation (avec desalcoolation) : Cette réaction intervient entre une fonction alcoxyde d'un précurseur et une fonction hydroxyle d'un autre précurseur (E-I.22).

$$M–OR + HO–M \rightarrow M–O–M + R–OH \qquad \text{(E-I.22)}$$

- Condensation par oxolation (avec déshydratation) : le mécanisme d'oxolation intervient entre deux précurseurs partiellement ou complétement hydrolysés (E-I.23), conduisant à l'élimination d'une molécule d'eau.

$$M–OH + HO–M \rightarrow M–O–M + H_2O \qquad \text{(E-I.23)}$$

Ces réactions conduisent à la formation d'un gel constitué de liaisons M-O-M. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs, plus particulièrement le rapport [H_2O] / [M].

I.4.2.2.3. Le séchage

Le procédé de séchage consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents **[105]** :

- Xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.
- Aérogel : séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume du réseau.

Les alcoxydes de silicium réagissent lentement avec l'eau. Ainsi la formation des gels de silice nécessite une étape d'hydrolyse. Les alcoxydes de silicium étant non miscibles dans l'eau, un co-solvant est utilisé (le plus souvent un alcool) pour réaliser la réaction d'hydrolyse. Comme la réaction d'hydrolyse dans l'eau est très lente, un catalyseur (souvent un acide de type acide phosphorique) est nécessaire pour augmenter la vitesse de réaction.

I.5. Mécanismes de l'inhibition de l'entartrage

Plusieurs théories ont été émises sur le mode d'action des inhibiteurs d'entartrage **[106]**. Ils peuvent agir soit sur l'étape de germination, soit sur celle de croissance, ou bien sur les deux en même temps. Le mécanisme d'inhibition des antitartres diffère d'un inhibiteur à un autre. Certains inhibiteurs s'adsorbent sur les sites actifs du cristal, ce qui conduit, par la suite, à la modification des faciès du cristal, donc à la diminution de l'adhérence de ces cristaux sur les parois des installations et à l'apparition des cristaux désordonnés, mal formés et facile à éliminer du milieu aqueux. Pour d'autres inhibiteurs, certains groupes fonctionnels de l'inhibiteur s'adsorbent sur le cristal, l'autre partie de la molécule hydrophobe restant libre et empêchant le cristal d'être en contact avec d'autres cristaux.

I.5.1. Inhibition de germination

Un inhibiteur de germination est une substance chimique ou naturelle employée pour empêcher ou retarder la formation des premiers germes de CaCO3. Les ions métalliques peuvent retarder la germination du carbonate de calcium [107]. Le mécanisme d'inhibition implique alors l'adsorption d'espèces d'inhibiteur. L'ensemble des inhibiteurs agissant sur la germination, ont pour effet d'augmenter le temps de germination TG. L'augmentation de TG est donc fonction de la concentration en produit antitartre utilisé. L'inhibiteur va modifier le rayon critique des germes en solution (germination homogène) ou bien il va s'adsorber sur les faces du cristal possédant des sites de germination hétérogène (germination hétérogène).

I.5.2. Blocage de la croissance des cristaux

Le mécanisme d'inhibition correspond à l'interférence ou blocage des processus de croissance des cristaux. Il implique une adsorption irréversible d'espèces inhibitrices sur les sites actifs de croissance des cristaux, ce qui entraîne leur blocage. Les inhibiteurs d'entartrage peuvent diminuer la vitesse de croissance maximum, changer le faciès des cristaux et diminuer l'adhérence des cristaux formés sur les surfaces.

Selon certains auteurs **[68, 74]**, l'effet inhibiteur des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} se traduit par la formation de carbonates mixtes ($Cu_xCa_{1-x}CO_3$ et $Zn_xCa_{1-x}CO_3$). Le mécanisme de l'inhibition repose sur l'énergie de déshydratation des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} qui est plus importante que celle des ions Ca^{2+}. Ceci permet de bloquer la croissance des germes formés.

De même, Abouali et al. **[6]** a précisé dans ses travaux que le mécanisme d'inhibition serait dû au fait que l'énergie de déshydratation des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} est nettement plus importante que celle des ions Ca^{2+}.

Une étude basée sur la chimie des complexes **[108]** a révélé que l'effet inhibiteur des ions Cu^{2+} sur la croissance de calcite n'est pas une simple fonction du $[Cu^{2+}]_{total}$ dissous ou de $[Cu^{2+}]_{libre}$, mais qu'elle est fortement lié aux complexes de cuivre ($CuCO_3°_{(aq)}$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$ $Cu_4(CO_3)_3(OH)_3^-$, $CuOH^+$ et $Cu(OH)_2°(aq)$ qui sont impliqués dans l'inhibition de la croissance.

Le mécanisme d'inhibition de ces derniers cations a été étudié par Ben Slimane et al. **[77]**. Selon cet auteur, l'action de ces cations est due à la réaction spontanée avec les ions OH^- qui conduit à la formation du complexe $ZnOH^+$ selon :

$$Zn^{2+} + OH^{-} = ZnOH^{+} \quad \text{(E-I.24)}$$

La consommation des ions hydroxyles qui en découle entraine le déplacement de l'équilibre suivant dans le sens de formation des ions HCO_3^- et la diminution des ions carbonates :

$$HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} + H_2O \quad \text{(E-I.25)}$$

Ces auteurs ont suggéré que la formation d'autres complexes aqueux, tels que le $ZnCO_3$, le $Zn(CO_3)_2^{2-}$ et $Zn(OH)_2$ renforcent davantage la performance antitartre des cations Zn^{2+}.

Conclusion

Cette synthèse bibliographique nous a permis de présenter les principales connaissances sur la formation de dépôts de carbonate de calcium, ainsi que les mécanismes d'action des inhibiteurs d'entartrage. L'étude menée sur les processus d'inhibition des ions zinc et cuivre constitue une stratégie alternative de lutte contre le phénomène d'entartrage.

Références bibliographiques

[1] Dedieu L., Hort C., Dominiguez A. M., Rola M., Roques H., Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. Partie I : Généralités et méthode d'étude LCGE. La tribune de l'eau, 571(1994) 3–19.

[2] Garrels R. M., Christ C. L., Équilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses, Paris (1967).

[3] Gal J.Y., Gache N., Fovet Y., Mechanism of scale formation and temperature influence**,** Journal Européen d'Hydrologie, 30 (1999) 47–64.

[4] Dorange G., Marchand A., Le guyader M., Calcite solubility product and dissociation constants of $CaHCO^{3+}$ and $CaCO_3^{\circ}$ between 5 and 75 °C, Revue des sciences de l'eau, 3 (1990) 261–275.

[5] Charlot G., Les réactions chimiques en solution aqueuses et la caractérisation des ions, 7éme édition, Masson, Paris (1983).

[6] Abouali E., Jean O., Lédion J., Influence de cuivre et du zinc sur le pouvoir entartrant de l'eau, Journal Européen d'Hydrologie, 27 (1996), 109–126.

[7] Girou A., Roques H., Etude des cinétiques de précipitation des carbonates de calcium. Bulletin de l'Association de géographes français, N°389-390, 48e (1971) 227–233.

[8] Karoui H., Etude de la précipitation du carbonate de calcium dans les eaux salines, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie, Centre de recherche et technologies des eaux, Borj-Cédria, Tunis (2010).

[9] Gebauer D., Kellermeier M., Gale J D., Bergstrom L., Colfen H., Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallization, Chem. Soc. Rev., 43 (2014) 2348–2371.

[10] Veesler S., Puel F., Fevotte G., Polymorphisme dans les procédés de cristallisation en solution, Stp pharma pratiques, 13 (2003) 1–32.

[11] Elfil H., Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud tunisien : étude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrages. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, (1999).

[12] Roques H., Fondement théorique du traitement chimique des eaux. Vol I, Techniques et Documentations-Lavoisier, Paris (1990).

[13] Wenjun L., Hui F., Lédion J., Xingwu W., Anti-scaling properties of zinc ion and copper ion in the recycling water, Ionics, 15 (2009) 337–343.

[14] Ghizellaoui S., Euvrard M., Ledion J., Chibani A., Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes, Desalination, 206 (2007) 185–197.

[15] : Behrens G., Kuhn L.T., Ubic R., Heuer A.H., Raman spectra of vateritic calcium carbonate, spectroscopy letters, 28 (1995) 983–995.

[16] Fartas T., Boutaoutaou D., Zeggane H., Etude de l'évolution de l'entartrage dans les conduites de distribution d'eau de la vallée de l'oued r'hir, 1er Séminaire International sur la Ressource en eau au Sahara : Evaluation, Economie et Protection, ouargla, (2011).

[17] Chang R., Kim S., Lee S., Choi S., Kim M., Park Y., Calcium carbonate precipitation for CO_2 storage and utilization: A review of the carbonate crystallization and polymorphism, front. Energy Res, 5 (2017) 1–12.

[18] Elfil H., Roques H., Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales, partie I : Etude du phénomène sur site et comparaison avec le système calcocarbonique pure, J. Soc. Chim Tunisie (2001).

[19] Walha. K., Ben Amor. M., Rosset. R., Géothermales du sud Tunisien. Influence de la température, Journal de la Société Chimique de Tunisie. Vol. IV, N°2, (1997).

[20] Labioda K., Ghizellaoui S., Contribution to the inhibitors methods study of the scaling: chemical, electrochemical processes in the presence of $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3 and KH_2PO_4, Energy Procedia, 18 (2012) 1541–1556.

[21] Deslouis C., Doncescu A., Festy D., Gil O., Maillot V., Touzain S., Tribollet B., Kinetics and characterisation of calcareous deposits under cathodic protection in natural sea water, Materials science Forum vols, 289-292 (1998) 1163–1180.

[22] DINEPA, Guide technique : Réhabilitation/remplacement des réseaux d'eau potable l'Office International de l'Eau (OIEau), (2013).

[23] Berné F., Cordonnier J., Traitement des eaux, Edition Tech, Paris (1991).

[24] Legrand L., Poirier G., Leroy P., Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles, Ed. Eyrolles, Paris (1981).

[25] Leroy P., Lin W., Lédion J., Khalil A., Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux à l'aide d'essais d'électrodéposition, étude comparative de plusieurs méthodes, J. of Water Supply Res. and Tech, 42 (1993) 23–29.

[26] Ladel J., Thèse de doctorat, Université René – Descartes Paris V, France (1996).

[27] Couffin N., Dedieu L., Martin-Dominguez A., Roques H., Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, 3ème partie : Méthode de pH critique, Tribune de l'eau, 571 (1995) 3–12.

[28] Lédion J., François B., Vienne J., Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide**,** Journal Européen d'Hydrologie, 28 1 (1997) 15–35.

[29] Nguyen F., Thèse de doctorat, Université Paris VI (1991) 46 – 76.

[30] Maydatchevsky G., Appareils de lutte anti-incrustation. Modelé mathématique de l'electrodepos-ition, Article de périodique, 6 (1995) 495–506.

[31] Khalil A., Méthodologie d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des produits antitartre, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, (1994).

[32] Garcia C., Courbin G., Ropital F., Fiaud C., Study of the scale inhibition by HEDP in a channel flow cell using a quartz crystal microbalance, Electrochimica Acta,46 (2001) 973–985.

[33] Cachet H., El Moustafid T., Herbert-Guillou D., Festy D., Touzain S., Tribollet B., Characterization of deposits by direct observation and by electrochemical methods on a conductive transparent electrode. Application to biofilm and scale deposit under cathodic protection, Electrochimica Acta, 46 (2001) 3851–3857.

[34] Devos O., Jakab S., Gabrielli C., Joiret S., Tribollet B., Picart S., Nucleation growth process of scale electrodeposition–influence of the magnesium ions, J. of Crys. Growth, 311 (2009) 4334–4342.

[35] Lédion J., Leroy P., Nouvelle méthode d'évaluation des procédés antitartre physiques, Tribune de l'eau, 567 (1994) 43–49.

[36] Zidoune M., Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par divers méthodes électrochimiques, Thèse de doctorat, Université Paris VI, France (1996).

[37] Rosset R., Zidoune M., Gabrielli C., Keddam M., Maurin G., Perrot H., Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité antitartre chimique au moyen d'une sonde thermique, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 322 (1996) 335-341.

[38] 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 (2014) 103–108.

[39] Lédion J., Leroy P., Labbe J. P., Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré, TSM- L'eau, 80 (1985) 323–328. .

[40] Menzri R., Ghizellaoui S., Chronoamperometry study of the inhibition of groundwater scaling deposits in Fourchi, Energy Procedia, 18 (2012) 1523–1532.

[41] Lin W., Colin C., Rosset R., Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage, TSM- L'eau 12 (1990) 613–620.

[42] Rosset R., Sok P., Poindessous G., Ben Amor M., Walha K., Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du sud Tunisien par impédancemétrie, C. R. Acad. Sci. Paris, t. 1, Skrie II c (1998) 751–759.

[43] Chaussemier M., Pourmohtasham E., Gelus D., Pécoul N., Perrot H., Lédion J., Cheap-Charpentier H., Horner O., State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article, Desalination, 356 (2015) 47-55.

[44] Hasson D., Shemer H., Sher A., State of the Art of friendly "Green" scale control inhibitors: A review article, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (2011), 7601–7607.

[45] Abdel-Gaber A.M., Abd-El-Nabey B.A., Khamis E., Abd-El-Khaled D.E., Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for $CaCO_3$ calcareous deposits, Desalination, 230 (2008) 314–328.

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

[47] Abdel-Gaber A.M., Abd-El-Nabey B.A., Khamis E., Abd-El-Rhmann H., Aglan H., Ludwick A., Green anti-scalant for cooling water systems, Int. J. Electrochem. Sci, 7 (2012) 11930–11940.

[48] Escudier J.L., Moutounet M., Analyse des approches opératoire actuelles de la stabilisation tartrique des vins, Revue des œnologues, (2017) 44–46.

[49] Xyla A. G., Mikroyannidis J., Koutsoukos P. G., The inhibition of calcium carbonate precipitation in aqueous media by organophosphorus compounds, J. Colloid Interface Sci, 153 537 (1992) 537–551.

[50] Rosset R., Douville S., Ben Amor M., Walha K., Inhibition of scale formation by southern Tunisia geothermal waters field experiments, Revue des Sciences de l'Eau, (1999) 753–764.

[51] Hui. F, Carcia-Camacho P., Rosset R., Propriétés, chimie analytique et impact sur l'environnement des polycarboxylates utilisés dans les détergents, Analysis, 23 (1995) 58–65.

[52] Miksci. B.A, Kharshan .M.A, Furman. A.Y, Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewable raw matériels, European Symposium on Corrosion Inhibitors, Italy (2005).

[53] Xiaoxian G., Fengxian Q., Xin Z., Jing Q., Yang Z., Dongya Y., Qing G., Xiaouri G., Preparation and application of polymers as inhibitors for calcium carbonate and calcium phosphate scales, International J. of Polymeric. Mat., 62 (2013) 323–329.

[54] Wang H., Zhou Y., Yao Q., Bu Y., Chen Y., Sun W., Study of calcium scales inhibition performance in the presence of double hydrophilic copolymer, International J. of Polymeric. Mat, 64 (2014) 205–213.

[55] Trabelsi W., Triki E., Dhouibi L., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L., Montemor M.F., The use of the pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanized steel substrates, Surface and coating technology, 200 (2006) 4240–4250.

[56] Trabelsi W., Triki E., Dhouibi L., Ferreira M.G., Montemor M.F., An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behavior of galvanized steel pretreated with amino-silane, Surface and coating technology, 192 (2005) 284–290.

[57] Ghali N., Vivien C., Mutel B., Rives A., Multilayer coating by plasma polymerization of TMDSO deposited on carbon steel: Synthesis and characterization, Surface and Coatings Technology, 259 (2014) 504–516.

[58] Liu D., Dong W., Li F., Hui F., Lédion J., Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods, Desalination, 304 (2012) 1–10.

[59] Ketrane R., Leleyter L., Baraud F., Jeannin M., Gil O., Saidani B., Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation, Desalination, 262 (2010) 21–30.

[60] Gutjahr A., Dabringhaus H., Lacmann R., Studies of the growth and dissolution kinetics of the $CaCO_3$ polymorphs calcite and aragonite: II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates, Journal of Crystal Growth, 158 (1996) 310–315.

[61] Wad N., Yamashita K., Umegaki T., Effects of divalent cations upon nucleation, growth and transformation of calcium carbonate polymorphs under conditions of double diffusion, Journal of Crystal Growth, 148 (1995) 297–304.

[62] Ben Amor Y., Bousselmi L., Tribollet B., Triki E., Study of the effect of magnesium concentration on the deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior, Electrochimica Acta, 55 (2010) 4820–4826.

[63] Devos O., Jakab S., Gabrielli C., Joiret S., Tribollet B., Picart S., Nucleation-growth process of scale electrodeposition: Influence of the magnesium ions, Journal of Crystal Growth, 311 (2009) 4334–4342.

[64] Ghemmit N., Krauss C., Riffault B., Khireddine H., Gil O., Chateigner D., Formation du tartre en eau de mer synthétique par la voie chimique du dégazage contrôle - étude de la précipitation homogène et hétérogène, (2007).

[65] Elfil H., Henri, R, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales : Partie II : Etude de l'influence des compagnons de cristallisation à 30°C, (2001).

[66] Tlili, M. M., Amor, M. B., Gabrielli, C., Joiret, S., Maurin, G., Rousseau, P., Study of electrochemical deposition of $CaCO_3$ by in situ raman spectroscopy: II. Influence of the solution composition, Journal of the Electrochemical Society, 150 (2003) C485–C493.

[67] Meyer, H. J., The influence of impurities on the growth rate of calcite, Journal of Crystal Growth, 66 (1984) 639–646.

[68] Ghizellaoui S., Lédion J., Chibani A., Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrô1ée rapide et par un essai d'entartrage accé1éré, Desalination, 166 (2004) 315–327.

[69] MacAdam J., Parsons. A., Calcium carbonate scale formation and control, Environmental Science and Bio/Technology, 3 (2004) 159–169.

[70] Lisitsina D., Yangb Q., Hassona D., Semiat R., Inhibition of $CaCO_3$ scaling on RO membranes by trace amounts of zinc ions, Desalination, 183 (2005) 289-300.

[71] Wen-jun L., Hui F., Lédion J., Xing-wu W., The influence of metal ion on the scaling in the mineral water tests, Ionics 14 (2008) 449–454.

[72] Mac-Adam J., Parsons S.A., The effect of metal ions on calcium carbonate precipitation and scale formation, Centre for water science, Cranfield university, Sustainability in energy and buildings, (2009) 137-146.

[73] Zeppenfeld K., Prevention of $CaCO_3$ scale formation by trace amounts of copper (II) in comparison to zinc (II), Desalination, 252 (2010) 60–65.

[74] Liu D., Ledion J., Li F., Effectiveness of copper and zinc ions in preventing scaling of drinking water, Environmental technology, 32 (2011) 609–616.

[75] Liu D., Zhang B., Li F., Hui F., Lédion J., Effects of temperature and dissolved CO_2 on the scaling of water in the presence of copper and zinc, Ionics 17 (2011) 751–757.

[76] Semine Ras H., Ghizellaoui S., Influence of copper and zinc on the power furring of encrusting water, Energy Procedia 18 (2012) 1511–1522.

[77] Ben slimane S., Perrot H., Bennezar R., Bouhidel K., Thermodynamic study of Zn^{2+} inhibition properties and mechanism on calcium carbonate precipitation by chemical and electrochemical methods, Desalination, 398 (2016) 114–120.

[78] Wang Q., AlSaiari H., AlDawood F., AlDossary M., $CaCO_3$ scale prevention by additives in the presence of heavy metal ions, Int. J. Corros. Scale Inhib, 5 (2016) 12–30.

[79] Rodic P., Iskra J., Milosev I., Study of a sol–gel process in the preparation of hybrid coatings for corrosion protection using FTIR and 1H NMR methods, Journal of Non-Crystalline Solids, 396–397 (2014) 25–35.

[80] Gallardo J., Galliano P., Thermal evolution of hybrid sol-gel silica coatings: A structural analysis, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 19 (2000) 393–397.

[81] Wankhede R.G., Morey S., Khanna A.S., Birbilis N. Development of water-repellent organic–inorganic hybrid sol–gel coatings on aluminum using short chain perfluoro polymer emulsion, Applied Surface Science 283 (2013) 1051–1059.

[82] Rousseau J.J., Magnetic nanoparticles doped silica layer reported on ion-exchanged glass waveguide: towards integrated magneto-optical devices, Proc. of SPIE, 7719 (2010) 12–16.

[83] Pepe., Aparicio M., Cere S., Duran A., Synthesis of hybrid silica sol–gel coatings containing Zn particles on carbon steel and Al/Zn coated carbon steel, Materials Letters 59 (2005) 3937–3940.

[84] Pepe A., Galliano P., Aparicio M., Duran A., Cere S., Sol–gel coatings on carbon steel: Electrochemical evaluation, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 3486 – 3491.

[85] Li H., Liang L., Mei L., Gu S., Wang S., Corrosion protection of mild steel by zirconia sol–gel coating, Journal of materials science lettres, 20 (2001) 1081–1083.

[86] Masalski M., Gluszek J., Zabrzeski J., Nitsch K., Gluszek P., Improvement in corrosion resistance of 316L stainless steel by means of Al_2O_3 coatings deposited by the sol-gel method, Thin Solid Films, 349 (1999) 186-190.

[87] Nazeri A., Trzashkoma-Paulette P.P., Bauer D., Synthesis and priperties of Cerium and titanium oxide thin coating for corrosion protection of 304 stainless steel, Journal of Sol-Gel Sciencee and Technology, 10 (1997) 317–331.

[88] Pepe A., Aparicio M., Duran A., Cere S., Cerium hybrid silica coatings on stainless steel AISI 304 substrate, Journal of Sol–Gel Science and Technology 39 (2006) 131–138.

[89] Vasconcelos D.C.L., Carvalho J.A.N., Mantel M., Vasconcelos W.L., Corresion resistance of stainlesse steel coated with sol–gel silica, Journal of Non-Crystalline Solids, 273 (2000) 135-139.

[90] Livage J., Sanchez C., Sol–gel chemistry, Journal of Non-Crystalline Solids, 145 (1992) 11-19.

[91] Milea C.A., Bogatu C., Duta A., The influence of parameters in silica sol-gel process, Bultin of the transilvania University of Brasov, Series I : Enengineering Sciences, 4 (2011) 59–66.

[92] Santana I., Pepe A., Jimenez-Pique E., Pellice S., Ceré S., Silica-based hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel. Part I: Effect of pretreatment with phosphoric acid, Surface and Coating Technology, 236 (2013) 476–484.

[93] Khramov A.N., Balbyshev V.N., Kasten L.S., Mantz R.A., Sol-gel coating with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys, Thin Solidd Films, 514 (2006) 174–
181.

[94] Kannan A.G., Choudhury N.R., Dutta N.K., Synthesis and characterization of methacrylate phosphor–silicate hybrid for thin film applications, Polymer, 48 (2007) 7078–7086.

[95] Kannan A.G., Choudhury N.R., Dutta N.K., Electrochemical performance of sol–gel derived photo-silicate-methacrylate hybrid coating, Journal of Electroanalytical chemistry, 641 (2010) 28– 34.

[96] Xiao Y., Shen J., Xie Z., Zhou B., Wu G., Microstructure control of nanoporous silica thin film prepared by sol–gel process, Journal of Materials Science and Technology-Shenyang, 23 (2007) 504–508.

[97] Deliane F., Cahier technique sol-gel : la fonctionnalisation de surface, Centre de ressource technologiques en chimie (CERTECH), (2013) 57–63.

[98] Chiang C.L., Ma C.C.M., Wu D.L., Kuan H.C., Preparation, characterization and properties of novolac-type phenolic/SiO_2 hybrid organic-inorganic nanocomposite materials by sol–gel method, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 41 (2003) 905–913.

[99] Sakka S., Preparation and properties of sol-gel coating films, Journal of sol-Gel Science and Technology, 2 (1994) 451–455.

[100] Phan T.T., Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion, thèse de doctorat, université Lille 1-sciences et technologies (2015).

[101] Brinker C.J., Scherer G., Sol-gel science: The physics and chemsitry of sol-gel processing, Academic press, 1st edition (2013) 912.

[102] Livage J., Les proceeds sol–gel, de l'art feu à la chimie douce, l'Act.Chim. 10 (1997) 4-10.

[103] Aziz F., Ismail A.F., Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review, Materials Science in Semiconductor Processing 39 (2015) 416–425.

[104] Livage J., Henry M., Sanchez C., Sol-gel chemistry of transition metal oxides, Prog. Solid St. Chem, 18 (1988) 250–341.

[105] Bonino J. P., Xuereb E., Esteban J., Ansart F., Les revêtements sol–gel pour l'anticorrosion, Matériaux & Techniques 99 (2011) 41–50.

[106] Liu D., Research on performance evaluation and anti-scaling mechanism of green inhibitors by static and dynamic methods, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, spécialité Mécanique matériaux de Paris, (2011).

[107] Coetzee, P.P., Yacoby, M., Howall, S., Mubenga, S., Scale reduction and scale modification effect induced by Zn and other metal species in physical water treatment. Water. SA, 24 (1998) 77–84.

[108] Parsiegla, K. I., and L. Katz, J., Calcite growth inhibition by copper (II): II. Effect of solution composition. Journal of Crystal Growth, 213 (2000) 368–380.

Chapitre II
Matériels et méthodes d'étude d'entartrage

Ce chapitre présente le protocole expérimental adopté pour la préparation des solutions utilisées, la nature des produits et matériaux choisis ainsi que les conditions opératoires et les méthodes d'étude mises en œuvre. L'accent est plus particulièrement mis sur la méthode de traitement des surfaces actives par le revêtement sol-gel déposé sur l'électrode de travail, ainsi que la description des conditions de synthèse.

Les techniques chimiques et électrochimiques d'entartrage employées dans ce travail sont également décrites. Il s'agit de la précipitation contrôlée rapide (PCR), de la microbalance à cristal de quartz (QCM) et de la QCM avec une surface pré-entartrée (SQCM). La chronoampérométrie et la chronoélectrogravimétrie sont les techniques électrochimiques d'entartrage accéléré.

Pour caractériser les dépôts formés par chaque méthode, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrophotométrie UV-visible.

II.1. Solutions d'études

II.1.1. Solution de référence

Le milieu d'étude est une eau synthétique ayant une dureté de 50°F (200 $mg.L^{-1}$ de Ca^{2+}). Elle est préparée par dissolution de 1 g de $CaCO_3$ (*VWR AnalaR NORMAPUR*, pureté de 99,7%) dans 2 litres d'eau bi-distillée. Le degré français (°F) correspond à 10 $mg.L^{-1}$ de $CaCO_3$ et à 4 $mg.L^{-1}$ de Ca^{2+}. Cette solution est une eau carboniquement pure qui ne contient que des ions Ca^{2+} et HCO_3^-. Les teneurs de ces ions sont similaires à celles des eaux souterraines du sud Tunisien **[1, 2, 3]**. Pour s'assurer de la dissolution totale du $CaCO_3$, la solution est soumise à un barbotage de CO_2 sous agitation magnétique modérée à une vitesse de 450 $tr.min^{-1}$. L'eau synthétique est ensuite filtrée en utilisant des filtres en polyamide de porosité 0,45 µm (*Whatman*) pour éliminer les impuretés. Ainsi, avant chaque manipulation, les solutions doivent être agitées en présence de CO_2 gazeux afin d'atteindre un pH compris entre 5,5 et 5,8. Les solutions sont stockées au réfrigérateur et saturée en CO_2.

II.1.2. Solutions des cations métalliques

Les sels utilisés dans ce travail sont le chlorure de zinc (ZnCl2) (Pro Analysis, pureté de 98%), le nitrate de zinc (Zn (NO3)2, 4H2O) (MERCK, pureté de 98,5%), le chlorure de cuivre (II) di-hydraté (CuCl2, 2H2O) (ACROS ORGANICS, pureté de 99%) et le sulfate de

cuivre (CuSO4) (SOPHYC, pureté de 98%). Les ions Cu2+ et Zn2+ sont connus pour être des inhibiteurs de la formation de tartre [4, 5, 6]. Pour chaque ion métallique, une solution mère de 4 g.L –1 est préparée par addition de 0,2 g du sel correspondant dans un volume de 50 mL d'eau bi-distillée.

II.2. Techniques d'étude de l'entartrage

II.2.1. Précipitation contrôlée rapide (PCR)

II.2.1.1. Principe

La méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) est une méthode d'entartrage accéléré qui permet de comparer le pouvoir entartrant de l'eau en absence et en présence d'inhibiteur. Elle permet de suivre la précipitation du carbonate de calcium en solution. Le suivi des valeurs de pH et de la conductivité au cours du temps permet de contrôler la cinétique de germination et de précipitation massive en solution. Cette méthode est constituée de deux étapes **[4].**

La première est basée sur le dégazage modéré du CO_2 dissous dans l'eau, ce qui engendre une augmentation du pH conduisant à la formation du carbonate de calcium selon les équilibres suivants :

$$CO_{2\ atmosphérique} = CO_{2\ dissous} \quad \text{(E-II.1)}$$

$$CO_{2dissous} + H_2O = HCO_3^- + H^+ \quad \text{(E-II.2)}$$

$$H_2O = H^+ + OH^- \quad \text{(E-II.3)}$$

$$HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} + H_2O \quad \text{(E-II.4)}$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\ (s) \quad \text{(E-II.5)}$$

Lors de l'agitation, les équilibres calco-carboniques sont dirigés vers la droite, de sorte que la concentration en ions OH^- augmente entraînant une augmentation du pH de la solution. Les ions hydroxyles OH^- réagissent avec les ions hydrogénocarbonates HCO_3^- pour former des ions carbonate CO_3^{2-} (E-II.4) qui réagissent à leur tour avec les ions Ca^{2+} pour former, une fois que les conditions thermodynamiques sont satisfaites, le précipité de $CaCO_3$ (E-II.5).

Le pouvoir entartrant de l'eau est alors caractérisé par une mesure simultanée du pH et de la résistivité en fonction du temps. Comme dans le phénomène naturel d'entartrage, la

germination et la croissance du carbonate de calcium sont initiées et le coefficient de sursaturation de la solution augmente.

II.2.1.2. Dispositif expérimental

Les essais de PCR sont réalisés dans un bécher en téflon muni d'un couvercle troué permettent de fixer la position des électrodes de mesure. La température est fixée à 30 °C à l'aide d'un bain thermostaté. Le dispositif expérimental adapté pour la réalisation du test PCR est représenté sur la figure II-1.

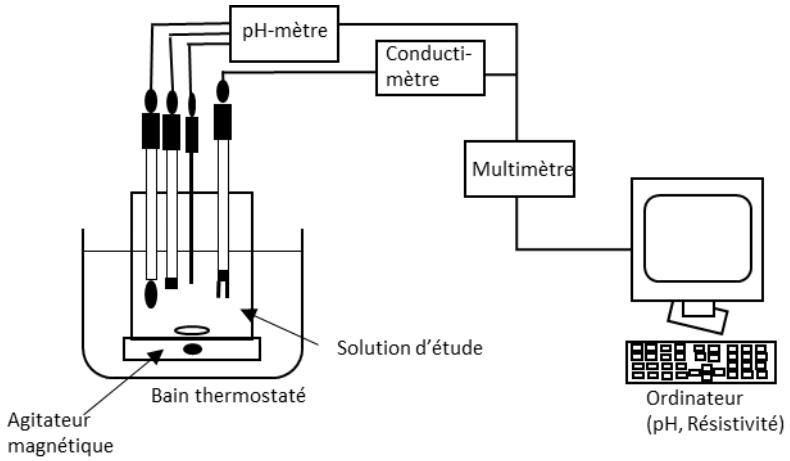


Figure II-1 : Dispositif expérimental de la méthode de précipitation contrôlée rapide

Pour étudier l'effet inhibiteur des cations métalliques Zn^{2+} et Cu^{2+}, des essais chimiques ont été réalisés avec une eau synthétique ayant une dureté de 50°F en présence soit de Zn^{2+}, soit de Cu^{2+}, soit des deux ions à la fois. Un volume de 400 ml de la solution carboniquement pure est transvasé dans un récipient en inox. Ce dernier est placé dans un bain thermostaté à une température de 30 °C. La solution est ensuite versée dans un bécher en téflon, qui est un matériau inerte, ce qui empêche l'adsorption des composés sur ses parois. La vitesse d'agitation est fixée à 850 $tr.min^{-1}$. La durée d'un essai est de 2h. L'enregistrement des valeurs de mesure est réalisé par un ordinateur via un multimètre de marque *Keithley*. L'acquisition des données est réalisée par un programme conçu au laboratoire. Les mesures ont été effectuées toutes les 5 secondes. Avant chaque expérience, les électrodes et les béchers sont nettoyés à l'acide chlorhydrique dilué à 1 $mol.L^{-1}$, rincés à l'eau distillée et séchés délicatement avec du papier absorbant.

A la fin des expériences, les solutions contenant les cristaux de $CaCO_3$ formés au cours de l'expérience sont filtrées sous vide par un filtre en polyamide de porosité 0,45 µm

(*Whatman*). Les solides récupérés sont ensuite analysés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Diffractométrie à Rayons X (DRX).

II.2.1.3. Analyse des courbes de PCR

Les allures types des courbes de pH et de la résistivité en fonction du temps de mesure sont présentées sur la figure II-2. L'exploitation graphique de ces courbes permet la détermination des paramètres d'entartrage tels que le temps de germination et de précipitation, la vitesse de précipitation et le pH de précipitation des eaux.

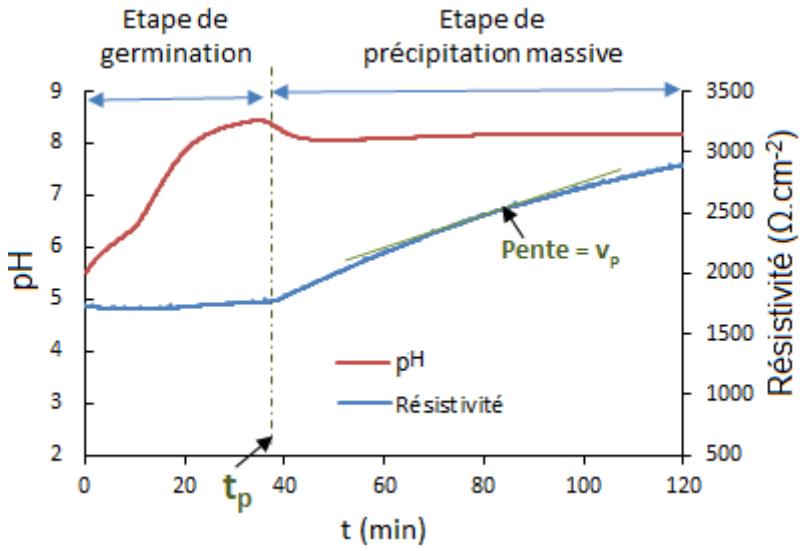


Figure II-2 : Courbe de résistivité et de pH en fonction du temps, pour une eau synthétique en absence d'inhibiteur, 30 °C, concentration initiale [Ca^{2+}] = 100 mg.L^{-1}.

L'efficacité d'un traitement antitartre se traduit par un retard, voire l'inhibition, de la précipitation de $CaCO_3$. Après une période de croissance due au dégazage du CO_2 naturellement dissous dans la solution, le pH diminue lorsque la précipitation massive s'amorce. La baisse ultérieure du pH ne permet pas de suivre de manière précise la phase de croissance. C'est pourquoi la mesure de la résistivité est également utilisée. La rupture brutale de pente de la courbe de résistivité marque le début de l'étape de précipitation massive du carbonate de calcium (temps caractéristique t_p). La vitesse de précipitation massive est déterminée par la pente de la partie linéaire de la courbe résistivité en fonction du temps. Comme l'efficacité d'un traitement doit intégrer l'ensemble du phénomène de germination-croissance, on détermine alors pour un temps identique le rapport entre l'aire comprise entre les deux courbes de résistivité (non traitée et traitée par un inhibiteur) et l'aire correspondant à la variation de la résistivité de l'eau non traitée. L'efficacité est alors définie comme suit **[7]** :

$$E\ (\%) = \frac{\int_0^t (\rho_{NT} - \rho_0)dt - \int_0^t (\rho_t - \rho_0)dt}{\int_0^t (\rho_{NT} - \rho_0)dt} \times 100 \qquad \text{(E-II.6)}$$

Dans cette dernière équation ρ_0 est la résistivité initiale, ρ_{NT} correspond à la résistivité de l'eau non traitée alors que ρ_T correspond à la résistivité de l'eau traitée avec un inhibiteur.

II.2.2. Technique de microbalance à cristal de quartz (QCM)

II.2.2.1. Microbalance à cristal de quartz (QCM)

II.2.2.1.1. Principe de la technique

La microbalance à cristal de quartz est un transducteur piézo-électrique de plus en plus utilisé dans le domaine de l'électrochimie. Les premiers essais en milieu liquide remontent au début des années 1980. A cette époque, la microbalance à quartz a été utilisée par *Nomura* et *al.* **[8]** pour déterminer la variation de fréquence due au couplage entre une face d'un cristal de quartz 9 MHz (coupe AT) et une solution aqueuse. Ce dispositif permet de mesurer la variation de masse à la surface du cristal de quartz. Les propriétés piézoélectriques du cristal de quartz permettent de corréler les variations de la fréquence d'oscillation et la masse déposée à la surface active du quartz **[9]**. La surface active est une couche d'or de 0,2 cm^2 déposée sur le cristal de quartz.

Le cristal (figure II-3), muni de deux électrodes d'excitation, est inséré dans un oscillateur électronique dont la fréquence va se caler au voisinage de la fréquence de résonance du cristal de quartz. La différence de fréquence de résonance (Δf) dépend de la masse ajoutée sur une des électrodes déposées sur le quartz, selon l'équation de Sauerbrey **[10]**. Sauerbrey, en 1959, fut le premier à établir une équation reliant les variations de masse et de fréquence, dans l'air, en considérant que la variation de masse consécutive à un dépôt est assimilable à une augmentation de masse du quartz lui-même. Lorsqu'un matériau rigide, purement élastique et fin, est déposé à la surface, la relation entre la masse du matériau, Δ_m, et la translation de la fréquence de résonance, Δf_m, du quartz est linéaire et peut s'exprimer selon [10] :

$$\Delta f_m = -k_s \times \Delta_m = -\left(\frac{2 \times f_0^2}{s \times n \times \sqrt{\mu \times \rho}}\right) \times \Delta_m \qquad \text{(E-II.7)}$$

Dans cette équation, Δf_m est la variation de la fréquence de la microbalance (Hz), f_0 est la fréquence propre de la microbalance dans l'air (Hz), S est la surface active de l'électrode métallique déposée sur le quartz (cm^2), n est le numéro de l'harmonique, le

facteur μ est égal à $2{,}947.10^{11}$ $g.s^{-2}.cm^{-1}$ et correspond au module de cisaillement du quartz, *p* est la densité du quartz (2,648 $g.cm^{-3}$) et enfin, K_s est le coefficient de sensibilité de la microbalance à quartz, exprimé en $Hz.g^{-1}.cm^2$. Toutefois, il est important de noter que cette équation n'est valable que pour une variation de masse faible (quelques % de la masse totale du cristal) résultant d'une couche homogène recouvrant la surface, et qui lui est attachée rigidement **[11]**. En toute rigueur, cette équation s'applique à une électrode de grandes dimensions. Pour une électrode de petites dimensions, il a été mis en évidence que le coefficient local de proportionnalité entre Δf et Δ_m dépend également de la distance radiale **[12]**. La mesure de masse peut être faussée par une distribution irrégulière de la couche sur la surface active de l'électrode.

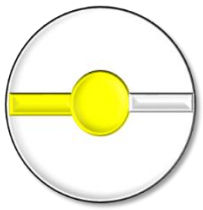


Figure II-3 : Disque de quartz en vue de face.

II.2.2.1.2. Electrode de quartz

Dans la pratique, nous utilisons un oscillateur de 9 MHz avec des électrodes d'or de 5 mm de diamètre (A = 0,2 cm^2). Une variation de fréquence de 1 Hz correspond à une variation de masse très faible de l'ordre de 1.09 ng pour un résonateur de 9 MHz. Tout d'abord, la surface du support porteur de l'électrode doit être nettoyée à l'acétone pour enlever les impuretés. Ensuite deux fils de câblage sont branchés sur le support par soudage avec l'étain. Les quartz sont connectés sur le support à l'aide de peinture d'argent. La dernière étape consiste à entourer l'extrémité du quartz par une couche de silicone que l'on laisse sécher plusieurs heures avant utilisation. Avant chaque manipulation, l'électrode d'or est nettoyée à l'acide chlorhydrique dilué à 50% suivi d'un lavage électrochimique.

II.2.2.1.3. Lavage électrochimique de l'électrode de quartz

Cette dernière action est effectuée dans une cellule à jet immergé (figure II-4) qui a été développée au LISE **[13]**. Ce dispositif permet de faire le lavage électrochimique ainsi que l'étape de pré-entartrage de l'électrode. Le nettoyage est réalisé par la circulation d'un litre d'eau distillée dans la cellule à jet immergé à l'aide d'une pompe. L'électrode d'or (électrode de travail), l'électrode de référence (électrode au calomel saturée, ECS) et la contre électrode (grille en platine) sont branchées à un potentiostat fabriqué au laboratoire

(Potentio, PGSTAT10-1, PRT0603) afin d'imposer un potentiel de -2,5V/ECS. Ce potentiel correspond au potentiel de réduction du dihydrogène. Ce potentiel très cathodique permet le nettoyage de l'électrode d'or. La durée de ce nettoyage est de 5 min.

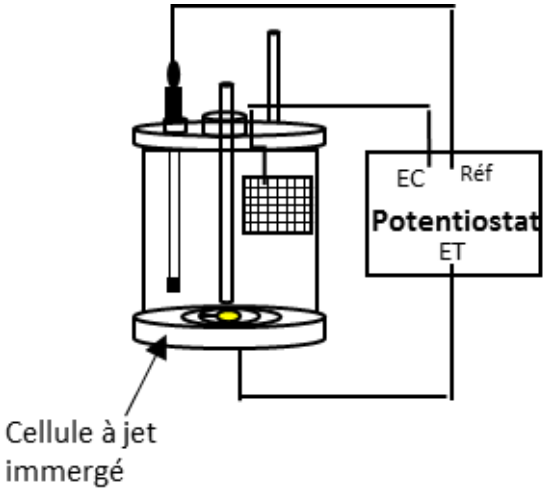


Figure II-4 : Cellule à jet immergé utilisée pour le nettoyage électrochimique et pour l'étape de pré-entartrage.

II.2.2.2. Microbalance à cristal de quartz couplé à l'électrochimie (EQCM)

Pour accélérer le phénomène d'entartrage au cours d'une mesure chronoélectro-gravimétrique, un potentiel suffisamment cathodique est appliqué à l'électrode de travail. Cette polarisation conduit à la réduction du dioxygène dissous dans l'eau selon les réactions suivantes **[14]** :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad \text{(E-II.8)}$$

La production des ions hydroxyle entraîne une élévation locale du pH (E-II.8), ce qui permet d'accélérer la précipitation du carbonate de calcium sur la surface de l'électrode (E-II.4 et E-II.5).

Les courbes chronoélectrogravimétriques permettent de suivre l'évolution de la masse du carbonate de calcium sur la surface d'or du cristal de quartz. Une courbe type est présentée sur la figure II-5. La masse de $CaCO_3$ déposé à la surface d'or augmente au cours du temps. La surface active est peu à peu recouverte par une couche de $CaCO_3$. Lorsque la surface de l'électrode est couverte par une couche de de carbonate de calcium, la courbe chronoélectrogravimétrie se stabilise (la courbe atteint un plateau). La courbe présente trois

régions distinctes. La première décrit la phase de germination qui correspond à l'apparition des premiers cristaux de carbonate de calcium. Dans la seconde région, le courant augmente linéairement, ce qui caractérise croissance cristalline à la surface de l'électrode. La pente de cette droite correspond à la cinétique de croissance. Enfin, la troisième région est représentée par un palier, elle traduit le recouvrement presque total de l'électrode par $CaCO_3$. L'exploitation d'une courbe chronoélectrogravimétrique permet de déterminer comme paramètres d'entartrage **[15]**:

- T_G : Le temps de germination défini par le point d'intersection de la partie linéaire de la courbe proche de l'origine avec l'axe des abscisses ;
- $V_E = \frac{dm}{dt}$: Vitesse d'entartrage définie par la pente de la partie croissante linéaire de la courbe ;
- T_E : temps d'entartrage défini par l'abscisse du point d'intersection de la pente avec le palier.

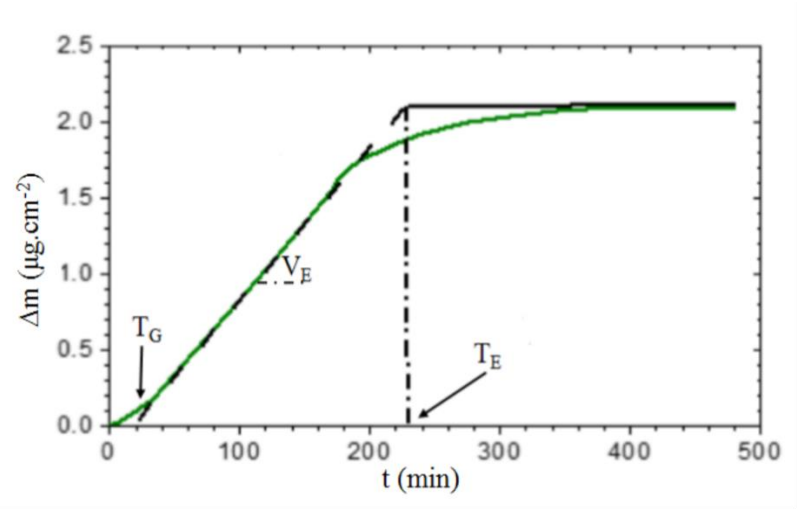


Figure II-5 : Allure d'une courbe chronoélectrogravimétrique type.

Ces nouveaux paramètres apportent plus d'informations sur le phénomène de germination ainsi que sur l'épaisseur du dépôt (déductible à partir de la masse totale déposée). De cette façon, l'analyse des courbes chronoélectrogravimétriques fournit une description plus complète du processus de germination à la surface de l'électrode, par rapport aux courbes chrono-ampérométriques seules.

II.2.2.3. Microbalance à cristal de quartz pré-entartrée (SQCM)

II.2.2.3.1. Principe de la méthode

La microbalance à cristal de quartz avec une surface pré-entartrée (SQCM) est une méthode originale pour l'étude du phénomène d'entartrage sur une surface solide **[16,17,18]**. Elle est basée sur la technique de microbalance à cristal de quartz (QCM) électrochimique. Tout d'abord, la surface active du quartz (QCM) est recouverte initialement par une couche de carbonate de calcium pour obtenir un capteur d'entartrage **[17,19,20]**. Au potentiel de réduction du dioxygène (-1 V/ECS) **[1,2 ,3]**, les réactions décrites par les équations (E-8, E-4 et E-5) ont lieu à l'interface étudiée et permettent d'obtenir une couche de tartre sur la surface d'or **[21]**.

II.2.2.3.2. Pré-entartrage de l'électrode par voie électrochimique

Le montage de microbalance à cristal de quartz électrochimique (EQCM) est présenté en figure II-6. Lors de l'étape de pré-entartrage de l'électrode, un volume de 800 mL de la solution d'étude (50°F) a été saturé par barbotage de dioxyde de carbone afin d'obtenir une valeur de pH proche de 5,7, puis chauffé à 30°C à l'aide d'un bain thermostaté. Pendant cette étape, la solution est pompée et injectée dans la cellule à jet immergé avant être renvoyée de nouveau vers le bécher qui contient la solution d'étude (circuit fermé). La circulation de l'eau est assurée par une pompe à engrenages mise en rotation par un moteur électrique (Gec Alsthom TBN103). Le débit de circulation enregistré est de 1200 tr min^{-1}. Dans le même temps, un potentiel de -1,0 V/ECS est imposé à l'aide d'un potentiostat afin de déposer du carbonate de calcium sur la surface active de quartz. Le potentiostat est couplé au montage de la microbalance pour contrôler le potentiel de l'électrode en contact avec la solution. Le potentiel est contrôlé par rapport à une électrode de référence, et une contre électrode permet la circulation du courant dans l'électrode de travail et la solution électrolytique.

Cette étape de pré-calcification est arrêtée lorsque le courant, enregistré au cours de la mesure chronoampérométrique, se stabilise à une faible valeur constante de quelques microampères. Cela indique que la surface de l'électrode est entièrement recouverte par un dépôt de $CaCO_3$. Ce dépôt est constitué uniquement de particules de calcite **[18],** qui est la forme cristallographique la plus stable du carbonate de calcium **[22]**. Selon H. Cheap-Charpentier et al. **[18]**, l'obtention de la calcite pure est probablement due à une cinétique

modérée de dépôt. Si la cinétique de dépôt est plus rapide, un mélange de calcite et de vatérite autre forme cristallographique du $CaCO_3$ serait observé.

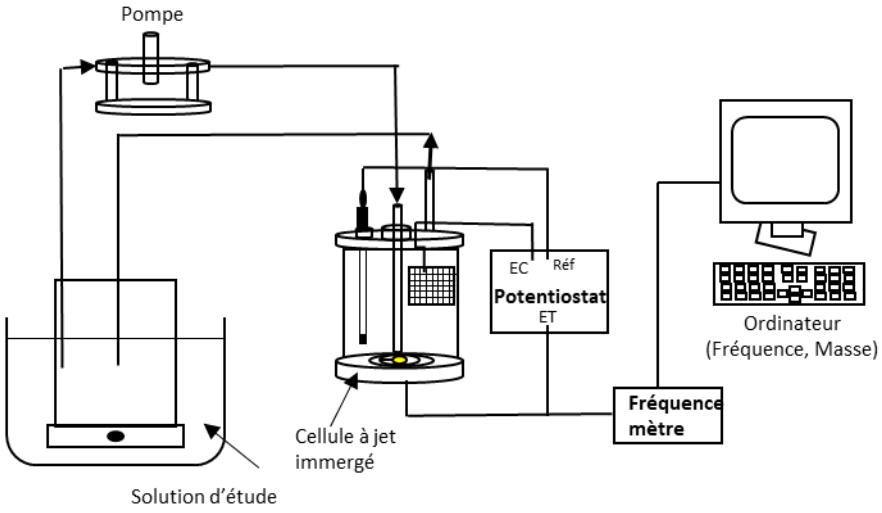


Figure II-6 : Montage expérimental utilisé lors de pré-entartage de l'électrode.

De même, pour mesurer et enregistrer les signaux décrivant les variations du courant et de la fréquence de la microbalance, un fréquencemètre (FlukePM6685, compteur universel, 300MHz) et un multimètre (Keithley 2000) sont utilisés. Un ordinateur équipé du logiciel FRQM développé au laboratoire permet de piloter les différents appareils et d'enregistrer les courbes expérimentales.

II.2.2.3.3. Etude de l'entartrage sur la QCM pré-entartrée

Le quartz pré-entartré est retiré de la cellule à jet immergé pour être installé dans une autre cellule (figure II-7). Afin d'atteindre les valeurs de pH entre 5,5 et 5,7, les solutions d'étude ont été agitées sous CO_2. Pendant l'essai, le bécher a été placé dans un bain thermostaté de 30°C. Une agitation modérée a été préalablement utilisé pour ajuster le coefficient de sursaturation de l'eau étudiée à 31,5 ce qui correspond à pH de 7,9 pour une solution d'eau synthétique de 50°F. Afin de bloquer le niveau de sursaturation de cette eau, l'agitation est stoppée et le bécher contenant l'eau est obturé par un couvercle pour bloquer les échanges gazeux avec l'atmosphère. Le système de pompage et de raccordement assure un débit particulièrement régulier et stable de 2,5 $mL.min^{-1}$. L'ensemble est piloté via un logiciel de suivi et de traitement des données.

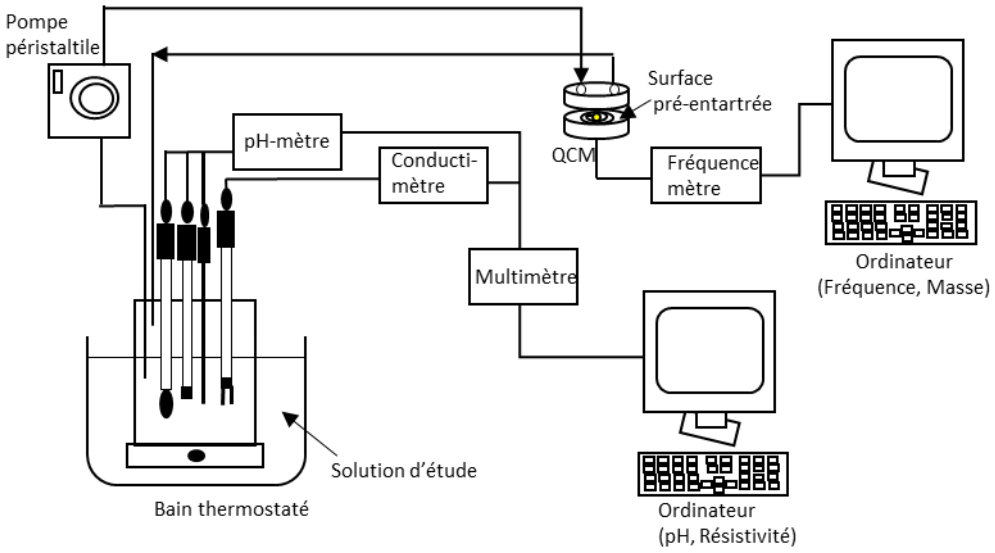


Figure II-7 : Dispositif de l'étude de l'entartrage sur une électrode pré-entartrée.

II.2.2.3.4. Quartz nu et quartz pré-entartré

La sensibilité du quartz nu et du quartz pré-entartré vis-à-vis de la précipitation du carbonate de calcium a été examinée dans une eau synthétique contenant initialement 200 $mg.L^{-1}$ d'ions Ca^{2+} **[18]**. La figure II-8 montre la variation de la masse de $CaCO_3$ déposé sur une électrode d'or nu et sur une électrode pré-entartrée par une couche de $CaCO_3$.

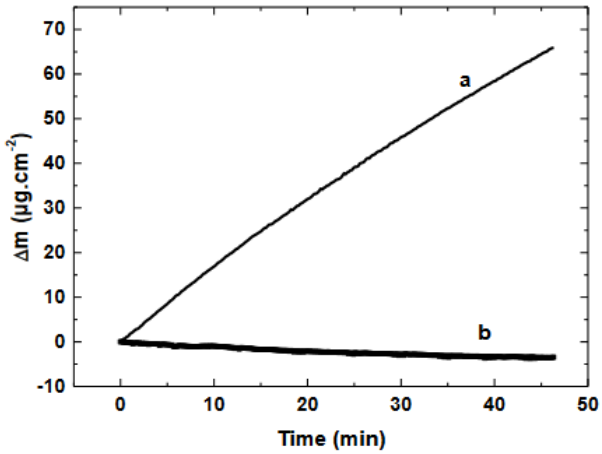


Figure II-8 : La variation de la masse de $CaCO_3$ déposé sur (a) une électrode pré-entartrée et sur (b) une électrode de quartz nue [**18]**

La variation de la masse de tartre sur l'électrode nu est sensiblement constante. Cette évolution montre que, sur un temps court, aucun dépôt n'a été formé sur la surface de l'électrode. En revanche, une augmentation linéaire de la masse de tartre est observée avec l'électrode pré-entartrée. La pente de cette partie linéaire permet de déterminer la vitesse d'entartrage. Ces résultats prouvent la grande sensibilité des quartz pré-entartrés vis-à-vis de

l'adsorption de cristaux de $CaCO_3$, Ces quartz pré-entartrés peuvent donc faire office de capteur vis-à-vis de l'entartrage. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Hui et al. [23] qui ont prouvé que le taux d'entartrage est amélioré lorsque la surface intérieure des tubes en titane et en cuivre est initialement pré-entartrée.

II.2.3. Entartrage accéléré par chronoampérométrie

Le principe de cette méthode consiste à imposer un potentiel suffisamment cathodique à l'électrode de travail pour provoquer la précipitation du carbonate de calcium à la surface de l'électrode. Sous une polarisation négative (-1 V/ECS)**[24]**, la génération par voie électrochimique des ions hydroxyde provoque une augmentation locale (au niveau de l'interface métal-eau) de pH, entraînant la production d'ions carbonate selon la réaction (E-II.8). Le produit ionique $[Ca^{2+}]$ $[CO_3^{2-}]$ augmente localement, la précipitation du carbonate de calcium est activée.

Le dépôt de $CaCO_3$ recouvre peu à peu la surface métallique et isole progressivement le métal de la solution. Comme le $CaCO_3$ forme une couche isolante, ce recouvrement entraîne une diminution du courant traversant l'électrode. Bien qu'elle soit éloignée des conditions réelles de l'entartrage (des valeurs de sursaturation localement élevées sont obtenues), cette technique reste assez efficace dans le cas d'une étude comparative des divers facteurs pouvant influencer ce processus, comme l'état de surface du matériau en contact avec l'eau, ainsi que la présence de certains ions comme les anions sulfate et chlorure ainsi que les cations magnésium **[1, 2, 3]**. Elle permet d'évaluer l'efficacité d'inhibiteurs d'entartrage et de procédés antitartre **[25, 26, 27]**.

L'avancement de la précipitation du carbonate de calcium sur une surface polarisée peut être suivie par chronoampérométrie. En effet, les dépôt de carbonate de calcium recouvre progressivement la surface active, la rendant moins disponible pour la réduction du dioxygène, ce qui entraine une décroissance du courant **[28, 29]**.

La chronoampérométrie (CA) est une technique électrochimique, qui consiste à mesurer le courant en fonction de temps à un potentiel fixe. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un montage à trois électrodes, constitué d'une électrode de travail (ET), Contre électrode (CE) et une électrode de référence (R). Dans le cadre de notre étude, l'électrode de travail utilisée est une électrode à disque rotatif en acier au carbone de 5 mm de diamètre. Sa vitesse de rotation est fixée à 500 $tr.min^{-1}$. Une grille de platine de dimension 4,5 cm^2 a été utilisée comme contre-électrode. Enfin, une électrode au calomel saturé (Radio-meter

Analytical) a été utilisée comme électrode de référence. Le pH initial de la solution étudiée a été fixé à 5,7. Pour ce faire, la valeur du pH a été ajustée en faisant barboter du gaz CO_2 dans la solution. Les mesures de CA ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat fabriqué au laboratoire LISE. La figure II-9 représente le montage expérimental développé pour l'étude.

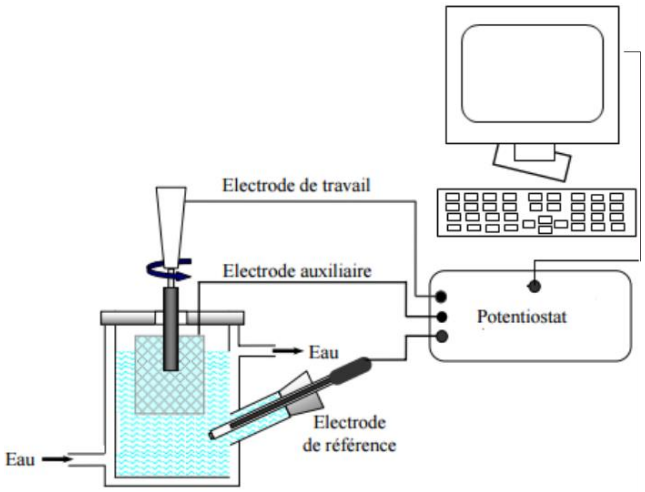


Figure II-9 : Dispositif expérimental de la mesure de chronoampérométrie.

II.3. Etude des revêtements sol-gel

II.3.1. Matériaux d'électrode

II.3.1.1. L'acier inoxydable

L'acier inoxydable AISI 316L (Fe/Cr18/Ni10/MO3) feuille (Good fellow, référence FF210320) présente une microstructure homogène permettant d'obtenir des états de surface et des usinages de qualité. Cet acier, de part sa composition, est particulièrement adapté aux traitements galvaniques ainsi qu'à divers types de dépôts chimiques et physiques. L'acier inoxydable AISI 316L se présente sous forme de disque, d'épaisseur 0.2 mm, de diamètre 50 mm et à l'état de recuit. La composition élémentaire (% en masse) est indiquée dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Composition chimique en pourcentage massique de l'acier 316L et l'acier au carbone J55.

Elément	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	Mo	N
AISI 316L	0,03	2	1	16,5-18,5	8-13	0,04	2-2,25	0,11
Acier au Carbone J55	0,28	1,25	0,28	0,16	0,07	0,03	0,03	0,15

Des films minces en acier inoxydable 316L ont été préparés en utilisant un système commercial à pulvérisation magnétron RF (Pfeiffer PLS500) avec pour cible un disque en acier inoxydable 316L de 50 mm de diamètre (Good fellow) et des substrats de quartz placés à 6 cm de la cible. Avant le dépôt, la pression de base dans la chambre à vide est maintenue inférieure de 4.10^{-4} Pa. Le disque en acier inoxydable 316L a été pré-pulvérisé pendant 5 min pour éliminer les contaminations de surface. Pour le dépôt en couche mince, la pression totale dans la chambre à vide a été fixée à 2 Pa en utilisant un gaz d'argon de haute pureté (99,999%), avec une puissance cible maintenue constante à 130 W pour une durée de dépôt de 10 min. Le tableau II-2 résume toutes les conditions de dépôt de l'acier 316L sur le quartz.

Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des conditions de dépôt de l'acier 316L.

Technique	Pulvérisation cathodique magnétron RF = rf magnetron sputtering
Nom du réacteur commercial	PLS500 de chez Pfeiffer
Cible	Disque acier 316L (Goodfellow, diamètre 50mm, épaisseur 0,2 mm)
Distance cible-substrat	6 cm
Pression avant dépôt	$<4.10^{-6}$ mbar = 4.10^{-4} Pa
Décapage de la cible avant dépôt (pre-sputtering)	2 Pa, 130 W, 5 min
Condition de dépôt	Pression Argon (pureté 99,999 %) = 2 Pa Puissance appliquée à la cible = 130 W Temps de dépôt = 10 min L'épaisseur estimée est 300 nm

II.3.1.2. L'acier au carbone

L'acier au carbone J55 est également utilisé au cours de cette étude. Les éprouvettes utilisées ont été découpées à partir d'une crépine réelle. La composition en éléments majeurs de cet acier est également consignée dans le tableau II-1. L'électrode de travail en acier au carbone est constituée d'un échantillon d'acier enrobé dans une résine inerte chimiquement afin d'isoler la surface d'étude. Cette dernière, d'aire 0,2 cm^2 est montée directement sur l'axe de l'électrode tournante à l'aide d'un filetage à son extrémité. Pour obtenir à chaque essai des surfaces actives, l'éprouvette ainsi formée est polie, en présence d'eau, avec du papier abrasif de carbure de silicium de grade croissant : 600, 800 et 1200. Enfin, elle est rincée abondamment à l'eau distillée et séchée à l'air comprimé.

II.3.2. Préparation du revêtement sol-gel sur la surface métallique

II.3.2.1. La phosphatation

La phosphatation cristalline est effectuée par une solution commerciale Decorrdal 47-15-1. La phosphatation est une réaction chimique opérée au moyen d'un agent phosphoré. Elle consiste à former sur la surface de l'acier des phosphates de métaux (Ca2+, Zn2+, Mn2+…) qui sont des précipités insolubles fortement adhérents à l'acier. La phosphatation cristalline (contenant des groupements phosphates) permet de diminuer la surface écaillée en formant une couche de conversion de phosphate qui présente une base d'accrochage des revêtement, de rendre la surface plus rugueuse et d'améliorer l'adhérence du revêtement à la surface métallique [30].

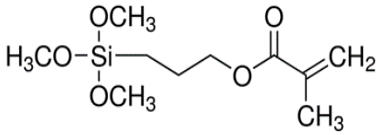
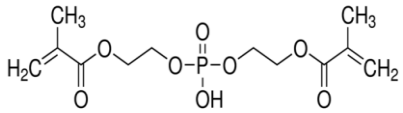
Le Decorrdal 47-15-1 est un mélange d'éthanol (fraction molaire entre 50 et 75%) et Sodium 3-nitrobenzenesulphonate C6H4NNaO5S (fraction molaire entre 50 et 75% et masse molaire 225,15 g.mol–1).

Dans le cadre de cette étude, les surfaces actives de l'acier 316 L et de l'acier au carbone sont traitées par une solution commerciale Decorrdal 47-15-1 pendant 5 min à une température de 40°C sur une plaque chauffante. L'augmentation de la température (40°C) est plus favorable à la phosphatation, ce qui permet d'éliminer la présence de l'oxyde de fer sur la surface d'acier [30].

II.3.2.2. Préparation du sol-gel et dépôt

Les précurseurs du revêtement sol-gel utilisés sont mentionés dans le tableau II-3. La formulation des sols hybrides est basée sur une synthèse en deux étapes (figure II.10). La première est l'hydrolyse de MEMO effectuée par un mélange de MEMO/éthanol/eau avec un rapport molaire 1/2/3 et en présence de catalyseur (quelques gouttes d'acide phosphorique H_3PO_4 de concentration 0,05 M). La durée de cette étape est de 3 heures. Le BMEP est alors ajouté dans la solution de MEMO hydrolysée avec un rapport molaire de 10/1. Le mélange est ensuite agité à 65°C pendant une heure. Les sols obtenus sont ensuite dilués dans l'éthanol. Un volume de 2 µl de sol préparé par la technique sol–gel est injecté à l'aide de micropipette sur la surface active de l'électrode de travail qui a préalablement subie l'étape de phosphatation comme décrit précédemment (II.3.2.1). La surface est alors recouverte uniformément de polymère. Elle est laissée à l'air ambiant pendant 5 min puis séchée dans une étuve durant 20h à 80 °C et 2h à 120 °C.

Tableau II-3 : Les précurseurs du revêtement sol–gel.

	3-méthacryloxypropyltri-méthoxysilane (MEMO) 98%	**Bis [2–(methactyloyloxy)ethyl] phosphate (BMPE)**
Structure chimique		
Masse molaire	248,35 g.mol^{-1}	322,25 g.mol^{-1}
Densité	1,045 g.ml^{-1} à 25°C	1,28 g.ml^{-1} à 25°C
Fournisseur	Sigma–Aldrich	Sigma–Aldrich

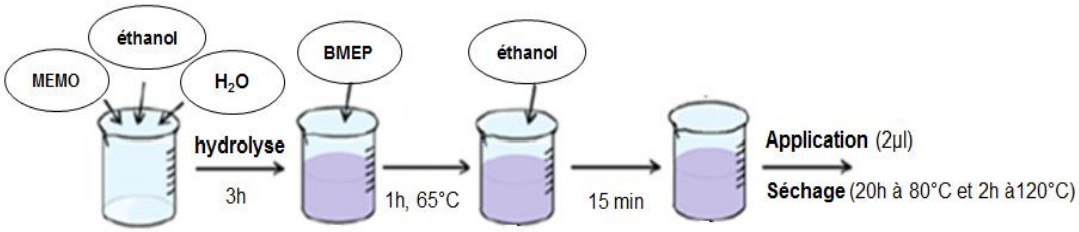


Figure II-10 : Protocole expérimental de la préparation des revêtements sol-gel hybrides.

Tableau II-4 : Quantités molaires et massiques des précurseurs utilisés dans le sol-gel.

		mol	**g**	**ml**
Etape1	**MEMO**	0,06	14,90	14,25
	Éthanol	0,18	3,25	7
	Eau	0,12	5,53	3,25
Etape2	**MEMO**	0,06	14,90	14,25
	BMPE	0,006	1,93	1,5

II.4. Les techniques de caractérisation du carbonate de calcium

Trois techniques permettent de caractériser et d'identifier les dépôts de carbonate de calcium formés par chaque méthode utilisée : la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

II.4.1. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation et d'analyse qui permet d'obtenir la forme, la taille et la structure de surface du matériau. Contrairement à un microscope optique qui utilise une émission de photons, le MEB utilise

des électrons dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles. Cette technique utilise le principe des interactions électron-matière et permet de produire des images à très haute résolution. Dans notre étude, le MEB a été utilisé pour déterminer la morphologie des cristaux de carbonate de calcium en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Le MEB est une des techniques d'observation et d'analyse les plus utilisées pour l'étude de la morphologie du carbonate de calcium **[31, 32, 33]**. Elle permet de donner des résultats visuels, et en détail, sur la forme, la taille et la structure de surface du tartre. Le fonctionnement général est schématisé par la figure II-11 ci-dessous:

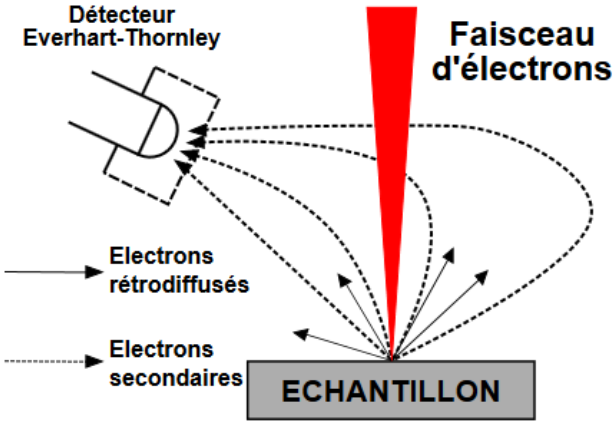


Figure II-11 : Fonctionnement général du MEB **[34]**.

En microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électrons (appelés électrons primaires) de haute énergie balaie la surface de l'échantillon (figure II.11). Ces électrons primaires peuvent céder une partie de leur énergie à des électrons de la matière qui sont ensuite éjectés de l'atome : ils sont appelés électrons secondaires. Le MEB est doté d'un détecteur qui permet de collecter les électrons secondaires et qui amplifie le signal. En fonction de la nature de l'échantillon et de la topographie de la surface, l'intensité de signal est différente. Cette technique de microscopie électronique à balayage *ex situ* va ainsi permettre de produire des images à haute résolution de la surface des échantillons.

Le microscope électronique à balayage (Zeiss Ultra 55) utilisé au laboratoire est un SEM–FEG (Scanning Electronic Microscope–Fiel Emission Gun), équipé d'un canon à émission de champ à cathode chaude générant un faisceau de 1 nm. Les mesures ont été réalisées avec une tension entre 2,5 et 5 kV ainsi qu'un grandissement variant entre 500 et 2000. Une étape de métallisation a été réalisée avec un évaporateur d'or à plasma sous pulvérisation cathodique avant les observations par MEB. Cette couche d'or de 8 nm,

déposée sur la surface, permet de rendre les précipités de carbonate de calcium conducteurs afin d'obtenir une meilleure qualité d'image.

II.4.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique bien adaptée pour caractériser les matériaux cristallins. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau.

La diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Les échantillons sous forme de poudre ont été déposés sur un support en acier démagnétisé pour la mesure de DRX. L'angle de diffraction 2θ est compris entre 20° et 80°.

La mesure DRX permet de déterminer et de quantifier les différentes formes cristallines du carbonate de calcium. Les intensités des pics de diffractions à 104 (2θ = 29,5°), 221 (2θ = 46°) et 110 (2θ = 25°) permet de quantifier la fraction molaire de la calcite, de l'aragonite et de la vatérite, respectivement. Les fractions molaires (X_C, X_A, X_V) sont déterminées à partir des expressions suivantes **[35]** :

$$\frac{I_C^{104}}{I_A^{221}} = \frac{3{,}157 \times X_C}{X_A} \qquad \text{(E-II.9)}$$

$$\frac{I_C^{104}}{I_V^{110}} = \frac{7{,}691 \times X_C}{X_V} \qquad \text{(E-II.10)}$$

$$X_C + X_A + X_V = 1 \qquad \text{(E-II.11)}$$

L'appareil de DRX utilisé au laboratoire est un Empyrean PANalytical. Les mesures sont faites au laboratoire avec un tube de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1{,}54$ Å. Cette technique va permettre de déterminer la forme cristalline de l'échantillon. En effet, les pics obtenus sont caractéristiques de chaque forme cristalline. Durant cette étude, l'utilisation de DRX permettra d'obtenir des informations précises sur la structure cristalline des différents cristaux constitutifs de $CaCO_3$ qui sont la calcite, la vatérite et l'aragonite.

II.4.3. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie est l'étude de l'interaction entre la matière et le rayonnement. L'échantillon à analyser est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde allant de 100-800 nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés analysés une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé.

Afin d'obtenir un spectre UV-visible, la solution est soumise aux rayonnements dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle 400-800 nm. Pour chaque longueur d'onde, l'absorbance est mesurée et les données recueillies sont utilisées pour tracer les variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. L'étude du rayonnement après passage à travers la substance analysée permet d'obtenir des informations sur sa nature. Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0. Comme expliqué précédemment, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0).

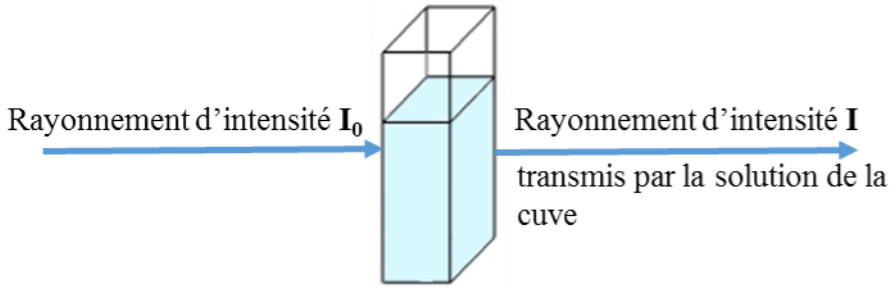


Figure II-12 : Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.

A partir de ces intensités on définit l'absorbance *A* :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \qquad \text{(E-II.12)}$$

L'absorbance est une grandeur sans unité qui est d'autant plus grande que le rayonnement est absorbé. L'absorbance UV-vis, dans certaines conditions, est fonction de la concentration suivant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon . C . L \qquad \text{(E-II.13)}$$

Où A représente l'absorbance de la molécule en solution. L'absorbance A, mesurée par un spectroscope, dépend de plusieurs facteurs :

La largeur L de cuve de spectroscopie (la cuve fait en général 1 cm) ;

La concentration C de la substance dissoute en mol. L^{-1} ;

Le coefficient d'absorption molaire ε, aussi appelé coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$). Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement.

Références bibliographique

[1] Ben Amor Y., Bousselmi L., Sutter E., Labbé J.P., Triki E., Fiaud C., Apport de la microbalance à quartz dans l'étude de l'influence des ions sulfate, chlorure et magnésium sur la cinétique d'entartrage, Matériaux & Techniques 5-6 (2004) 53–61.

[2] Ben Amor Y., Bousselmi L., Tribollet B., Triki E., Study of the effect of magnesium concentration on the deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior, Electrochimica Acta 55 (2010) 4820–4826.

[3] Ben Amor Y., Bousselmi L., Bernard M.C., Tribollet B., Nucleation-growth process of calcium carbonate electrodeposition in artificial water-influence of the sulfate ions, Journal of Crystal Growth 320 (2011) 69–77.

[4] Wen-jun L., Hui F., Lédion J., Xing-wu W., The influence of metal ion on the scaling in the mineral water tests, Ionics 14 (2008) 449–454.

[5] Abouali E., Jean O., Lédion J., Influence of copper and zinc on the scaling properties of water, Journal Européen d'Hydrologie, 27 (1996) 109–126.

[6] Ghizellaoui S., Euvrard M., Ledion J., Chibani A., Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes, Desalination 206 (2007) 185–197.

[7] Gauthier G., Chao Y., Horner O., Alos-Ramos O., Hui F., Lédion J., Perrot H., Application of the fast controlled precipitation method to assess the scale-forming ability of raw river waters, Desalination 299 (2012) 89–95.

[8] Nomura T., Okuhara M., Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids, Anal. Chim. Acta 142 (1982) 281–284.

[9] Friedt J.M., Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux, IMEC, Kapeldreef 75, 3001 Leuven, Belgique (2003).

[10] Sauerbrey G., Verwendung von schwingquarzen zur waigung diinner schichten und zur mikrowaigung, Zeitschrift für Physik 155 2 (1959) 206–222.

[11] Buttry D.A., Applications of the quartz crystal microbalance to electrochemistry, In Electroanalytical chemistry, Marcel Dekker, NewYork 17 (1991) 1–85.

[12] Arkam C., Bouet V., Gabrielli C., Maurin G., Perrot H., Quartz crystal electrogravimetry with controlled hydrodynamics : Applications to the study of nickel electrodeposition, J. Electrochem. Soc, 141 (1994) L103–L105.

[13] Deslouis C., Frateur I., Maurin G., Tribollet B., Interfacial pH measurement during the reduction ofdissolved oxygen in a submerged impinging jet cell, Journal of applied electrochemistry, 27 (1997) 482–492.

[14] Newman, J; Electrochemical systems, 2nd ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1991).

[15] Khalil A., Sassit P., Colin C., Meignen C., Garnier C., Gabrielli C., Keddam M., Rosset R., Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz, C.R acad.Sci, Parie, (1992) 145–149.

[16] 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 (2015) 11–20.

[17] 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 (2014) 103–108.

[18] Cheap-Charpentier H., Horner O., Ledion 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 (2018) 347–353.

[19] Gabrielli C., Keddam M., Khalil A., Rosset R., Zidoune M., Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy, Electrochimica. Acta, 42 (1997) 1207–1218.

[20] Gabrielli C., Maurin G., Poindessous G., Rosset R., Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process, Journal of crystal growth, 1 (2003) 236–250.

[21] Tlili M.M., Ben Amor M., Gabrielli C., Perrot H., Tribollet B., Influence of the interfacial pH on electrochemical $CaCO_3$ precipitation, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) C765–C771.

[22] Morse J.W., Arvidson R.S., Lüttge A., Calcium carbonate formation and dissolution, Chem. Rev, 107 (2007) 342–381.

[23] Hui F., Yanj J. et Ledion J., Gravimetric evaluation of scaling kinetics on tubes, Journal Européen d'Hydrologie, 34, (2003) 221–234.

[24] Lédion J., Leroy P., Labbe J. P., Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré, TSM- L'eau, 80 (1985) 323–328.

[25] Leroy P., Lin W., Lédion J., Khalil A., Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux à l'aide d'essais d'électrodéposition, étude comparative de plusieurs méthodes, J of Water Supply Res. and Tech. 42 (1993) 23–29.

[26] Zidoune M., Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par divers méthodes électrochimiques, Thèse de doctorat, Université Paris VI, France (1996).

[27] Rosset R., Zidoune M., Gabrielli C., Keddam M., Maurin G., Perrot H., Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité antitartre chimique au moyen d'une sonde thermique, Comptes rendus de l'Académie des Sciences ,322 (1996) 335–341.

[28] Chao Y. Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible. Thèse. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre & Marie Curie – Paris 6 (2013a).

[29] Cheap-Charpentier H., Gelus D., Pécoul N., Perrot H., Lédion J., Horner O., Sadoun J., Cachet X., Litaudon M., Roussi F., Antiscalant properties of spergularia rubra and Pparietaria officinalis aqueous solutions. Journal of Crystal Growth 443 (2016) 43–49.

[30] Phan T.T., Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion, thèse de doctorat, université Lille 1-sciences et technologies (2015).

[31] Cölfen H., Qi L., A systematic examination of the morphogenesis of calcium carbonate in the presence of a double - hydrophilic block copolymer. Cehm. Eur. J. 7 (2001) 106–116.

[32] Chen Y., Xiao J., Wang Z., Yang S., Observation of an amorphous calcium carbonate precursor on a stearic acid monolayer formed during the biomimetic mineralization of $CaCO_3$, Langmuir, 25 (2009) 1054–1059.

[33] Wang Y.W., Kim Y.Y., Stephens C. J., Meldrum F.C., Christenson H.K., A new precipitation pathway for calcium sulfate dihydrate (gypsum) via amorphous and hemihydrate intermediates. Cryst. Growth Des.12 (2012) 1212–1217.

[34] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:EVT%2B.svg?uselang=fr

[35] Kontoyannis C.G., Vagenas N.V, Calcium carbonate phase analysis using XRD ant FT-Raman spectroscopy, Analyst, 125 (2000) 251–255.

Chapitre III
Effet antitartre des cations cuivre et zinc en solution synthétique

Première partie
Précipitation Contrôlée Rapide (PCR)

La première partie de ce chapitre met l'accent sur l'influence des cations métalliques Cu^{2+} et Zn^{2+} sur la précipitation de $CaCO_3$ en solution carboniquement pure. L'effet inhibiteur de ces ions vis-à-vis de l'entartrage, dans le milieu synthétique adopté, est examiné en utilisant la méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) et la microbalance à cristal de quartz avec une surface pré-entartrée (SQCM). Ces mesures permettent de suivre le processus de germination et de croissance du carbonate de calcium en solution (précipitation homogène) et sur la surface métallique de l'électrode de travail (précipitation hétérogène).

III.1. La méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR)

Le phénomène d'entartrage a été étudié en premier lieu par la méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (PCR) déjà décrite précédemment (*cf*. chapitre II, paragraphe II.2.1). Nous nous sommes intéressés à l'étude de la précipitation du $CaCO_3$, dans des solutions calco-carboniques pures à 50°F, en présence de microquantités de cations bivalents (Cu^{2+} et Zn^{2+}) afin d'étudier leur effet inhibiteur. Cette méthode présente l'avantage de se rapprocher du phénomène d'entartrage naturel **[1,2,3]**. En effet, le dégazage du CO_2 entraîne l'augmentation du pH de la solution, et la transformation d'ions bicarbonates (HCO_3^-) en ions carbonates (CO_3^{2-}), ce qui favorise la formation de $CaCO_3$. Le suivi de l'évolution du pH et de la résistivité de l'eau en fonction du temps permet de distinguer deux principaux domaines (*cf*. Figure II.2 du chapitre II). Le premier est relatif à l'étape de germination alors que le deuxième est attribué à la précipitation massive. L'intersection entre ces deux domaines correspond à la précipitation de $CaCO_3$.

III.1.1. Effet antitartre des cations métalliques

Les mesures ont été effectuées dans des solutions carboniquement pures de deux duretés différentes (25 et 50 °F) à une température de 30°C. Le volume de la solution est de 400 mL et la vitesse d'agitation est de 850 tours par minute pour une durée totale de 2 heures.

III.1.1.1. Effet antitartre des ions Cu^{2+}

La figure III.1 regroupe les courbes correspondantes aux mesures effectuées dans l'eau synthétique pure (25°F) contenant les ions Cu^{2+} à différentes concentrations. Pour discuter une éventuelle action du contre-ion, ces cations sont ajoutés au milieu de référence sous forme de chlorure de cuivre ($CuCl_2$, $2H_2O$) et de sulfate de cuivre ($CuSO_4$). Les figures III.1a et III.1b montrent un léger changement de la résistivité au cours des premières minutes. Cette évolution est liée principalement à la formation et à l'augmentation du nombre de

germes de $CaCO_3$ **[4, 5]**. Lorsque les germes de $CaCO_3$ forment des cristaux qui commencent à croitre au cours de temps en taille et en nombre, un brusque changement de la pente de la courbe de résistivité est enregistré **[6,7]**.

Sur les figures III.1c et III.1d, présentant l'évolution du pH au cours du temps, trois domaines distincts sont observés. Ces allures sont similaires à celles observées par d'autres auteurs **[8,9,10]**. Au départ, une augmentation du pH due au dégazage de CO_2 est nettement observée. Après cet accroissement, le pH tend à diminuer du fait de la précipitation du carbonate de calcium. En dernier lieu, le dégazage de CO_2 et la précipitation du $CaCO_3$ tendent à s'équilibrer conduisant à une stabilisation du pH.

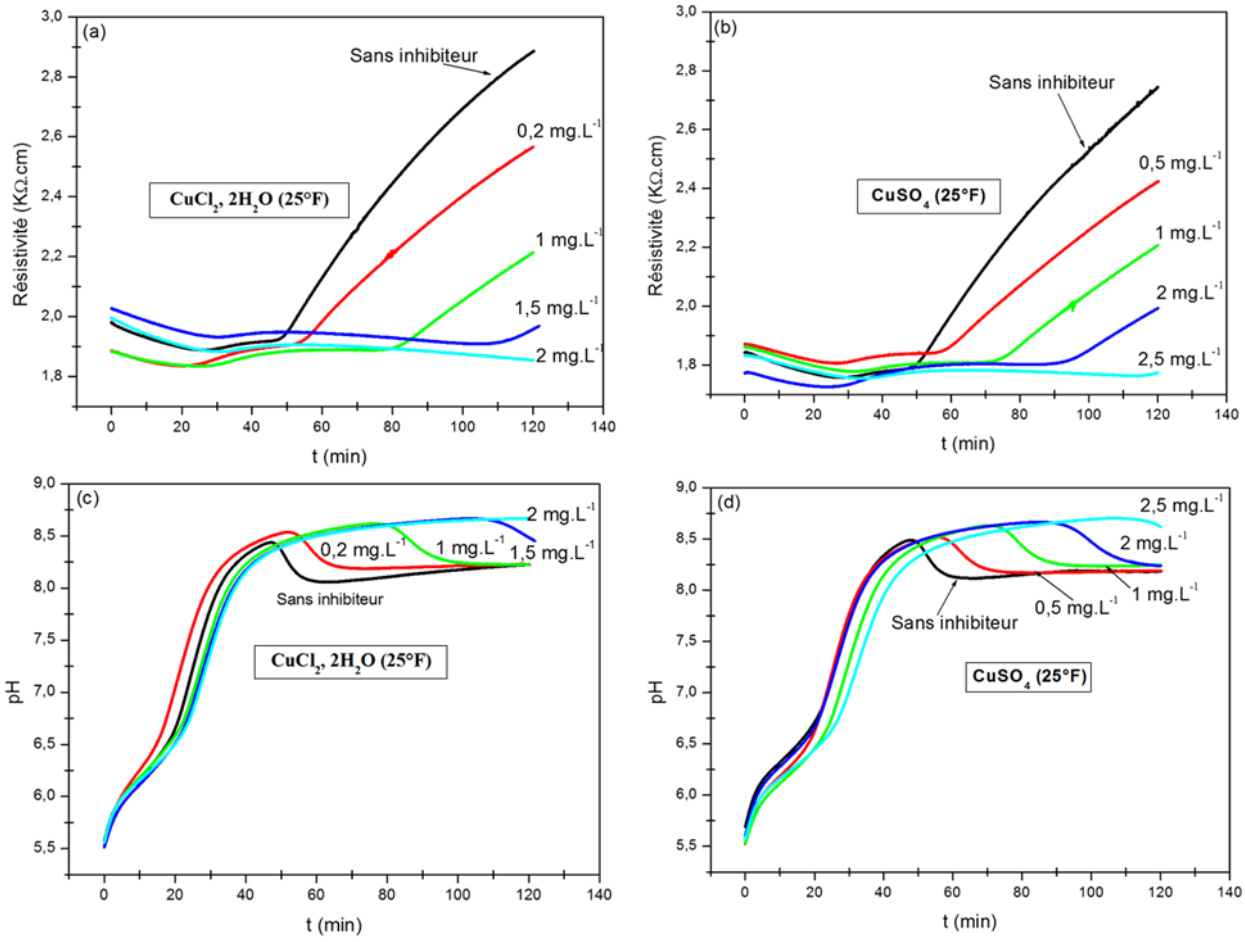


Figure III-1 : Évolution de (a, b) la résistivité et (c, d) du pH en fonction du temps à différentes concentrations du chlorure de cuivre et de sulfate de cuivre.

L'exploitation de ces courbes permet de déterminer différents paramètres d'entartrage et d'évaluer en conséquence l'efficacité antitartre des cations testés (*cf*. Figure II-2 du chapitre II). Les valeurs correspondantes sont regroupées dans le tableau III-1. Ces valeurs montrent qu'en absence d'ion métallique, le carbonate de calcium précipite à partir de 50 min à un pH de 5,6. Les faibles concentrations de cuivre ($CuCl_2$, $2H_2O$ ou $CuSO_4$)

favorisent le retard de formation de carbonate de calcium **[11]**. En effet le temps de précipitation augmente de 50 min à 80 min et de 50 à 74 min en présence de 1 $mg.L^{-1}$ de chlorure de cuivre et de sulfate de cuivre respectivement. À partir de 2 $mg.L^{-1}$ de chlorure de cuivre, nous observons une inhibition totale, alors qu'une quantité égale de sulfate de cuivre fait passer le temps de précipitation de 50 min à 93 min mais l'inhibition n'est pas totale.

L'examen des valeurs de la pente de la partie croissante de la courbe résistivité en fonction du temps montre également que la vitesse de précipitation (Vp) diminue lorsque la concentration en ions métalliques augmente. Cette décroissance est liée à l'inhibition du processus de précipitation du carbonate de calcium comme il a été mentionné par Liu Wen-jun **[12]**. L'efficacité d'inhibition augmente quand la quantité d'ions Cu^{2+} ajoutés augmente. L'addition de 1 $mg.L^{-1}$ de chlorure de cuivre conduit à une efficacité d'inhibition de l'ordre de 84,4% (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Résultats obtenus par PCR pour des eaux synthétiques (25°F) en présence de chlorure de cuivre et du sulfate de cuivre. Tp : temps de précipitation, Vp : vitesse de précipitation, EI : efficacité d'inhibition.

	$[Cu^{2+}]$ $(mg.L^{-1})$	pH_i	t_p (min)	V_p $(\Omega.cm.min^{-1})$	EI (%)
$CuCl_2$, $2H_2O$	0	5,6	50	12,4	-
	0,2	5,5	55	9,8	39,7
	1	5,5	80	8,3	84,4
	1,5	5,6	108	4,3	99,7
	2	5,6		*Inhibition totale*	
$CuSO_4$	0	5,7	50	13,3	-
	0,5	5,5	58	9,2	49,7
	1	5,5	74	8,5	76,6
	2	5,6	93	7,1	94,6
	2,5	5,6		*Inhibition totale*	

Une inhibition totale est atteinte lorsque la concentration de $CuCl_2$, $2H_2O$ est égale à 2 $mg\ L^{-1}$. Alors que pour même concentration de $CuSO_4$, l'efficacité est de 94,6% et l'inhibition totale est atteinte à une concentration de 2,5 $mg.L^{-1}$ de ce sel.

La comparaison des paramètres d'entartrage indiqués dans le tableau III-1, notamment la vitesse de précipitation et l'efficacité d'inhibition en solution synthétique à 25 °F, montre que les deux sels ($CuCl_2$, $2H_2O$ et $CuSO_4$) utilisés présentent un effet antitartre similaire **[4]**. L'effet inhibiteur de ces cations a été également testé en solution synthétique

à 50 °F. Les mêmes sels sont utilisés pour l'addition des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} à la solution témoin (sans inhibiteur). Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure III-2. Les courbes de pH et de résistivité en fonction du temps d'immersion présentent une allure semblable à celle observée à 25 °F (Figure III-1). Comme précédemment, l'exploitation de ces courbes conduit aux paramètres d'entartrage indiqués dans le tableau III-2. Il s'en sort que le temps de précipitation de carbonate de calcium présente une tendance générale à augmenter avec l'addition progressive des cations retenus. Néanmoins, le temps de précipitation demeure égal à 38 min après l'ajout de 1 $mg.L^{-1}$ de $CuCl_2$, $2H_2O$. Pour les concentrations supérieures, nous observons un effet inhibiteur significatif de la précipitation du carbonate de calcium. Le temps de précipitation est retardé de 38 min à 50 min par l'ajout d'une concentration seuil égale à 2 $mg.L^{-1}$ de sulfate de cuivre. La valeur de t_p augmente pour atteindre 80 min à 5 mg L^{-1}. Quant à l'inhibition totale, elle est observée à une concentration de 6 $mg.L^{-1}$. L'examen attentif des valeurs de la vitesse de précipitation du tableau III-2 montre, entre autres, que ce paramètre est légèrement affecté par la présence des cations métalliques quel que soit le sel utilisé. Dans les conditions de dureté utilisées, il apparaît que les cations agissent plutôt sur l'étape de germination. Cette action a été confirmé par Zeppenfeld **[7]** qui ont noté que les cations Cu^{2+} et Zn^{2+}, sous formes $CuOH^+$, $Cu(OH)_2^\circ$, $CuCO_3^\circ$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$ et $ZnOH^+$, $Zn(OH)_2^\circ$, $ZnCO_3^\circ$, $Zn(CO_3)_2^{2-}$, sont adsorbés sur les germes de $CaCO_3$, en bloquant les sites de croissance, retardant la nucléation et inhibant la croissance cristalline.

Nous pouvons également noter qu'à 50 °F, le sel soluble $CuCl_2$, $2H_2O$ est plus efficace que le $CuSO_4$. En effet, l'addition de 2 $mg.L^{-1}$ et 4 $mg.L^{-1}$ de $CuCl_2$, $2H_2O$, conduit à des efficacités d'inhibition respectivement égales à 38,5% et 78,8%. En revanche, l'ajout de 5 $mg.L^{-1}$ de ce sel provoque une inhibition totale de la précipitation du carbonate de calcium. Par contre, pour les mêmes concentrations de $CuSO_4$, l'efficacité augmente de 49,7% à 50,8%.

III.1.1.2. Effet antitartre des ions Zn^{2+}

Le pouvoir inhibiteur des cations Zn^{2+} a été examiné dans les mêmes conditions opératoires adoptées pour l'étude des ions Cu^{2+} (eaux synthétiques à 25°F et 50°F et à une température de 30 °C). Les ions Zn^{2+} sont ajoutés à la solution témoin sous forme de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et de nitrate de zinc ($ZnNO_3$, 4 H_2O).

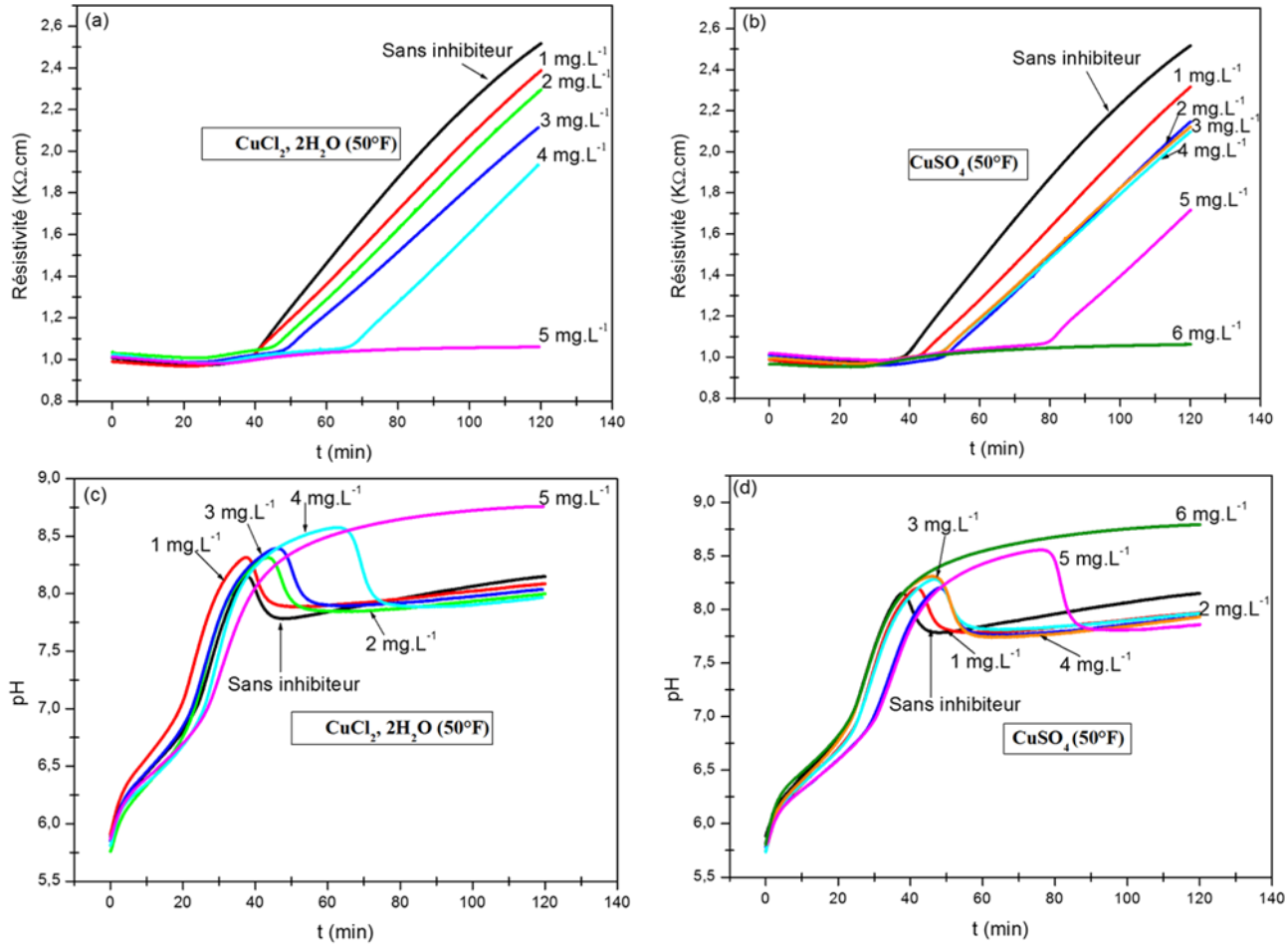


Figure III-2 : Évolution de (a, b) la résistivité et (c, d) du pH en fonction du temps à différentes concentrations de sels de cuivre.

Tableau III-2 : Résultats obtenus par PCR pour des eaux synthétiques (50°F). t_p : temps de précipitation, V_p : vitesse de précipitation, EI : efficacité d'inhibition.

	$[Cu^{2+}]$ $(mg.L^{-1})$	pH_i	t_p (min)	V_p $(\Omega.cm.min^{-1})$	EI (%)
$CuCl_2$, $2H_2O$	0	5,8	38	18,4	-
	1	5,9	38	17,3	18,4
	2	5,8	45	16,9	38,5
	3	5,8	49	15,3	50,7
	4	5,8	68	16,7	78,8
	5	5,8		*Inhibition totale*	
$CuSO_4$	0	5,8	38	18,4	-
	1	5,7	43	17,3	31,4
	2	5,8	50	16,5	49,7
	3	5,7	50	15,3	52,9
	4	5,8	50	15,6	50,8
	5	5,8	80	15,8	91,8
	6	5,8		*Inhibition totale*	

Les courbes relatives aux essais de PCR réalisés à 25 °F sont représentées sur la figure III-3. Les trois domaines caractéristiques, précédemment décrits, sont nettement observés.

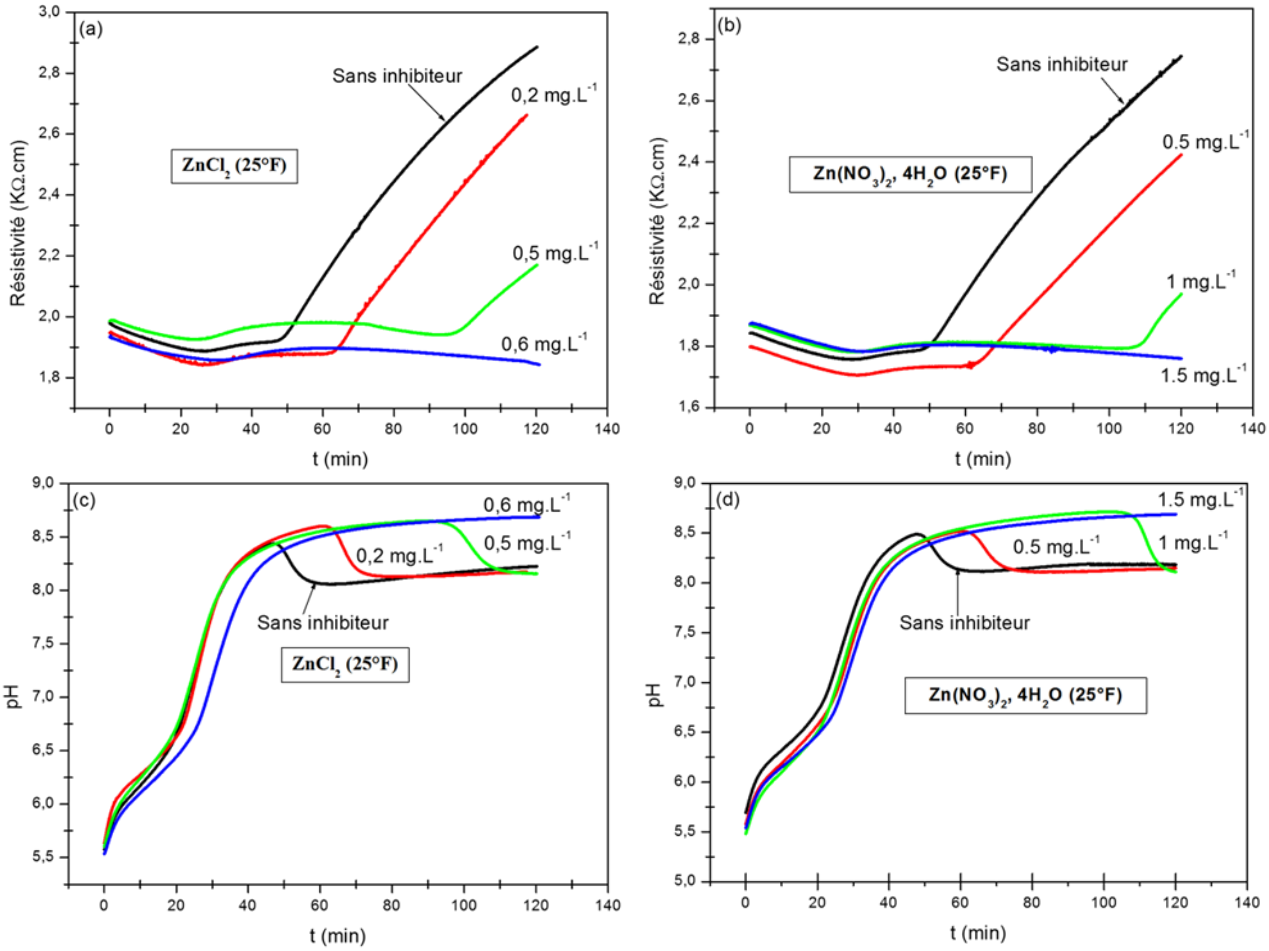


Figure III-3 : Évolution de (a, b) la résistivité et (c, d) du pH en fonction du temps à différentes concentrations du chlorure de zinc et nitrate de zinc (400 ml d'une eau synthétique (25°F), Température 30°C, agitation 850 tr. min^{-1}, durée des essais 2h).

La première série d'expériences (figures III-3a et III-3c) montre que le temps de précipitation tp est retardé, par l'ajout de 0,5 $mg.L^{-1}$ de $ZnCl_2$, de 50 min à 96 min (tableau III-3). L'efficacité d'inhibition atteint un pourcentage de 94,2 % pour une teneur en ions Zn^{2+} ($ZnCl_2$) de l'ordre de 0,5 $mg.L^{-1}$. Cette efficacité augmente à 100 % lorsque la concentration de $ZnCl_2$ devient égale à 0,6 $mg.L^{-1}$. La vitesse de précipitation Vp demeure cependant sensiblement constante lors de l'ajout de ce sel. Il apparait alors que les ions Zn^{2+} ajoutées agissent, comme pour les cations Cu^{2+}, préférentiellement sur l'étape de germination **[13]**. Des mesures similaires ont été réalisés avec le nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$, 4 H_2O) (figures III-3c et III-3d et tableau III-3).

Les paramètres d'entartrage correspondants (tableau III-3) montrent que l'ajout de 0,5 mg.L^{-1} de nitrate de zinc utilisé est suffisant pour avoir une efficacité de 47,4% et qu'une dose optimale de 1,5 mg.L^{-1} conduit à une inhibition totale de la précipitation de carbonate de calcium. Cette quantité est plus importante que celle observée avec le chlorure de zinc. L'effet inhibiteur le plus prononcé est donc associé au contre ion nitrate.

Tableau III-3 : Résultats obtenus par PCR pour des eaux synthétiques (25°F) en présence de chlorure de zinc et du nitrate de zinc. t_p : temps de précipitation, Vp : vitesse de précipitation, EI : efficacité d'inhibition.

	[Zn^{2+}] (mg.L^{-1})	pH_i	t_p (min)	V_p (Ω.cm.min^{-1})	EI (%)
$ZnCl_2$	0	5,6	50	12,4	-
	0,2	5,6	65	14,2	40,3
	0,5	5,6	96	10,1	94,2
	0,6	5,5		*Inhibition totale*	
Zn (NO_3)$_2$, 4 H_2O	0	5,7	50	13,3	-
	0,5	5,6	63	12,1	47,4
	1	5,5	106	14,9	98,1
	1,5	5,5		*Inhibition totale*	

Des investigations similaires ont été réalisées à 50°F. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III-4. Ces tracés montrent que l'effet inhibiteur du Zn^{2+} obtenu à partir du sel $ZnCl_2$ est plus important qu'avec $Zn(NO_3)_2$, 4 H_2O. Une inhibition totale est atteinte avec seulement 4 mg.L^{-1} de $ZnCl_2$, alors que pour avoir le même effet, il fallait ajouter 7 mg.L^{-1} de $Zn(NO_3)_2$, 4 H_2O.

Les valeurs des paramètres d'entartrage déterminées à partir de ces mesures sont indiquées dans le tableau III-4. Pour toutes les concentrations examinées, l'action inhibitrice des cations Zn^{2+} est plus importante lorsqu'ils sont ajoutés sous forme de $ZnCl_2$. Nous pouvons également noter qu'à 50 °F, les cations Zn^{2+} semblent agir, une fois de plus, sur l'étape de germination. Ceci se traduit par des valeurs des vitesses de précipitation sensiblement inchangées par l'addition de ces cations comme le montre le tableau III-4. A partir des résultats des tests PCR présentés sur les figures et les tableaux III-1, III-2, III-3 et III-4, il est important de signaler que l'effet retardateur du Zn^{2+} est plus prononcé que Cu^{2+}. A titre d'exemple, pour une concentration de 1 mg.L^{-1} d'inhibiteur dans une eau d'étude de 25°F, le temps de précipitation pour $CuCl_2$, 2 H_2O et $CuSO_4$ égale à 80 et 74 min respectivement. Le temps de précipitation de Zn (NO_3), 4 H_2O pour une même concentration est de 106 min. Avec $ZnCl_2$ à 1 mg.L^{-1}, l'inhibition totale est atteinte.

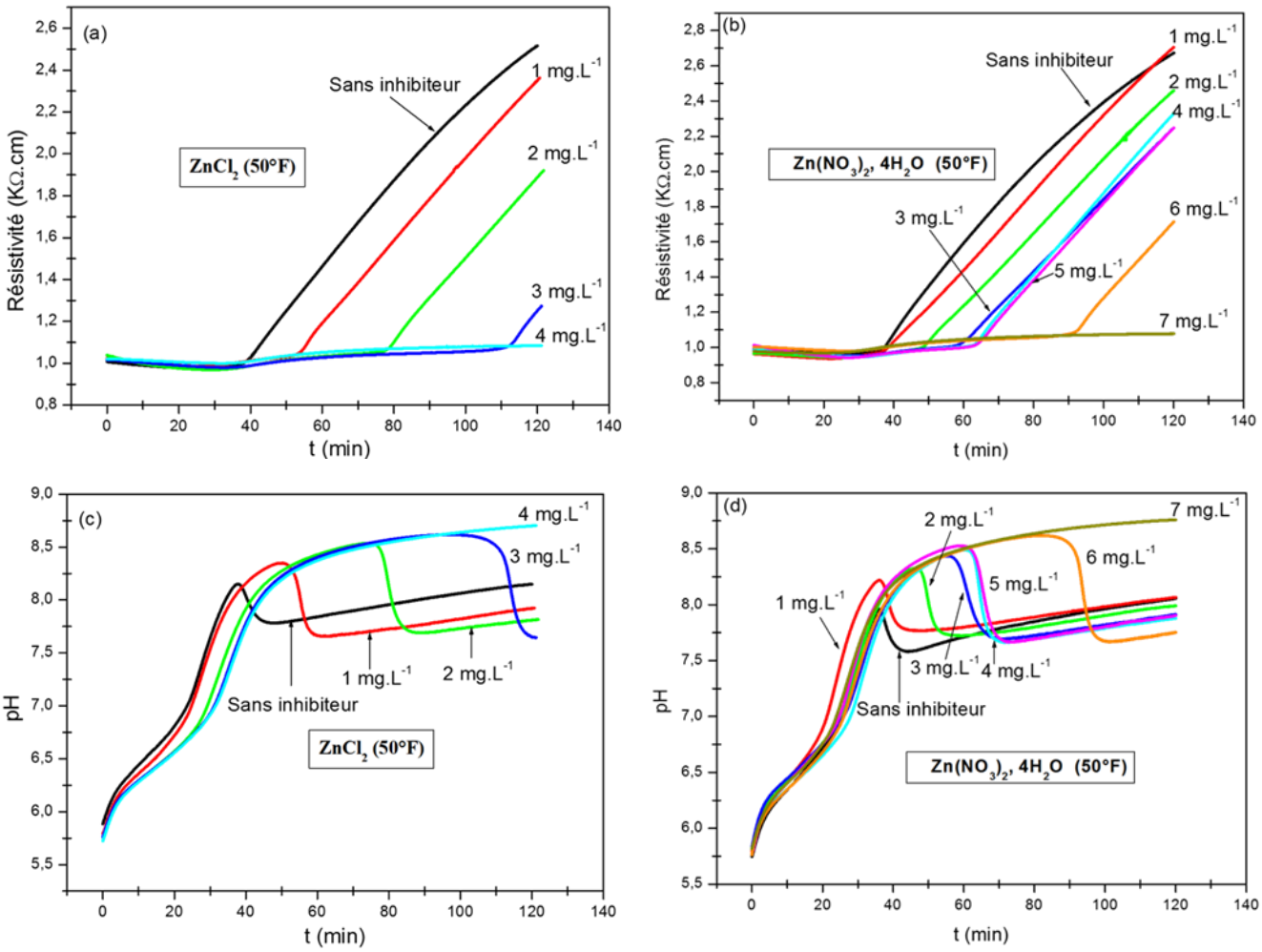


Figure III-4 : Évolution de (a, b) la résistivité et (c, d) du pH en fonction du temps à différentes concentrations du chlorure de zinc et nitrate de zinc.

Tableau III-4 : Résultats obtenus par PCR en présence de deux sels de zinc

	$[Zn^{2+}]$ ($mg.L^{-1}$)	pH_i	t_p (min)	V_p ($\Omega.cm.min^{-1}$)	EI (%)
$ZnCl_2$	0	5,8	38	18,4	-
	1	5,8	54	19,5	45,1
	2	5,8	79	19,2	88,2
	3	5,8	112	22,2	99
	4	5,7		*Inhibition totale*	
$Zn(NO_3)_2$, 4 H_2O	0	5,7	38	19,6	-
	1	5,8	38	21,4	13,1
	2	5,8	49	20,6	42,3
	3	5,8	60	20,4	65,5
	4	5,8	63	22,9	65,6
	5	5,8	63	21,9	68,1
	6	5,8	90	22	98,3
	7	5,8		*Inhibition totale*	

De même l'ajout de 3 $mg.L^{-1}$ de ces cations dans une eau à 50°F, montre que l'efficacité inhibitrice des ions cuivre est de 50,5% pour et de 52,9% pour $CuCl_2$, $2H_2O$. Par comparaison, elle est de 65,5% pour Zn $(NO_3)_2$, $4H_2O$ et de 99% pour $ZnCl_2$.

III.1.1.3. Effet coopératif des cations métalliques

Pour mettre en évidence un effet coopératif des deux cations métalliques, la méthode de précipitation contrôlée rapide a été appliquée en présence de leur mélange dans des proportions variables. Les ions Zn^{2+} et Cu^{2+} ont été introduits sous forme des deux sels solubles $ZnCl_2$ et $CuCl_2$, 2 H_2O. Les courbes PCR obtenus sont présentées sur la figure III-5. Les valeurs du pH, du temps de précipitation, de la vitesse de précipitation et de l'efficacité de ce mélange d'ions sont récapitulées dans le tableau III-5.

A 25°F, le mélange équimolaire de 0,1 $mg.L^{-1}$ de Zn^{2+} et de Cu^{2+} inhibe la précipitation de $CaCO_3$ avec une efficacité de l'ordre de 86,8%, alors que celle associée à chaque ion isolé est de l'ordre de 39,7% et 40,3% pour une concentration de 0,2 $mg.L^{-1}$ de cuivre et de zinc, respectivement.

Pour une eau plus dure, l'efficacité d'inhibition atteint un pourcentage de 62,6% lors du mélange de 1 mgL^{-1} de Zn^{2+} et de Cu^{2+}, alors que celle de chaque ion seul est de l'ordre de 38,5% et 88,2% pour une concentration de 2 $mg.L^{-1}$ de cuivre et de zinc, respectivement.

III.1.2. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Les micrographies regroupées sur les figures numérotées de III-6 à III-11 sont afférentes aux précipités obtenus à partir de la solution témoin et de la solution dopée avec les ions métalliques Cu^{2+} et Zn^{2+}.

En présence de la solution carboniquement pure sans inhibiteur (solution témoin) avec une dureté totale de 25°F et 50°F, les dépôts formés à une vitesse de rotation de 850 $tr.min^{-1}$ sont constitués uniquement par des cristaux de vatérite. Les conditions de précipitation de $CaCO_3$ sont très rapides par PCR, engendrant la formation de vatérite qui est une forme métastable de $CaCO_3$. Ces cristaux sont sous forme de groupements de roses des sables comme le montrent les micrographies de la figure III-6.

III.1.2.1. En présence de cuivre

Au contact des solutions à 25 et 50°F dopées en cuivre, les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) des précipités ont montré que les dépôts sont

principalement formés de deux variétés cristallographiques, à savoir la vatérite et l'aragonite (Figure III-7).

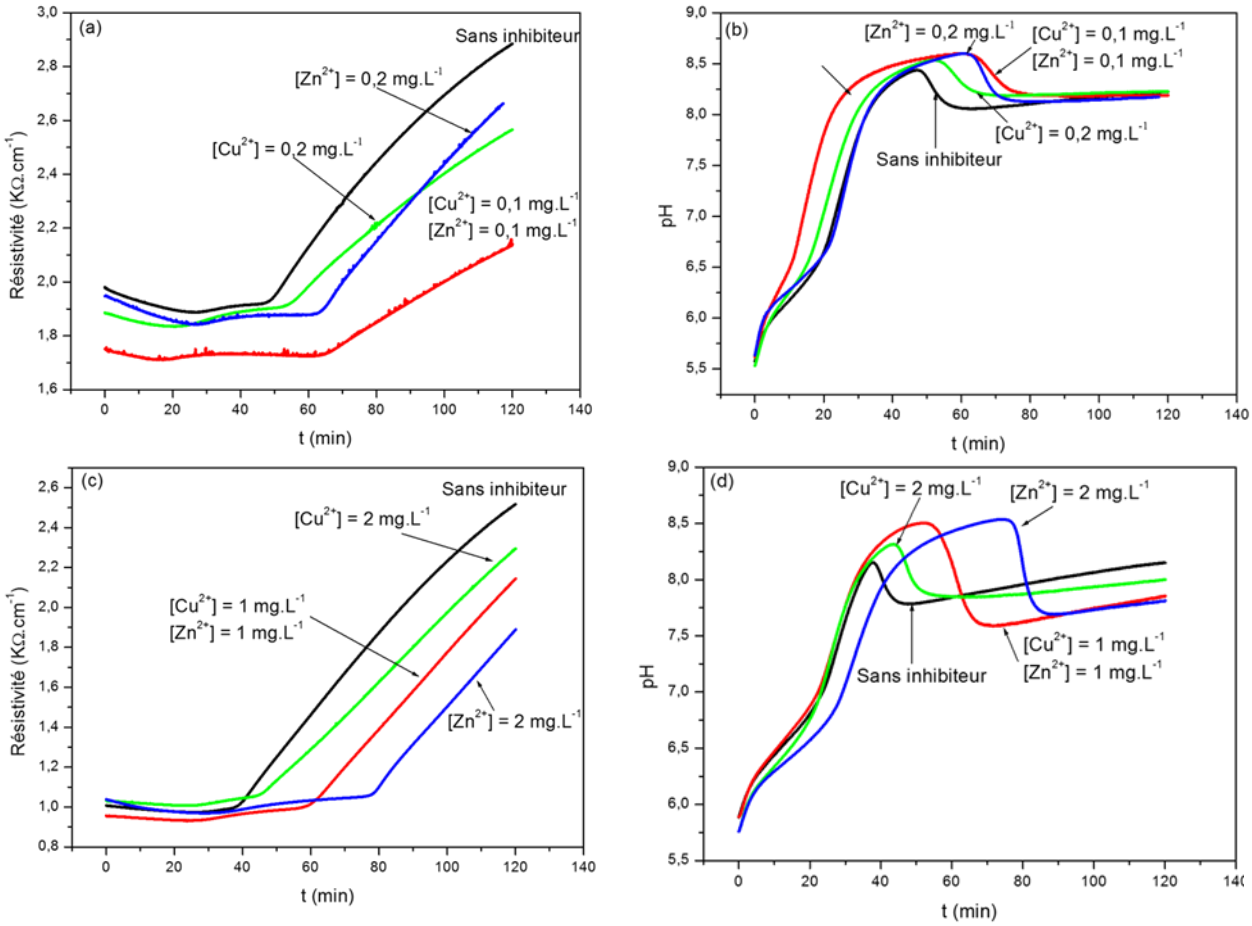


Figure III-5 : Effet coopératif des cations métalliques (a,b) à 25°F et (c,d) à 50°F.

Tableau III-5 : Résultats obtenus par PCR pour des eaux synthétiques en présence du chlorure de cuivre et chlorure de zinc (25 et 50°F). t_p : temps de précipitation, V_p : vitesse de précipitation, EI : efficacité d'inhibition.

	$[Cu^{2+}]$; $[Zn^{2+}]$ ($mg.L^{-1}$)	pH_i	t_p (min)	V_p ($\Omega.cm.min^{-1}$)	EI (%)
25°F	0 ; 0	5,6	50	12,4	-
	0,2 ; 0	5,5	55	9,8	39,7
	0 ; 0,2	5,6	65	14,2	40,3
	0,1 ; 0,1	5,5	66	7,23	86,8
50°F	0 ; 0	5,8	38	18,4	-
	2 ; 0	5,8	45	16,9	38,5
	0 ; 2	5,8	79	19,2	88,2
	1 ; 1	5,8	60	19,1	62,6

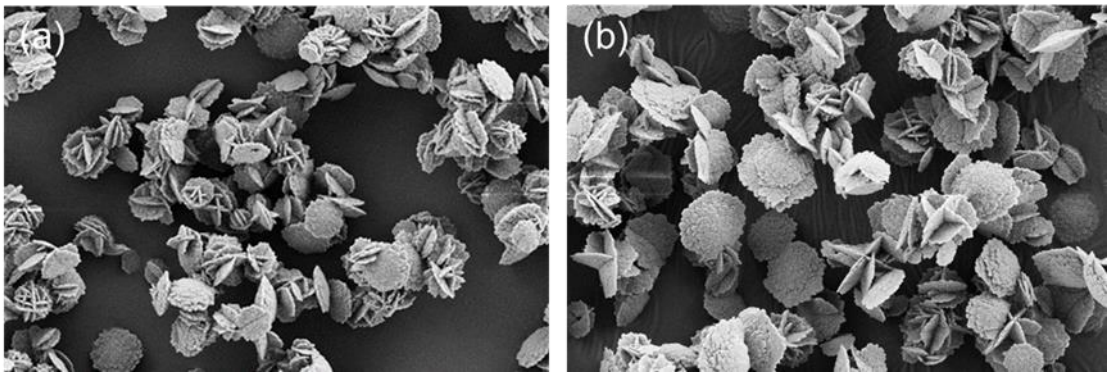


Figure III-6 : Observations MEB des précipités obtenus en présence d'une eau carboniquement pure (a) 25°F et (b) 50°F (T = 30°C, Ω = 850 tr.min^{-1}).

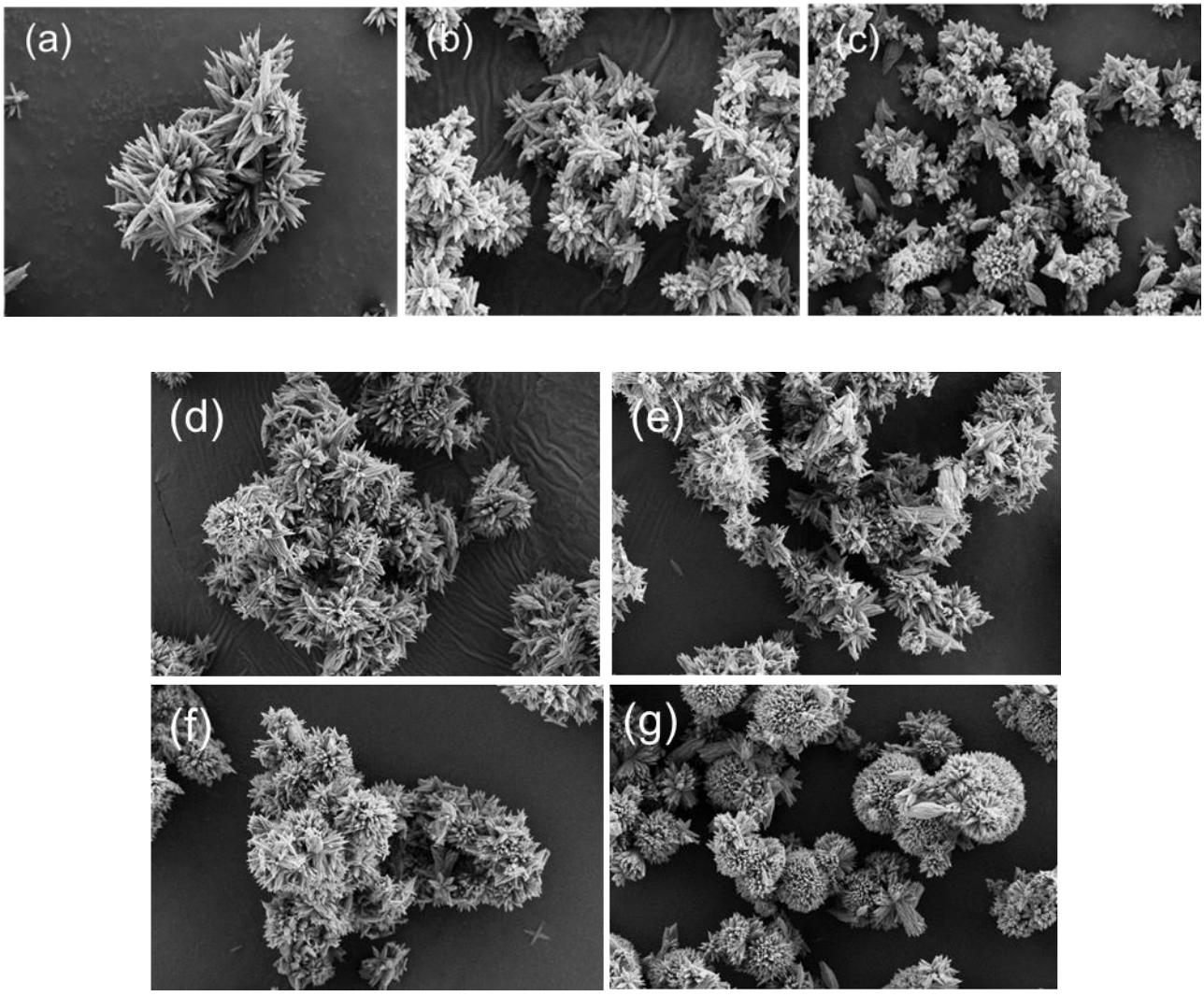


Figure III-7 : Images MEB des cristaux de $CaCO_3$ obtenus en présence du **chlorure de cuivre** à différentes concentrations (a pour une eau synthétique de 25°F ((a, b et c) correspond à 0,2 ; 1 et 1,5 mg.L^{-1}) et 50°F (de (d) à (g) correspond à 1, 2, 3 et 4 mg.L^{-1}). (T = 30°C, Ω = 850 tr.min^{-1}).

La présence de ces deux polymorphes indique que les cations étudiés jouent un rôle primordial dans la composition de ces cristaux et permet d'expliquer l'effet inhibiteur constaté sur les mesures de PCR. Ce comportement est en accord avec les investigations menées par Abouali et al. **[4]** qui ont montré que le dopage par les cations zinc et cuivre favorise la formation de l'aragonite. L'addition de quantité croissante de chlorure de cuivre favorise la formation de l'aragonite (Figure III-7). Cette variété moins stable que la calcite est reconnaissable par sa structure en aiguilles **[14,15]**. De la même manière, la présence majoritaire d'aragonite est nettement visible en présence de sulfate de cuivre comme le montre les micrographies de la figure III-8.

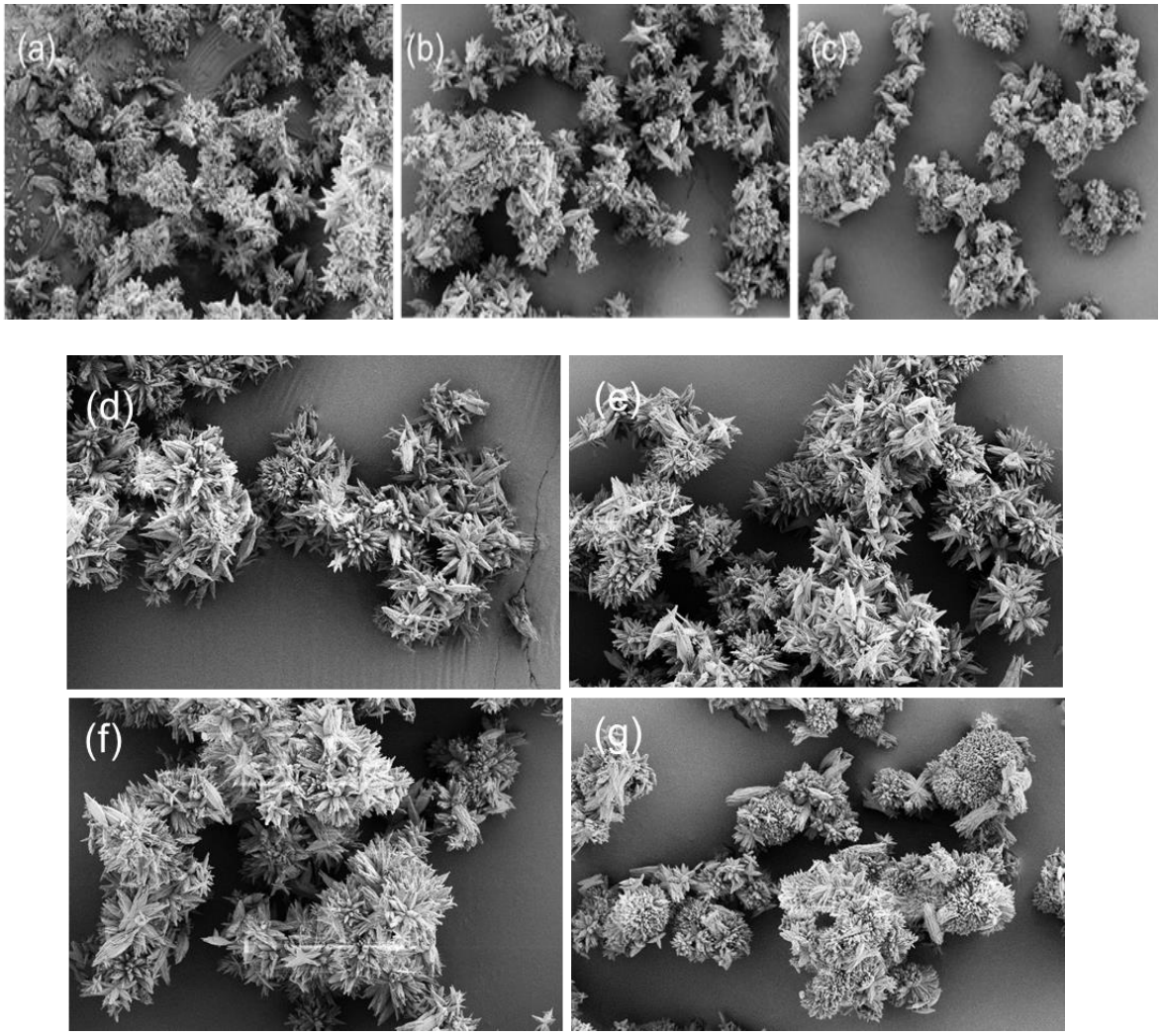


Figure III-8 : Images MEB des cristaux précipités de $CaCO_3$ obtenus en présence du sulfate de cuivre à différentes concentrations pour une eau synthétique de 25°F (a, b et c correspond à 0,5, 1 et 2 $mg.L^{-1}$) et 50°F (de (d) à (g) correspond à 1, 2, 3 et 5 $mg.L^{-1}$) (T = 30°C, Ω = 850 $tr.min^{-1}$).

III.1.2.2. En présence de zinc

L'influence des cations Zn^{2+} sur la morphologie des dépôts de carbonate de calcium a été également examinée par MEB. Les micrographies obtenues sont rassemblées dans les figures III-9 et III-10. Pour une teneur de 0,2 $mg.L^{-1}$ en chlorure de zinc, dans une solution de 25°F (figure III-9), le dépôt est constitué par un mélange de cristaux d'aragonite et de vatérite. A 50°F, l'addition progressive de ce sel dans la solution carboniquement pure à forte salinité conduit à la formation exclusive de calcite. Dans un premier temps, aux plus faibles concentrations, la vatérite se transforme rapidement en aragonite, avec déjà la présence de quelques cristaux de calcite. L'ajout de chlorure de zinc favorise alors la forme la plus stable de $CaCO_3$ que constitue la calcite. L'ajout de nitrate de zinc conduit aussi à la formation rapide de cristaux d'aragonite comme le montre la micrographie de la figure III-10. Pour une eau à 50°F, la présence de la forme calcite est encore observée, mais pour des concentrations plus importantes, c'est-à-dire à partir de 3 $mg.L^{-1}$, contre 1 $mg.L^{-1}$ dans le cas du chlorure de zinc. Ainsi, le contre ion intervient dans la morphologie cristalline de dépôt de $CaCO_3$.

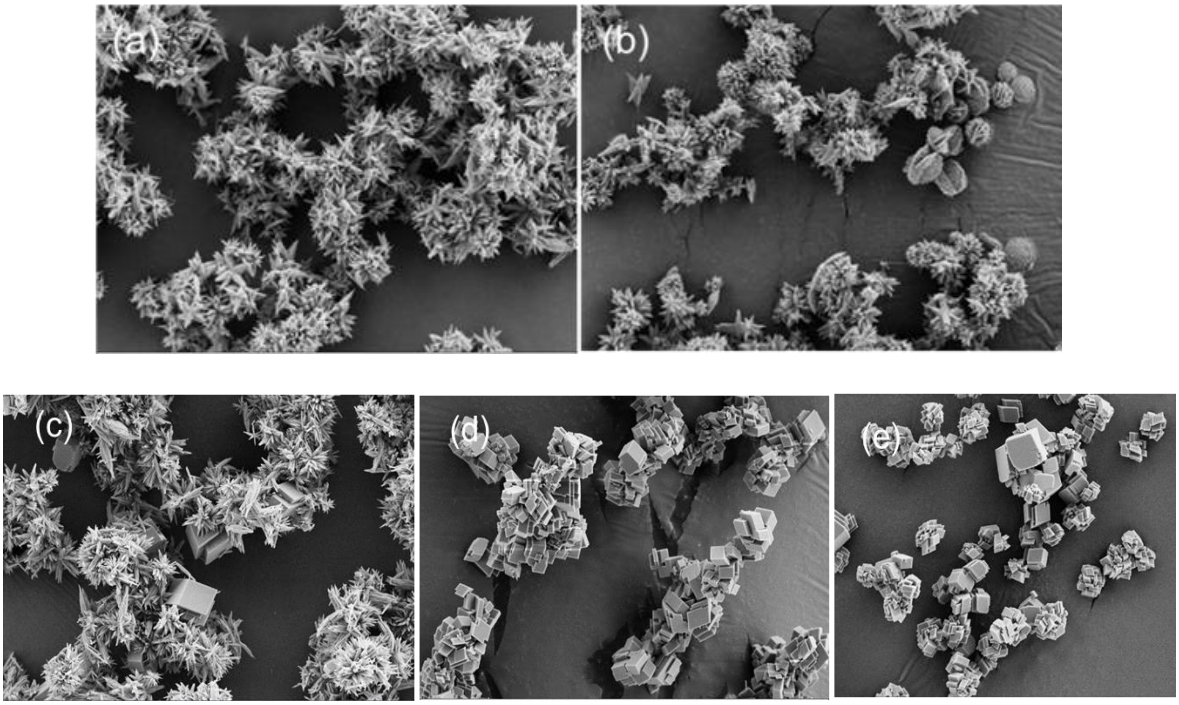


Figure III-9 : Images MEB des cristaux de $CaCO_3$ obtenus en présence du chlorure de zinc à différentes concentrations pour une eau synthétique de 25°F ((a) et (b) correspond à 0,2 et 0,5 $mg.L^{-1}$) et 50°F (de (c) à (e) correspond à 1, 2 et 3 $mg.L^{-1}$) (T = 30 °C, Ω = 850 $tr.min^{-1}$).

Ces observations sont en accord avec la littérature. En effet, Liu et al. **[6]**, en mettant l'accent sur le comportement d'une eau minérale, a montré que la morphologie cristalline observée est la vatérite alors que la calcite est observée après dopage par les cations Zn^{2+}.

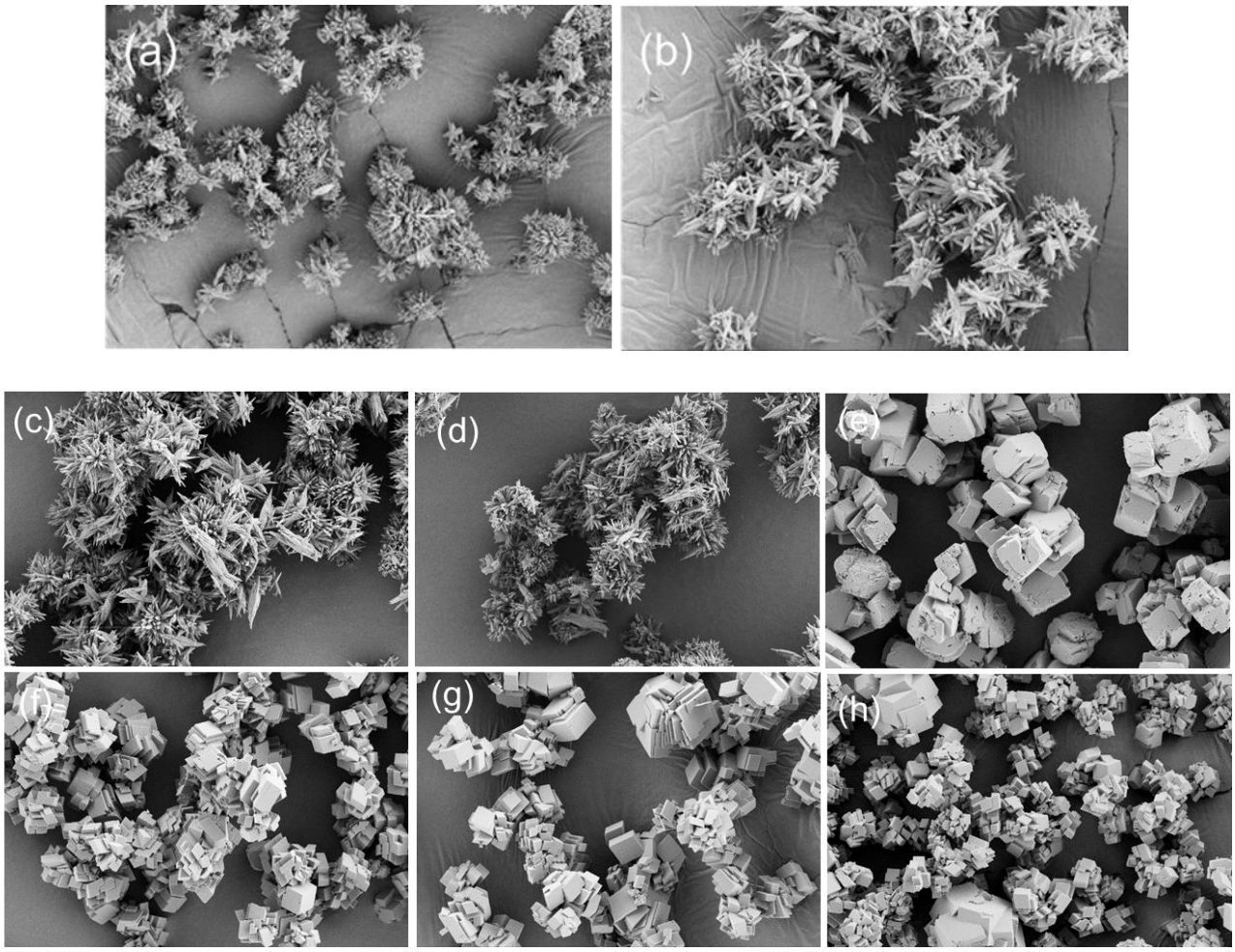


Figure III-10 : Images MEB des cristaux de $CaCO_3$ obtenus en présence du nitrate de zinc à différentes concentrations pour une eau synthétique de 25°F ((a) et (b) correspond à 0,5 et 1 $mg.L^{-1}$) et 50°F (de (c) à (h) correspond à 1, 2, 3, 4, 5 et 6 $mg.L^{-1}$) (T = 30 °C, Ω = 850 $tr.min^{-1}$).

III.1.2.3. Mélange d'ions cuivre et zinc

Le mélange des deux cations à une concentration de 0,1 $mg.L^{-1}$ conduit seulement à la formation d'aiguilles d'aragonite (figure III-11a). En revanche, le même mélange à une concentration dix fois plus importante entraîne, comme le montre la micrographie de la figure III-11b, la formation des cristaux de calcite aisément reconnaissables par leur structure en rhomboèdres enchevêtrés avec des arêtes vives **[16,17,18]**. Selon Wen-Jun **[12]**, le

mélange des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} n'a aucun effet sur l'efficacité d'inhibition mais pourrait affecter la germination du carbonate de calcium et changer la morphologie du cristal. Ghizellaoui et al. **[19]** a précisé que la forme cristalline des eaux de la région de l'Hamma (60°F) à une température de 25 °C est la calcite, alors que l'addition des ions métalliques Zn^{2+} et Cu^{2+} conduit à une cristallisation différente (présence de deux variétés calcite et aragonite) et que la distribution du cuivre et du zinc n'est pas homogène sur le carbonate de calcium.

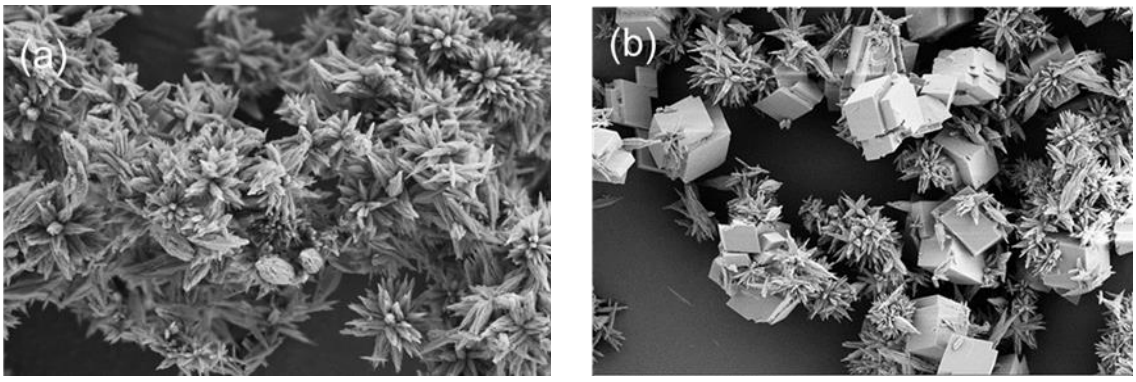


Figure III-11 : Images MEB des précipités obtenus à partir d'une eau synthétique en présence d'un mélange de chlorure de zinc et de cuivre (a) 25°F ($[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 0,1$ $mg.L^{-1}$) et (b) 50°F ($[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1$ $mg.L^{-1}$) (T = 30 °C, Ω = 850 $tr.min^{-1}$).

L'ensemble des observations par MEB des précipités de $CaCO_3$ obtenus à partir de la solution témoin et de l'eau dopée avec les ions métalliques Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} à différentes concentrations ont montré que les dépôts sont principalement formés par trois variétés cristallographiques. La présence de ces trois morphologies indique que les cations étudiés jouent un rôle primordial dans la composition de ces cristaux. En présence de la solution carboniquement pure, les dépôts de $CaCO_3$ formés sont constitués par des cristaux de vatérite. L'addition de chlorure de cuivre et sulfate de cuivre favorise la formation de l'aragonite. Par ailleurs, la transformation de la vatérite en calcite est nettement visible en présence de chlorure de zinc et de nitrate de zinc. Toutes ces observations sont confirmées par l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) détaillée ci-dessous.

III.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Après chaque essai de PCR, le précipité de $CaCO_3$ est récupéré par filtration de la solution. Les échantillons sous forme de poudre sont alors déposés sur un support en acier démagnétisé pour la mesure de DRX. Ces mesures, réalisées à température ambiante,

permettent de qualifier et de quantifier les différentes formes cristallines du carbonate de calcium.

Chaque pic de diffraction présente les différentes formes cristallines du carbonate de calcium ainsi que la surface du support en acier porteur de la poudre à analyser (figure III-12). La lettre (C) correspond à la calcite, (V) à la vatérite, (A) à l'aragonite et (R) à la référence.

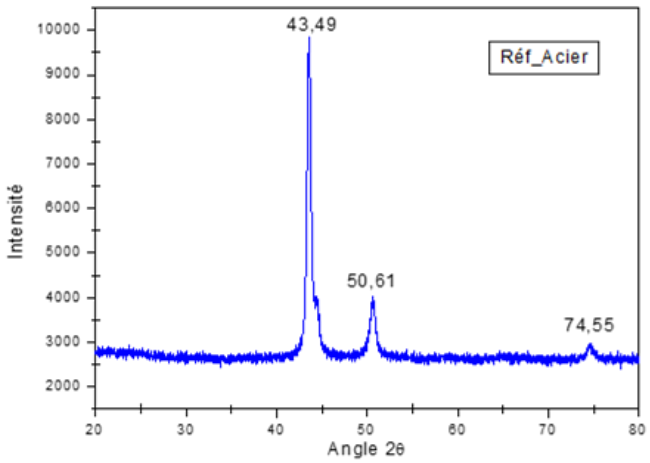


Figure III-12 : Diagramme DRX de référence du support en acier.

En absence d'inhibiteur (figure III-13), l'analyse par DRX des précipités solides de $CaCO_3$ montre que le dépôt de $CaCO_3$ obtenu est constitué essentiellement de vatérite. Une faible quantité de calcite (3%) est apparue pour des solutions carboniquement pures à forte salinité (50°F).

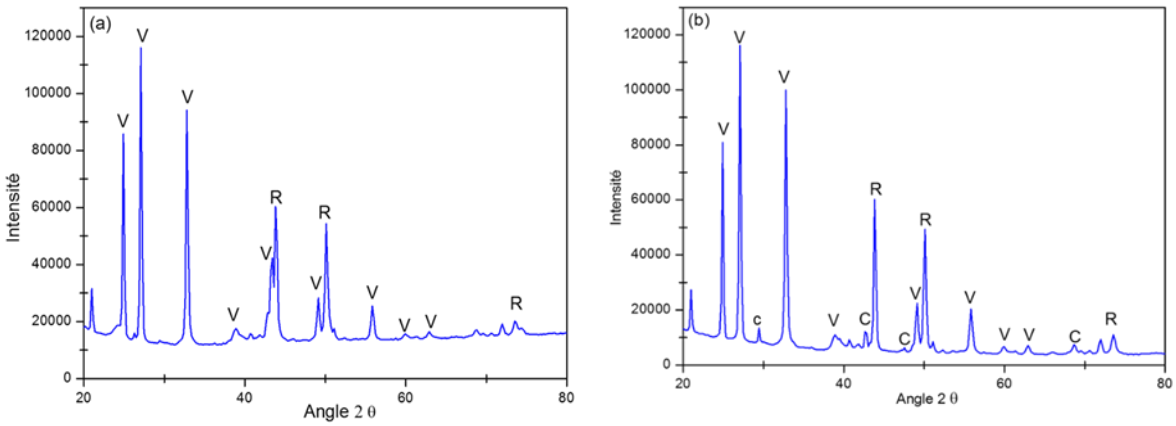


Figure III-13 : Spectres DRX de surfaces en absence d'inhibiteur : (a) 25 °F, (b) 50 °F.

Les différents spectres DRX des précipités de $CaCO_3$ obtenus en présence des cations métalliques sont placés dans l'annexe. L'analyse de ces diagrammes est basée sur la détermination des différents pourcentages des formes cristallographiques obtenues.

III.1.3.1. En présence de cuivre ou de zinc

Les tableaux III-6 et III-7 contiennent les pourcentages des variétés cristallographiques en fonction des concentrations des deux cations inhibiteurs étudiés. Les valeurs mentionnées dans ce tableau montrent que le pourcentage de chaque forme cristalline est sensiblement indépendant du sel utilisé. En effet, l'ajout des ions cuivre favorise l'apparition d'aragonite en faible quantité (Tableau III-6). La variété cristallographique dominante est la vatérite. L'augmentation de la concentration d'inhibiteur n'a aucun effet sur la formation de l'aragonite. Quelle que soit la concentration ajoutée, la quantité de vatérite transformée est quasi-identique. Le contre-ion n'intercède pas aussi dans la formation des cristaux de carbonate de calcium puisque pour une même concentration de cuivre, les pourcentages des variétés cristallines sont quasiment identiques.

Tableau III-6 : Pourcentage des différentes formes cristallines en présence d'ion cuivre

		Vatérite (%)		Aragonite (%)	
TH (°F)	$[Cu^{2+}]$ ($mg.L^{-1}$)	**$CuCl_2, 2 H_2O$**	$CuSO_4$	**$CuCl_2, 2 H_2O$**	$CuSO_4$
25	0,2	**81,9**	-	**18,1**	-
	0,5	**-**	80,5	**-**	19,5
	1	**80,7**	79,8	**19,3**	20,2
	1,5	**76**	-	**24**	-
	2	**-**	79,4	**-**	20,6
50	1	**81**	82,1	**19**	17,9
	2	**75,8**	77,3	**24,2**	22,7
	3	**79,6**	76,4	**20,4**	23,6
	4	**80**	79,7	**20**	20,3
	5	**-**	81,6	**-**	18,4

Tableau III-7 : Pourcentage des différentes formes cristallines en présence d'ion zinc.

		Vatérite (%)		Aragonite (%)		Calcite (%)	
TH (°F)	$[Zn^{2+}]$ ($mg.L^{-1}$)	**$ZnCl_2$**	$Zn(NO_3)_2$, 4 H_2O	**$ZnCl_2$**	$Zn(NO_3)_2$, $4H_2O$	**$ZnCl_2$**	$Zn(NO_3)_2$, $4H_2O$
25	0,2	**76,6**	-	**23,4**	-	**-**	-
	0,5	**79,7**	82,4	**20,3**	17,6	**-**	-
	1	**-**	80,8	**-**	19,2	**-**	-
50	1	**72,7**	78	**17,7**	22	**9,6**	-
	2	**-**	-	**40,9**	74,9	**59,1**	1,2
	3	**-**	-	**-**	-	**100**	100
	4	**-**	-	**-**	-	**-**	100
	5	**-**	-	**-**	-	**-**	100
	6	**-**	-	**-**	-	**-**	100

Dans le cas du zinc, les valeurs des pourcentages sont indiquées dans le tableau III-7. La forme calcite est observée en présence des ions Zn^{2+} dans l'eau caractérisée par la dureté la plus élevée. La proportion de calcite augmente avec l'augmentation de la concentration de zinc, alors que les proportions de vatérite et d'aragonite diminuent. Ceci est en accord avec les observations par microscopie électronique à balayage qui ont montré que la présence des cations Zn^{2+} dans des eaux de dureté de 25°F favorise la formation des aiguilles d'aragonite (Figure III-9).

III.1.3.2. En présence du mélange de cations

En ajoutant la même concentration (0,1 $mg.L^{-1}$) d'ions cuivre et de zinc dans une même solution à 25°F, l'analyse par DRX des précipités solides montre que le dépôt de $CaCO_3$ obtenu est essentiellement constitué des deux variétés cristallographiques vatérite et aragonite (Figure III-14). La présence limitée de l'aragonite est confirmée par les faibles pourcentages obtenus. Pour une dureté de 50°F, le pourcentage de la calcite est plus élevé que ceux de la vatérite et de l'aragonite.

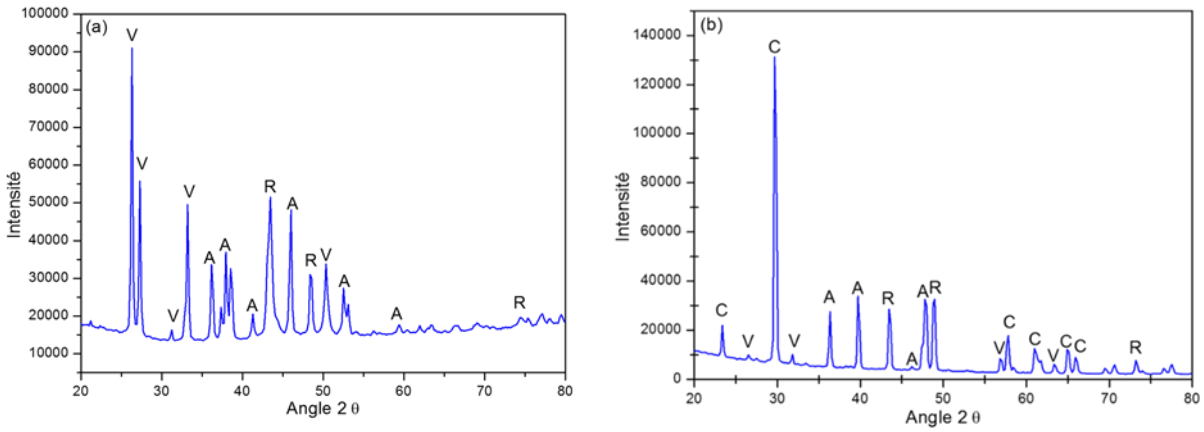


Figure III-14 : Diagramme DRX des solutions calco-carboniques pures en présence d'un mélange (a) 0,1 $mg.L^{-1}$ à 25°F et (b) 1 $mg.L^{-1}$ à 50°F de ZnCl2 et CuCl2, 2H2O.

III.1.4. Conclusion

La première partie de ce travail a mis l'accent sur l'influence des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} sur la cinétique d'entartrage et sur la morphologie des dépôts de carbonate de calcium formés par voie chimique. Les mesures ont été menées dans deux types de solutions de faibles et de fortes duretés en faisant appel à la méthode de précipitation contrôlée rapide, à la microscopie électronique à balayage et à la diffraction aux rayons X. Les mesures des vitesses de précipitation et de l'efficacité inhibitrice de ces cations montrent que les ions Cu^{2+} retardent les étapes de germination et de croissance cristalline, alors que les ions Zn^{2+}

agissent préférentiellement sur l'étape de germination. Dans la solution témoin, le dépôt est formé par des cristaux de vatérite. La présence des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} favorise la formation des aiguilles d'aragonite à faible proportion. Cette transformation cristallographique est beaucoup plus prononcée en présence des ions Cu^{2+}. La calcite est apparue en présence de zinc pour des eaux à plus forte dureté. L'analyse par DRX a permis de confirmer la présence de l'aragonite et de la calcite après ajout des cations métalliques. Par ailleurs, les résultats obtenus par DRX confirment que la quantité d'inhibiteur adsorbée pendant la formation de $CaCO_3$ intervient dans la formation de la forme cristalline. Enfin, ces résultats montrent que les pourcentages des variétés cristallographiques sont indépendants de la concentration du cation et de la nature du sel utilisé.

Deuxième partie

Microbalance à quartz pré-entartrée (SQCM)

La microbalance à cristal de quartz (QCM) est un instrument de haute précision permettant de mesurer la variation de masse sur la surface d'or active, déposée sur un cristal de quartz. Le principe de mesure est basé sur la modification de la fréquence d'oscillation d'un cristal piézoélectrique, provoquée par une surcharge en masse **[20, 21]**. En effet, lorsqu'une fine couche de matière est déposée à la surface d'un cristal de quartz, sa fréquence de résonance varie de façon inversement proportionnelle à la masse de la couche déposée. Cette technique est appliquée au cours de la deuxième partie de ce chapitre qui résume l'étude de l'entartrage sur une surface pré-entartrée (SQCM). Des essais ont été réalisés pour examiner l'effet antitartre des cations métalliques (Zn^{2+} et Cu^{2+}) sur la surface active de l'électrode de quartz.

III.2. Étude de la précipitation de $CaCO_3$ par la méthode de Microbalance à quartz pré-entartrée

III.2.1. Etude de l'entartrage sur une surface nue et sur une surface pré-entartrée

Des expériences on été realisées sur une surface d'or nue et sur une surface pré-entartrée pour mettre en évidence, dans les conditions réelles, le pouvoir entartant d'une eau donnée **[22, 23]**. La présence de la couche de carbonate de calcium sur la surface d'or, déposée par voie éléctrochimique, est un indicateur représentatif de l'évolution de pouvoir entartrant des eaux en fonction de temps (figure III-15). Cette technique est proche des condtions d'entartrage naturelles ou dans les circuits d'eaux dans l'industrie **[22,23]**.

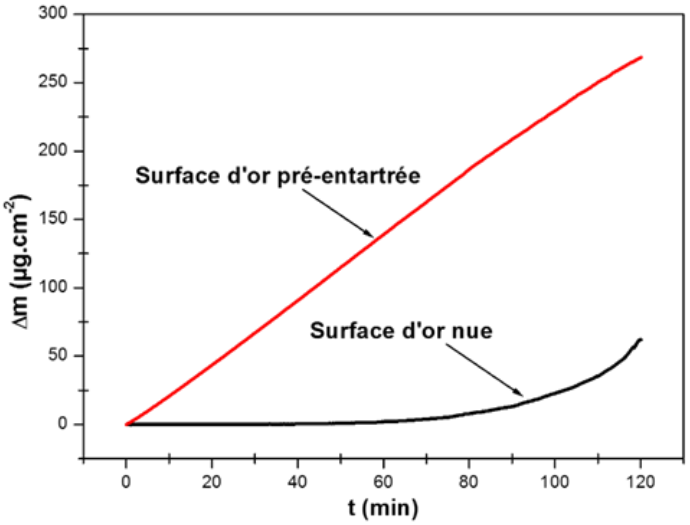


Figure III-15 : Evolution de la masse du carbonate de calcium mesurée sur une surface d'or nue et une surface d'or pré-entartrée.

Les deux courbes chronoéléctrogravimétriques de la figure III-15, illustrent l'évolution de la masse du carbonate de calcium déposée sur les deux QCM, sur une surface nue et sur une surface pré-entartrée, en fonction du temps. Conformement aux resultats obtenus par Cheap-Charpentier et al. **[23]** avec l'électrode d'or nue, il n'y a quasiment pas de variation de la masse de carbonate de calcium déposé sur QCM, aucune adsorption de germes de $CaCO_3$ n'est observée par rapport à la surface pré-entartrée, la variation de masse atteint 62 $\mu g.cm^{-2}$ dans une période de 2h. Cependant une faible variation de masse est observée à partir de 80 min sur l'électrode d'or nue. La masse de tartre déposée n'augmente que très lentement. Par contre, avec une surface pré-entartrée et dans les mêmes conditions, une variation importante de la masse du carbonate de calcium déposée peut être détectée au cours de 2h de manipulation (la variation de masse atteint 268 $\mu g.cm^{-2}$). En effet, la surface pré-entartrée a servi de sites d'adsorption pour les germes de carbonate de calcium formés dans l'eau d'étude par PCR **[23,24,25]**.

III.2.2. Etude de l'entartrage sur la QCM pré-entartrée en présence des cations métalliques

La méthode SQCM pré-entartrée a permis de suivre la cinétique de précipitation du carbonate de calcium. L'effet inhibiteur de cuivre et de zinc sur la formation de carbonate de calcium a été également examiné par la méthode SQCM.

III.2.2.1. Effet antitartre des ions Cu^{2+}

La figure III-16 reflète la variation de masse de $CaCO_3$ déposée sur la surface pré-entartrée en présence d'ions cuivre sous forme de chlorure de cuivre ($CuCl_2$, 2 H_2O) et de sulfate de cuivre ($CuSO_4$). Plus la concentration de Cu^{2+} augmente, plus la masse de $CaCO_3$ déposée sur la surface pré-entartrée diminue.

L'addition de sulfate de cuivre, à différents concentrations, dans la solution d'étude montre que la variation de masse est très proche pour des concentrations de 1 et 2 $mg.L^{-1}$ ainsi que pour des concentrations 3 et 4 $mg.L^{-1}$. Aucun germes de $CaCO_3$ ne s'adsorbe au bout de 2h sur la surface pré-entartrée quand la solution contient 5 $mg.L^{-1}$ et 6 $mg.L^{-1}$ de $CuCl_2$ et $CuSO_4$, respectivement. L'exploitation de ces courbes permet de déterminer l'efficacité inhibitrice des cations métalliques mesurée par la méthode de QCM pré-entartrée. Les calculs de l'efficacité inhibitrice de chlorure de cuivre et sulfate de cuivre sont

regroupés dans le tableau III-8. L'efficacité est déterminée par l'équation $V_R^{max} = (\frac{dm}{dt})_{max}$) **[22,26]**.

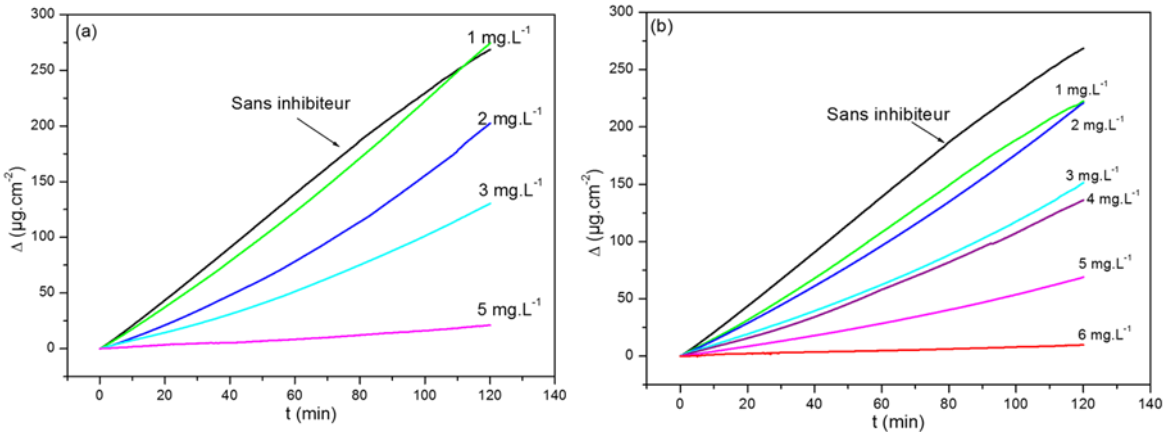


Figure III-16 : Variation de masse en fonction de temps sur une surface pré-entartrée par QCM en présence de différentes concentrations (a) du chlorure de cuivre et (b) du sulfate de cuivre (400 ml d'une eau synthétique (50°F), Température 30 °C, durée des essais 2h).

L'ajout de 5 mg.L^{-1} du sel du chlorure de cuivre est suffisant pour avoir une efficacité de 93,1%. Pour une même concentration de sulfate de cuivre, l'efficacité inhibitrice est moins importante (77,2%). Dans ce cas, le contre ion semble avoir un effet non négligeable dans le processus d'inhibition de la précipitation du carbonate de calcium sur la surface pré-entartré de l'électrode de quartz.

Tableau III-8 : Efficacité antitartre de chlorure de cuivre et du sulfate de cuivre par la technique de SQCM pré-entartrée.

	Efficacité (%)	
[Cu^{2+}] (mg.L^{-1})	**$CuCl_2$, 2 H_2O**	**$CuSO_4$**
1	5,1	19,2
2	34,8	24,8
3	57,5	50
4	-	54,3
5	93,1	77,2
6	-	96,5

III.2.2.2. Effet antitartre des ions zinc

L'addition de quantité croissante de zinc défavorise la formation de germes de carbonate de calcium ce qui explique la diminution de la masse déposée sur la surface pré-entartrée (Figure III-17). Ces résultants montrent que les ions Zn^{2+} jouent un rôle important

sur la cinétique de déposition de $CaCO_3$. Ils agissent comme des retardateurs du phénomène d'entartrage.

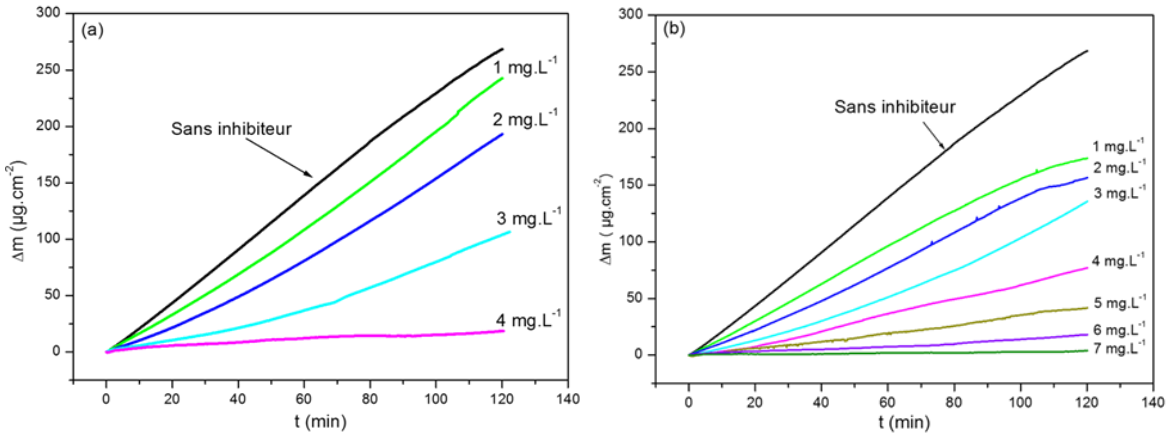


Figure III-17 : Variation de masse en fonction de temps sur une surface pré-entartrée par QCM en présence de différentes concentrations (a) du chlorure de zinc et (b) du nitrate de zinc (400 ml d'une eau synthétique (50°F), Température 30°C, durée des essais 2h).

Le tableau III-9 montre que les valeurs d'efficacité inhibitrice augmentent avec les concentrations de zinc ajoutées. L'efficacité d'inhibition de chlorure de zinc atteint un pourcentage de 67,5 % pour une teneur en ions Zn^{2+} de l'ordre de 3 mg. L^{-1}. Cette efficacité augmente à 93% lorsque la concentration de zinc devient égale à 4 mg.L^{-1}. Pour les mêmes concentrations, l'efficacité inhibitrice du nitrate de zinc atteint 56,9 et 73,3%, respectivement.

Tableau III-9 : Efficacité antitartre du nitrate de zinc et du nitrate de zinc par la technique de SQCM pré-entartrée.

	Efficacité (%)	
$[Zn^{2+}]$ (mg.L^{-1})	**$ZnCl_2$**	**$Zn(NO_3)_2$, 4 H_2O**
1	16,9	32,4
2	35,1	41,8
3	67,5	56,9
4	93	73,3
5	-	84,3
6	-	94
7	-	98,7

L'ensemble de ces résultats montre que les ions zinc sont efficaces pour retarder ou empêcher le processus de nucléation/croissance, en fonction de leur concentration, ce qui entraîne une diminution de la quantité de germes de $CaCO_3$ adsorbée sur la surface pré-

entartrée. De plus le chlorure de zinc est plus efficace que nitrate de zinc pour inhiber la formation de carbonate de calcium.

III.2.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Après chaque essai de SQCM, le précipité formé par PCR est récupéré par filtration de la solution. Les observations par MEB des précipités obtenus à partir de la solution témoin (figure III-18) et de l'eau dopée avec les ions métalliques Cu^{2+} et Zn^{2+} à différents concentrations (figures III.19, III-20 et III-21), ont montré que les précipités de $CaCO_3$ sont principalement formés de trois variétés cristallographiques.

La présence de ces trois morphologies confirme, comme nous l'avons suggéré avec les mesures en solution, que ces cations sont impliqués dans la formation de ces cristaux. La quantité des cristaux présents dans la solution est très faible puisque la majorité des cristaux a été déposée sur la surface de quartz.

La technique de QCM est utilisée pour mesurer la quantité des germes déposés sur une surface d'or nu ou sur une surface pré-entartrée **[27]**. Pour une solution témoin à un pH de 7,9 et en absence d'inhibiteur, l'analyse MEB des germes formés en solution montre que le carbonate de calcium est précipité sous trois formes cristalline aragonite, calcite et vatérite (Figure III-18a). Par contre, sur une surface pré-entartrée, les formes cristallines apparues sont l'aragonite et la calcite (Figure III-18b).

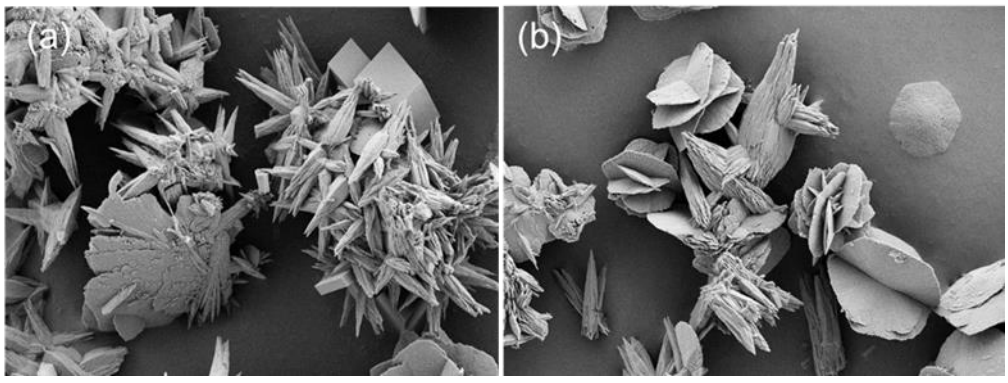


Figure III-18 : Image MEB des précipités obtenus après la filtration de la solution témoin : QCM en utilisant (a) une surface nue et (b) une surface pré-entartrée.

III.2.3.1. En présence de cuivre

La figure III-19 montre que la variété cristalline observée en présence d'ions Cu^{2+} est la vatérite. La formation des germes en solution diminue quand la quantité d'inhibiteur ajouté augmente. On observe un effet significatif des ions cuivre sur la formation de

carbonate de calcium. En revanche, les ions Cu^{2+} affectent la germination du carbonate de calcium et entrainent un changement de la morphologie du cristal.

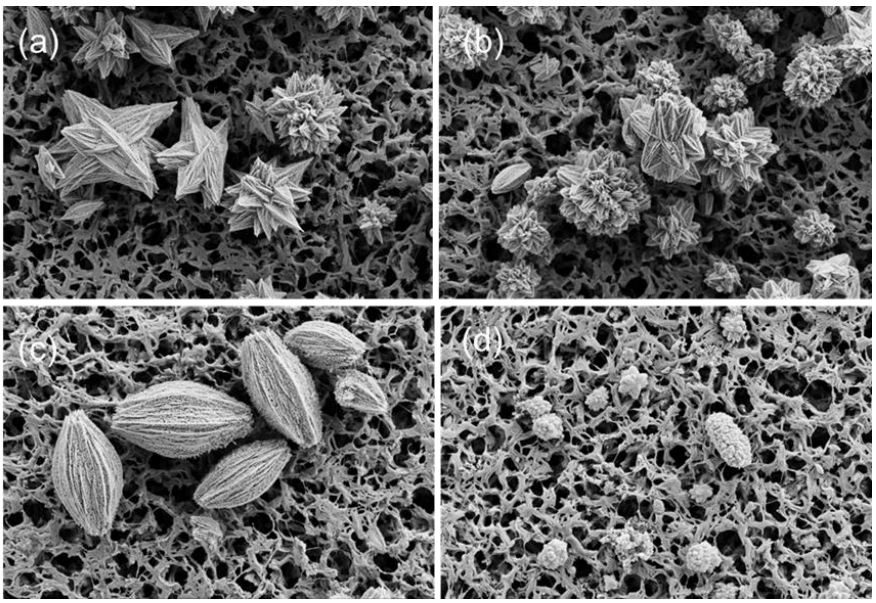


Figure III-19 : Images MEB des cristaux de CaCO3 obtenus en présence du chlorure de cuivre (II) à différents concentrations pour une eau synthétique de 50°F : (a) 1 $mg.L^{-1}$, (b) 2 $mg.L^{-1}$, (c) 3 $mg.L^{-1}$ et (d) 5 $mg.L^{-1}$.

L'analyse MEB des précipités de $CaCO_3$ en présence de nitrate de cuivre (Figure III-20) montre que la forme dominante est toujours l'aragonite.

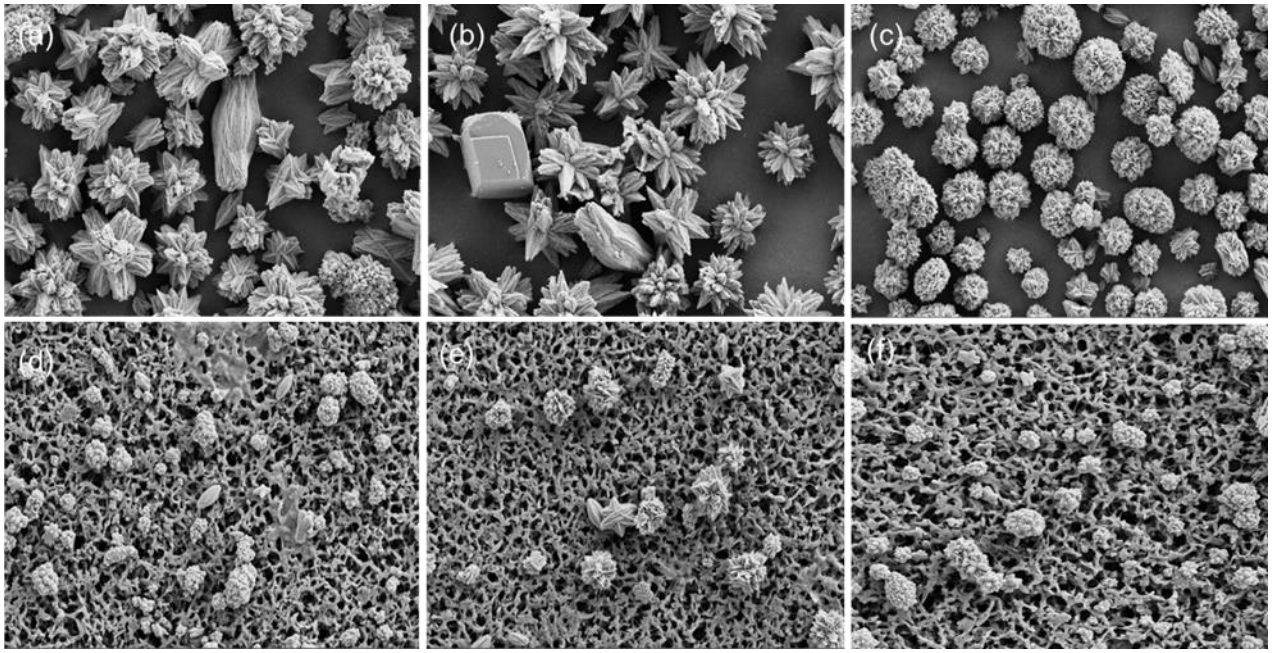


Figure III-20 : Images MEB des cristaux de $CaCO_3$ obtenus en présence du sulfate de cuivre à différents concentrations pour une eau synthétique de 50°F : (a) 1 $mg.L^{-1}$, (b) 2 $mg.L^{-1}$, (c) 3 $mg.L^{-1}$, (c) 4 $mg.L^{-1}$, (e) 5 $mg.L^{-1}$ et (f) 6 $mg.L^{-1}$.

La calcite est observée lorsque une concentration de 2 mg.L^{-1} de Cu^{2+} est ajouté à la solution d'étude. La quantité des germes formés en solution est très faible avec l'ajout de l'inhibiteur. Les ions cuivre sont adsorbés sur la surface des cristaux, affectant l'étape de germination du carbonate de calcium et modifiant la morphologie des cristaux. L'effet inhibiteur du chlorure de cuivre est plus important que celui du nitrate cuivre.

III.2.3.2. En présence de zinc

La figure III-21 présente les variétés cristallines formées lors des mesures effectuées sur QCM pré-entartrée. L'ajout de Zn^{2+} affecte la morphologie des cristaux formés.

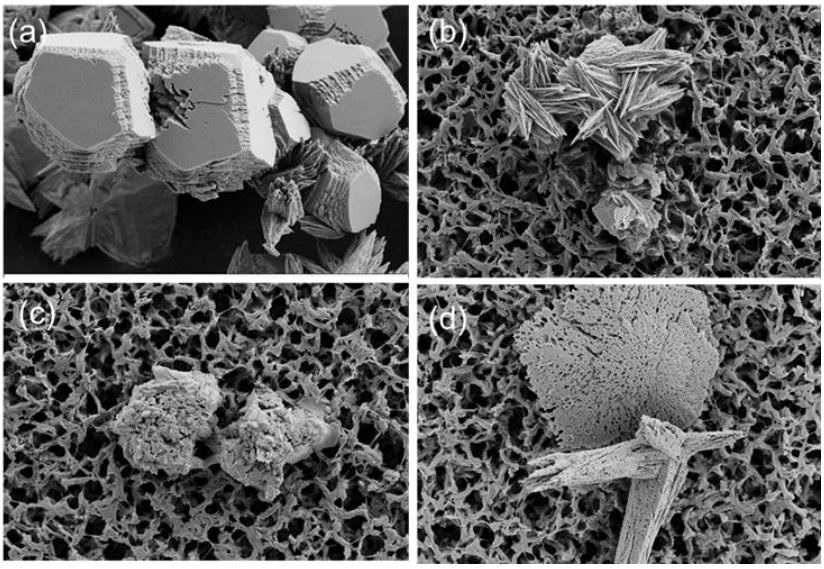


Figure III-21 : Images MEB des cristaux de $CaCO_3$ obtenus en présence de chlorure de zinc à différentes concentrations pour une eau synthétique de 50°F : (a) 1 mg.L^{-1}, (b) 2 mg.L^{-1}, (c) 3 mg.L^{-1} et (d) 4 mg.L^{-1}.

Les ions zinc sont adsorbés sur la surface des cristaux de $CaCO_3$, pour bloquer les sites de croissance, ce qui entraine une inhibition de la croissance des cristaux. Les formes cristallines observées sont la calcite (morphologie rhomboédrique) et l'aragonite. A partir de 3 mg.L^{-1} de chlorure de zinc, la forme cristalline des précipitée est non identifiable, ce qui signifie que la répartition de Zn^{2+} n'est pas homogène sur la surface du carbonate de calcium. De même, on constate une différence significative de la forme cristalline et de la taille des cristaux entre les précipités de $CaCO_3$ formés en présence de nitrate de zinc (Figure III-22), ce qui exprime que la germination est retardée en fonction de la concentration ajoutée.

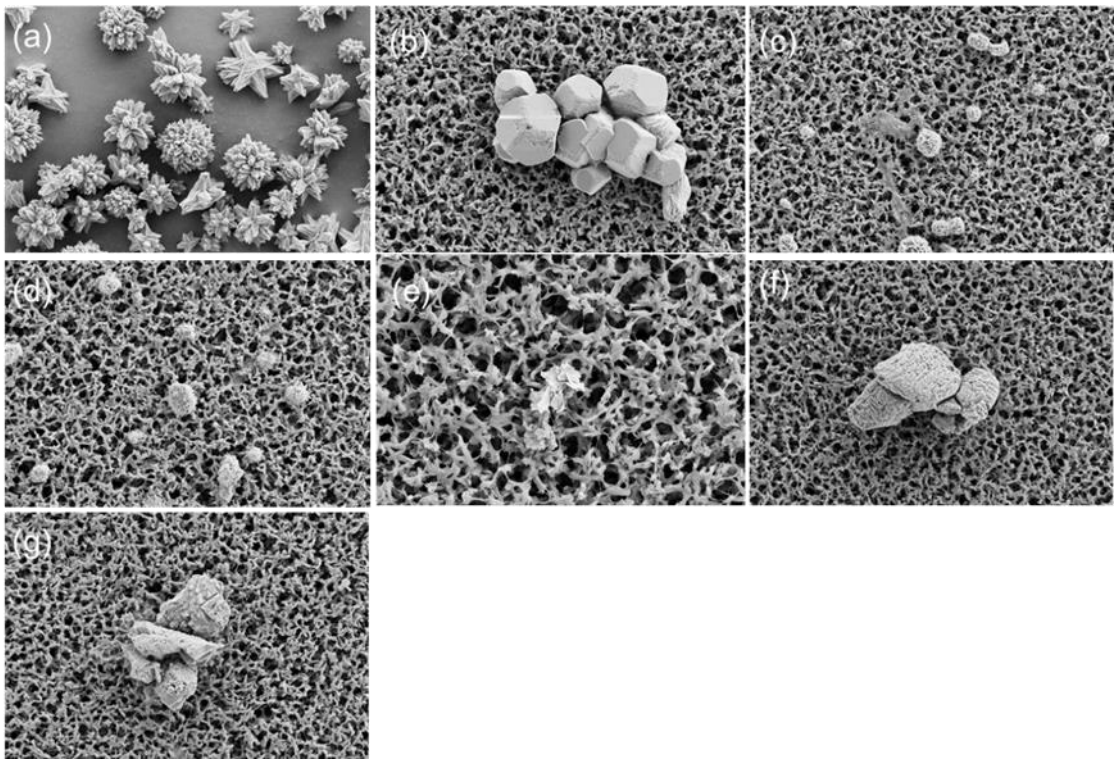


Figure III-22 : Images MEB des cristaux précipités obtenus en présence de nitrate de zinc à différents concentrations pour une eau synthétique de 50°F : (a) 1 mg.L^{-1}, (b) 2 mg.L^{-1}, (c) 3 mg.L^{-1}, (c) 4 mg.L^{-1}, (e) 5 mg.L^{-1}, (f) 6 mg.L^{-1} et (g) 6 mg.L^{-1}.

III.2.4. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Des mesures de diffraction des rayons X (DRX) sur les échantillons de tartre ont aussi été effectuées. Ces mesures permettent d'identifier et de quantifier les différentes formes cristallines de tartre formé sur la surface de l'électrode de la microbalance à cristal de quartz et en solution après filtration. La figure III-23 présente le spectre DRX de la couche de $CaCO_3$ déposée sur la surface d'or de l'électrode d'une microbalance à cristal de quartz par voie électrochimique. La couche de carbonate de calcium déposée à la surface d'électrode (QCM pré-entartrée) est constituée uniquement de calcite, qui correspond à la variété la plus stable du carbonate de calcium **[28]**.Des expériences ont été réalisées avec des solutions carboniquement pures en absence et en présence des inhibiteurs. Du CO_2 gazeux a été mis à barboter dans les solutions, de façon à obtenir la même valeur de pH initiale pour chaque solution. La figure III-24 présente les spectres DRX obtenus pour une surface nue et une surface entartrée par voie électrochimique avec une solution du carbonate de calcium. Les analyses sont réalisées sur la surface de l'électrode et sur les précipités récupérés à la fin de la manipulation.

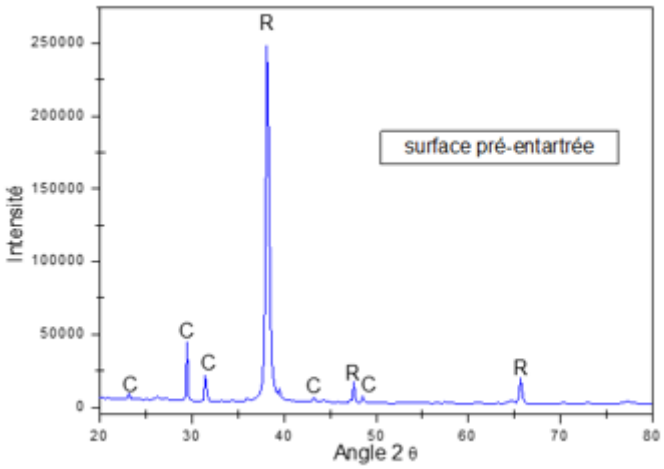


Figure III-23 : Caractérisation par Diffraction de Rayons X (DRX) de la couche de $CaCO_3$ déposée sur la surface d'or. C : Calcite ; R : Surface d'or de l'électrode de la microbalance à quartz

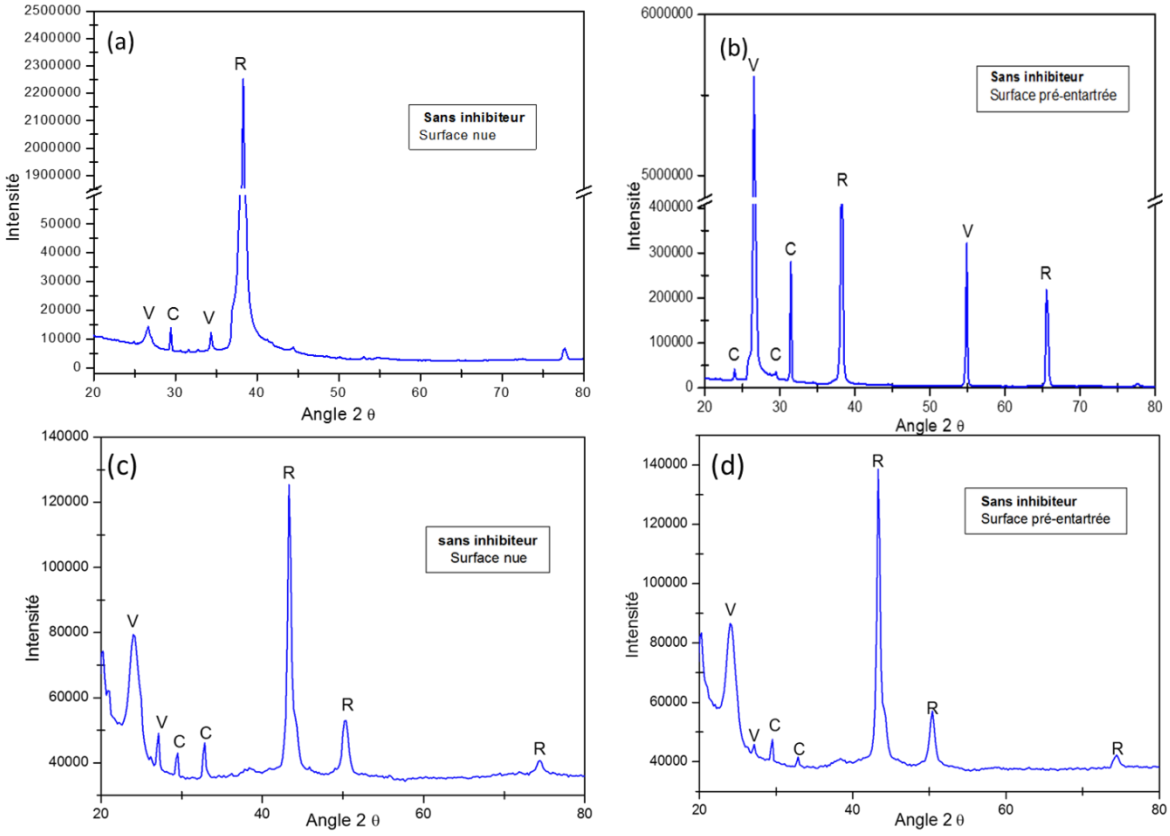


Figure III-24 : Spectres DRX de solution d'étude obtenus (a) sur une surface nue (b) et une surface entartrée (c et d) pour des précipités récupérés par filtration de solution.

En absence d'inhibiteur, l'analyse DRX des précipités solides déposés sur la surface pré-entartrée et/ou récupérée par filtration de la solution montre que le dépôt de $CaCO_3$ obtenu est constitué par deux variétés cristallines : la vatérite et la calcite. On constate que

la surface pré-entartrée, qui présente que de calcite, est recouverte presque totalement par une couche de carbonate de calcium de morphologie vatérite.

Les pourcentages de deux variétés obtenues sont présentés dans le tableau III-10. La quantité de vatérite détectée sur la surface d'électrode pré-entartrée ou sur le filtre est dominante. Sur une surface pré-entartrée, le pourcentage de vatérite atteint 99,92%.

Tableau III-10 : Pourcentage des différentes formes cristallines pour une surface nue et une surface pré-entartrée.

		Surface du quartz	**Poudre récupérée**
Surface nue	Vatérite (%)	88,8	65
	Calcite (%)	11,2	35
Surface pré-entartrée	Vatérite (%)	99,92	93,3
	Calcite (%)	0,08	6,7

Les tableaux III-11 à III-14 indiquent les pourcentages des variétés cristallographiques en présence d'inhibiteur ($CuCl_2.2\ H_2O$, $CuSO_4$, $ZnCl_2$ et $Zn\ (NO_3)_2.2\ H_2O$).

III.2.4.1. En présence de cuivre

L'addition de chlorure de cuivre en solution favorise essentiellement la forme vatérite (Tableau III-11), ce qui est conforme avec les observations par microscopie électronique à balayage.

Tableau III-11 : Pourcentage des différentes formes cristallines en présence du chlorure de cuivre.

		Concentrations $CuCl_2$, 2 H_2O ($mg.L^{-1}$)			
		1	2	3	5
Surface du quartz	Vatérite (%)	90,2	68,4	99,93	62,69
	Calcite (%)	9,8	31,3	0,07	37,31
	Aragonite (%)	-	-	-	-
Poudre récupérée	Vatérite (%)	68,37	73,83	100	100
	Calcite (%)	7,03	26,17	-	-
	Aragonite (%)	24,6	-	-	-

La présence de cuivre en solution n'affecte pas la forme des cristaux déposés sur la surface pré-entartrée. L'adsorption des germes portant des ions Cu^{2+} sur la surface pré-entartrée intervenant dans la morphologie des cristaux.

La présence de l'aragonite en solution est confirmée en présence de faible quantité du chlorure de cuivre (1 $mg.L^{-1}$) avec un pourcentage de 24,6%.

De même la vatérite est la morphologie observée sur la surface de quartz pré-entartrée en présence du sulfate de cuivre. Lors de l'ajout des ions Cu^{2+}, des faibles quantités d'aragonite sont détectés en solution.

Tableau III-12 : Pourcentage des différentes formes cristallines en présence du sulfate de cuivre.

		Concentrations de $CuSO_4$ ($mg.L^{-1}$)					
		1	2	3	4	5	6
Surface du quartz	Vatérite (%)	55,58	100	100	99,88	99,93	99,9
	Calcite (%)	44,42	-	-	0,12	0,07	0,1
Poudre récupérée	Vatérite (%)	87,16	68,99	77,53	79,9	94,37	95,01
	Calcite (%)	12,84	5,08	4,11	-	-	-
	Aragonite (%)	-	25,93	18,36	20,1	5,63	4,99

III.2.4.2. En présence de zinc

L'analyse par DRX des précipités solides déposés sur la surface pré-entartrée ou récupérées par filtration à la fin de la manipulation, en présence de zinc montre que le dépôt de $CaCO_3$ est essentiellement constitué par la vatérite (Tableau III-13). C'est la forme cristalline dominante qui apparait au cours des tests de SQCM.

Tableau III-13 : Pourcentage des différentes formes cristallines en présence du chlorure de zinc.

		Concentrations de $ZnCl_2$ ($mg.L^{-1}$)			
		1	2	3	4
Surface du quartz	Vatérite (%)	74,81	82,68	98,43	92,86
	Calcite (%)	25,19	17,32	1,57	7,14
Poudre récupérée	Vatérite (%)	93,75	94,22	100	100
	Calcite (%)	6,25	5,78	-	-

Tableau III-14 : Pourcentage des différentes formes cristallines en présence du nitrate de zinc.

		Concentrations de $Zn(NO_3)_2$, 4 H_2O ($mg.L^{-1}$)						
		1	2	3	4	5	6	7
Surface du quartz	Vatérite (%)	97,7	82,8	99,76	96,59	40,9	88,1	99,9
	Calcite (%)	2.3	14,52	0,24	2,74	59,1	11,9	0,1
	Aragonite (%)	-	2,68	-	0,67	-	-	-
Poudre récupérée	Vatérite (%)	86,43	94,19	93,89	92,10	93,63	100	100
	Calcite (%)	13,57	5,81	6,11	7,90	6,37	-	-

Conclusion

La méthode SQCM est utilisée pour suivre la cinétique de dépôt des germes de carbonate de calcium sur la surface d'électrode pré-entartrée, formés par PCR en absence et en présence d'inhibiteur. Le processus de précipitation du carbonate de calcium sur une surface métallique est plus proche du phénomène réel d'entartage. L'étape de pré-entartrage du quartz permet d'éliminer l'influence de la nature de matériau. L'addition de zinc et de cuivre montre un retard dans l'étape de germination. Les résultats obtenus par SQCM montrent que les cations Zn^{2+} sont plus efficaces que les Cu^{2+} pour inhiber la formation des germes de carbonate de calcium. De plus le chlorure de zinc s'est révélé être la source de zinc(II) la plus efficace, par rapport au nitrate de zinc, pour inhiber la formation de carbonate de calcium.

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX) ont montré que ces ions pouvaient affecter la morphologie ainsi que la structure cristalline des cristaux de $CaCO_3$. Ces ions sont adsorbés sur la surface des cristaux de $CaCO_3$, pour bloquer les sites de croissance, ce qui entraine une inhibition de la croissance des cristaux. Les résultats obtenus par la méthode de FCP sont confirmés par l'utilisation de la méthode SQCM.

Références bibliographiques

[1] Karar A., Naamoune F., Kahoul A., Chemical and electrochemical study of the inhibition of calcium carbonate precipitation using citric acid and sodium citrate, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 16300–16309.

[2] Chao Y., Horner O., Perrot H., Vallée P., Turmine M., Alos-ramos O., Hui F., Lédion J., In situ probing calcium carbonate formation and growth by combining fast controlled precipitation method and small-angle X-ray scattering, Langmuir, 30 (2014) 3303–3309.

[3] Gauthier G., Chao Y., Horner O., Alos-Ramos O., Hui F., Lédion J., Perrot H., Application of the fast controlled precipitation method to assess the scale-forming ability of raw river waters, Desalination, 299 (2012) 89–95.

[4] Abouali E., Jean O., Lédion J., Influence de cuivre et du zinc sur le pouvoir entartrant de l'eau, Journal Européen d'Hydrologie, 27 (1996), 109–126.

[5] Liu D., Zhang B., Li F., Hui F., Lédion J., Effects of temperature and dissolved CO_2 on the scaling of water in the presence of copper and zinc, Ionics, 17 (2011) 751–757.

[6] Liu D., Ledion J., Li F., Effectiveness of copper and zinc ions in preventing scaling of drinking water, Environmental technology, 32 (2011) 609–616.

[7] Zeppenfeld K., Inhibition of $CaCO_3$ scaling by zinc (II) and copper (II): The counteracting effect of precipitated $ZnCO_3$ and $Cu(OH)_2$, DOI: 10.13140/RG.2.2.26272. 17928 (2017).

[8] Ghizellaoui S., Lédion J., Chibani A., Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrô1ée rapide et par un essai d'entartrage accé1éré, Desalination, 166 (2004) 315–327.

[9] Zeppenfeld K., Prevention of $CaCO_3$ scale formation by trace amounts of copper (II) in comparison to zinc (II), Desalination 252 (2010) 60–65.

[10] Hamdi1 R., Tlili1 M. M., Conductometric study of calcium carbonate prenucleation stage: underlining the role of $CaCO_3^o$ ion pairs, Cryst.Res.Technol, 51 (2016) 99–109.

[11] Semine Ras H., Ghizellaoui S., Influence of copper and zinc on the power furring of encrusting water, Energy Procedia, 18 (2012) 1511–1522.

[12] Wen-jun L., Hui F., Lédion J., Xing-wu W., The influence of metal ion on the scaling in the mineral water tests, Ionics 14 (2008) 449–454.

[13] Mac-Adam J., Parsons S.A., The Effect of Metal Ions on Calcium Carbonate Precipitation and Scale Formation, Centre for Water Science, Cranfield University,

Sustainability in Energy and Buildings, Proceedings of the International Conference in Sustainability in Energy and Buildings (2009) 137–146.

[14] Andritsos N., Karabelas A. J., Koutsoukos P. G., Morphology and structure of $CaCO_3$ scale layers formed under isothermal flow conditions, Langmuir, 13 (1997) 2873–2879.

[15] Chang R., Kim S., Lee S., Choi S., Kim M., Park Y., Calcium carbonate precipitation for CO_2 storage and utilization: A review of the carbonate crystallization and polymorphism, Front. Energy Res., (2017) 5–17.

[16] Ben Amor Y., Bousselmi L., Sutter E., Labb J. P., Triki1 E., Fiaud C., Apport de la microbalance à quartz dans l'étude de l'influence des ions sulfate, chlorure et magnésium sur la cinétique d'entartrage, Matériaux & Techniques, 92 (2004) 53–61.

[17] Ben Amor Y., Bousselmi L., Bernard M. C., Tribollet B., Nucleation-growth process of calcium carbonate electrodeposition in artificial water–Influence of the sulfate ions, Journal of Crystal Growth, 320 (2011) 69–77.

[18] Dridi A., Ben Amor Y., Study of the effect of deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior, J. Mater. Environ. Sci., 7 (2015) 1813–1818.

[19] Ghizellaoui S., Euvrard M., Ledion J., Chibani A., Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes, Desalination, 206 (2007) 185–197.

[20] Pauporté T., Lincot D., Microbalance à cristal de quartz, technique de l'ingénieur, Réf P2220 v1 (2006).

[21] Friedt J. M., Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux, MEC, Kapeldreef 75,3001 Leuven, Belgique (2003) 429–440.

[22] 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 (2014) 103–108.

[23] Cheap-Charpentier H., Horner O., Lédiona J., Study of the influence of the supersaturation coefficient on scaling rate using the pre-calcified surface of a quartz crystal microbalance, Water Res, 142 (2018)347–353.

[24] Gabrielli C., Keddam M., Khalil A., Maurin G., Perrot H., Rosset R., Zidoune M., Quartz crystal microbalance investigation of electrochemicalCalcium carbonate scaling, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 2386–2395.

[25] Gabrielli C., Maurin G., Perrot H., Poindessous G., Rosset., Investigation of electrochemical calcareous scaling potentiostatic current-and mass-time transients, Journal of Electroanalytical Chemistry, 538 (2002) 133–143.

[26] 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, J. Water Process Eng., 7 (2015) 11–20.

[27] Elfil H., Roques H., Role of quartz microbalance in the study of germination calcium carbonate germination, Entropy, 231 (2001) 29–37.

[28] Gabrielli C., Maurin G., Poindessous G., Rosset R., Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process, Journal of Crystal Growth 200 (1999) 236–250.

Chapitre IV
Revêtement sol-gel

Le chapitre IV met l'accent sur la partie afférente aux revêtements sol-gel. Ces derniers font actuellement l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine de protection des métaux contre la corrosion. Des nouveaux revêtements hybrides organiques et inorganiques ont été élaborés par voie sol–gel et appliqués en couche fine sur les surfaces métalliques.

Il s'agit ici, d'élaborer un revêtement de protection efficace de l'acier contre le phénomène d'entartrage par la technique sol–gel. Dans ce contexte, un procédé permettant d'obtenir, à partir du 3−trimethoxysilyl propyl méthacrylate (MEMO) et du bis–[2–(méthacryloyloxy) éthyle] phosphate (BMEP), un revêtement sol−gel hybride performant pour la protection contre l'entartrage a été développé. Nous avons exploité les résultats obtenus par la thèse de Thi Trang Phan en 2005 **[1]**. Notre étude présente une optimisation de plusieurs paramètres expérimentaux tels que le temps d'hydrolyse, la température et la durée de séchage, la dilution du sol dans l'éthanol, le rapport molaire entre les deux précurseurs, le mode de séchage et la nature du catalyseur acide. Les résultats obtenus ont permis d'optimiser les conditions d'obtention d'un revêtement antitartre relativement efficace.

L'originalité de ce travail réside dans l'amélioration du caractère antitartre de ce film par dopage aux cations zinc et cuivre connus pour leur effet inhibiteur de la précipitation du carbonate de calcium. Les métaux d'étude utilisés dans ce travail sont l'acier au carbone et l'acier inoxydable 316 L.

IV.1. Mécanisme de polymérisation d'un sol binaire MEMO/BMEP

Les revêtements sol–gel hybrides en présence de silice sont particulièrement étudiés et utilisés grâce à leur caractère hydrophobe et leur bonne adhérence aux substrats métalliques **[2, 3, 4]**. En revanche, les alkoxydes de silicium réagissent beaucoup plus lentement avec l'eau que les autres alkoxydes métalliques (titane, zirconium, étain ou aluminium,...) en raison de leur électronégativité supérieure et de leur acidité inférieure **[5,6]**.

Les revêtements sol-gel hybrides issus des précurseurs de type alcoxy-silane organique présentent divers avantages au niveau de la morphologie, de l'épaisseur et de la porosité en comparaison avec des revêtements sol–gel purement inorganiques **[1]**. Les revêtements hybrides sol-gel phosphosilicates sont préparés à partir de deux précurseurs 3–[(méthacryloyloxy) propyl] triméthoxysilane (MEMO) et de bis-[2–(méthacryloyloxy)

éthyle] phosphate (BMEP). Le fait d'intégrer des groupements acide phosphorique (ou acide phosphonique) dans un réseau de polymères permet de renforcer l'adhérence entre les revêtements sol–gel et le substrat métallique **[7, 8]**. Le sol hybride a été synthétisé en hydrolysant d'abord le MEMO dans un mélange d'éthanol/eau distillée. Cependant, la présence initiale d'éthanol, même en faible quantité, induit des réactions plus poussées d'hydrolyse–polycondensation. La présence de l'éthanol favorise l'hydrolyse au cours des premières étapes du processus et conduit à des solutions enrichies en espèces hydroxylées **[9, 10]**. La préparation de films sol–gel à partir de précurseurs d'alcoxysilane se déroule en solution aqueuse en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. Ces deux étapes sont détaillées ci-dessous.

IV.1.1. L'hydrolyse

Les réactions d'hydrolyse et de condensation se produisent entre les groupements de méthoxysilane dans les molécules du MEMO par voie sol–gel (Figure IV-1).

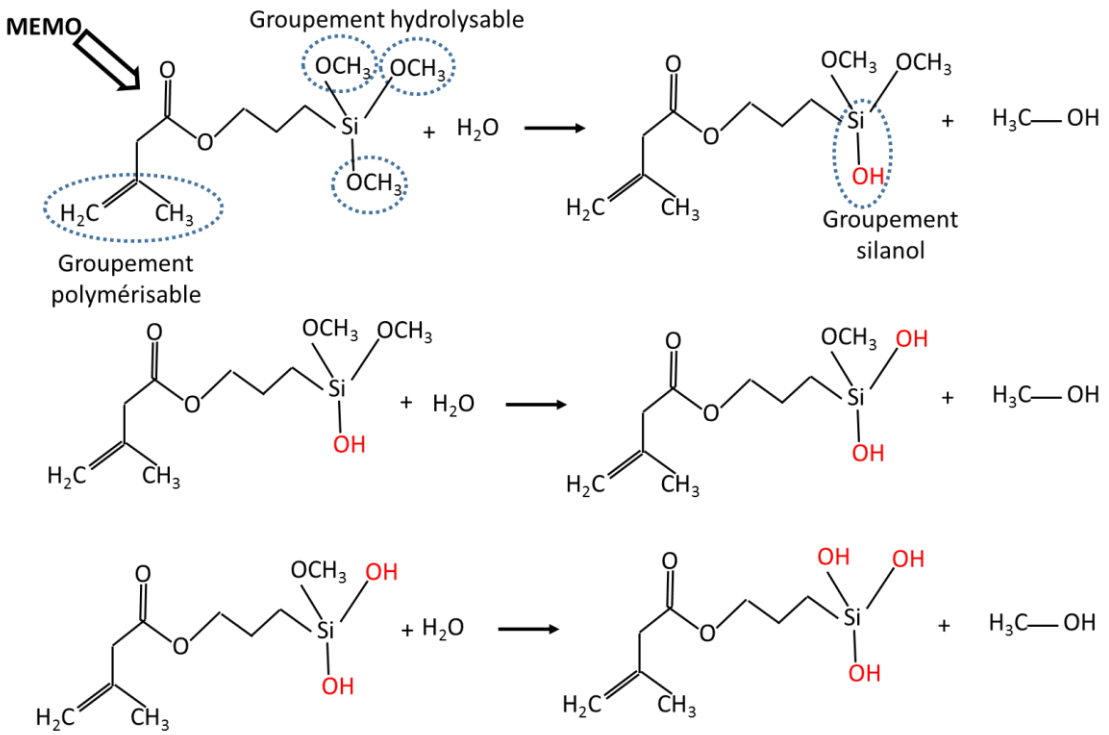


Figure IV-1 : Mécanismes d'hydrolyse du MEMO

Lors de l'hydrolyse, les groupes Si–OCH_3 réagissent avec les molécules d'eau et produisent des groupes silanols (Si–OH) et des molécules de méthanol (CH_3OH). Comme la réaction est lente, l'hydrolyse du MEMO a été réalisée sous catalyse acide (H_3PO_4) en

présence d'éthanol et avec un rapport molaire MEMO/éthanol/eau de 1/2/3. L'éthanol permet d'améliorer la solubilité du MEMO dans l'eau.

Afin d'améliorer les propriétés antitartres des revêtements hybrides, des inhibiteurs cationiques d'entartrage tels Cu^{2+} et Zn^{2+} sont incorporés dans le film sous forme de sels de sulfate de cuivre et le nitrate de zinc à différentes concentrations molaires dans la structure hybride pour étudier leur influence sur des propriétés antitartres des revêtement sol–gel et également pour déterminer la concentration optimale. Dans un premier temps, les solutions contenant différentes concentrations molaires sont préparées en diluant $CuSO_4$ ou Zn $(NO_3)_2$, 4 H_2O dans l'éthanol. Ces solutions sont ensuite utilisées lors de l'hydrolyse du MEMO de telle sorte que le rapport molaire MEMO/Ethanol soit égal à 2.

IV.1.2. La condensation

La condensation est l'étape au cours de laquelle se construisent les liaisons –M–O–M– à l'origine du réseau minéral. Elle peut avoir lieu par oxolation (déshydratation) (Figure IV- 2a) ou bien par alcoxolation (évacuation de l'alcool) (Figure IV- 2b).

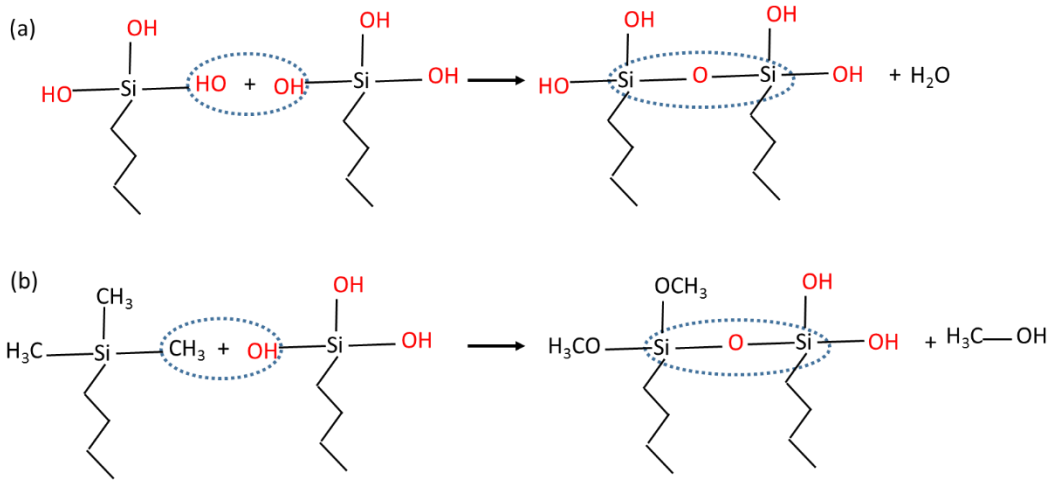


Figure IV-2 : Mécanismes de condensation du MEMO : (a) déshydratation, (b) évacuation de l'alcool.

Comme illustré sur la figure IV-2, la condensation a lieu, d'une part, entre les groupes silanols permettant la formation d'un réseau de polymère Si–O–Si et de molécules d'eau et, d'autre part, entre les groupes Si–OH et Si–OCH_3 produisant des liaisons siloxanes Si–O–Si et du méthanol. Le précurseur MEMO est donc utilisé pour former un revêtement hybride inorganique-organique via le procédé sol–gel grâce à des groupes méthoxysilanes capables

de former un réseau inorganique Si–O–Si par des réactions sol–gel, et un groupe méthacrylate polymérisable capable de produire un acide organique **[11]**.

Le précurseur de BMEP (Figure IV-3), intervient dans l'étape de condensation, favorise la polymérisation organique. Il contient le groupe fonctionnel P–OH qui permet d'avoir une bonne adhésion du revêtement sur la surface métallique et un réseau inorganique mieux condensé en formant des liaisons covalentes fortes Fe–O–P avec des substrats métalliques (Figure IV-3). De plus le BMEP peut établir des liaisons Si–O–P avec le polymère MEMO **[11]**.

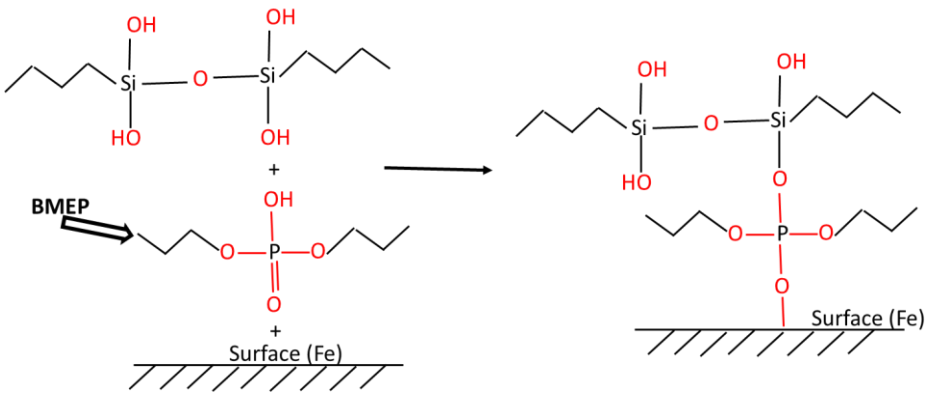


Figure IV-3 : Mécanismes de polymérisation sur une surface métallique.

Avant l'application du film sur l'électrode métallique, les sols hybrides ont été dilués dans de l'éthanol pour obtenir une concentration massique de 80% de sol en silice dans de l'éthanol, et placés sous agitation pendant 15 minutes. Dans cette partie, nous avons travaillé sur deux supports métalliques différents : l'acier au carbone et l'acier inoxydable 316 L. Ces deux supports ont été caractérisés par deux techniques différentes : la chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage pour l'acier au carbone et la QCM pour l'acier inoxydable 316 L. Afin d'améliorer l'adhérence du film sur la surface du métal, nous avons mis en œuvre le procédé de prétraitements de la surface de l'acier par phosphatation **[12]**.

IV.2. Revêtement sol–gel sur l'acier au carbone

IV.2.1. Essais d'entartrage accéléré : chronoampérométrie

La chronoampérométrie a été utilisée pour étudier l'effet inhibiteur des films sol–gel avec ou sans dopage par les cations Zn^{2+} et Cu^{2+}. Les mesures ont été effectuées sur une électrode tournante en acier au carbone nu et en présence du film de polymère déposé par voie sol–gel. La polarisation à -1 V/ECS est maintenue durant 2h d'immersion dans des

solutions carboniquement pures de 50°F de dureté, à une température de 30 °C, pour un volume de 30 mL et à une vitesse d'agitation de 500 $tr.min^{-1}$. La figure IV-4 permet de suivre l'évolution du courant sur une électrode en acier au carbone en l'absence et en présence du revêtement sol–gel. La formation d'une couche de $CaCO_3$ par voie électrochimique est induite par la réduction électrochimique de l'oxygène dissous (E = -1 V/ECS). Les ions hydroxyles formés sur la surface d'électrode engendrent une augmentation du pH local, ce qui provoque la précipitation du carbonate de calcium **[13]**.

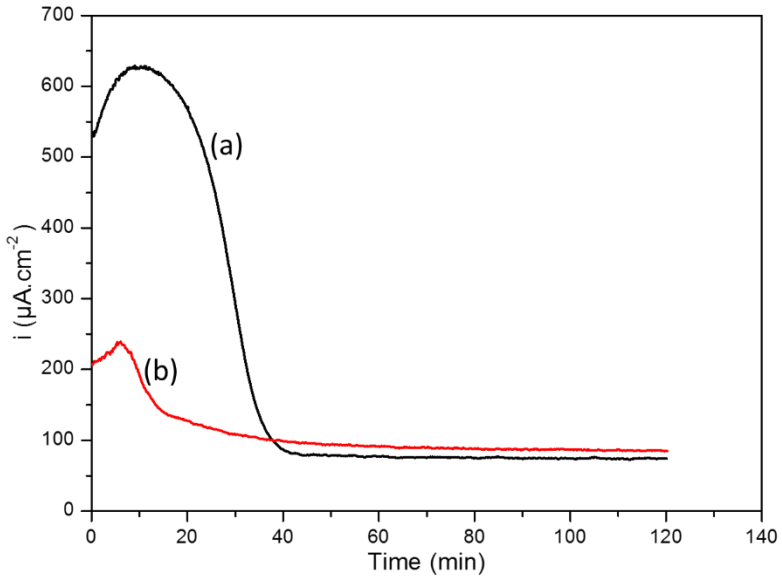


Figure IV-4 : Evolution du courant en fonction du temps sur une électrode en acier au carbone sans et avec revêtement sol–gel. (a) Acier au carbone nu, (b) Acier au carbone avec revêtement sol–gel. Solution de $CaCO_3$ à 50°F, 30 °C.

Dans le cas du dépôt de carbonate de calcium, les courbes chronoampérométriques (CA) mesurées présentent habituellement l'allure observée dans le cas de l'acier au carbone nu (Figure IV-4a). Une augmentation du courant est observée dans les premières minutes puis s'ensuit une forte diminution suite à la formation des premiers cristaux de $CaCO_3$ qui adhèrent à la surface pour enfin se stabiliser autour du courant résiduel une fois que la surface est totalement recouverte par une couche de $CaCO_3$ **[14]**.

Les courbes CA sont nettement différentes avec ou sans revêtement sol-gel, comme le montre la figure IV-4. Dans le cas de l'acier au carbone avec revêtement sol-gel (Figure IV-4b), le courant initial est plus faible, ce qui pourrait s'expliquer par une modification au niveau de la double couche due à la variation du potentiel électrique au bord de la surface **[15]**. Par ailleurs, le recouvrement progressif de la surface active de l'électrode par le $CaCO_3$ est observé plus rapidement. Ce recouvrement devient total lorsque l'intensité du courant se

stabilise. Nous remarquons également que le courant résiduel associé est plus important que pour l'acier au carbone nu. La quantité de $CaCO_3$ déposée sur la surface est donc moins importante en présence du revêtement sol-gel et le dépôt obtenu est moins compact **[15]**.

D'après ces résultats, le film constitué de MEMO et BMEP, déposé à la surface de l'acier au carbone, empêche donc la précipitation de $CaCO_3$ sur l'électrode métallique. Il joue donc un rôle d'antitartre.

IV.2.1.1. Effet du film dopé par des ions Zn^{2+} ou Cu^{2+} sur l'entartrage

Nous avons vu dans le chapitre III que les cations Zn^{2+} et Cu^{2+} ont un effet inhibiteur sur la formation de $CaCO_3$ en solution. Le but de cette étude est de doper le film de polymère par ces cations afin de vérifier une possible amélioration de l'effet antitartre de ce film.

La pente de la courbe chronoampérométrique traduit la vitesse de formation du dépôt de $CaCO_3$. Lédion et al. **[16]** a défini le temps d'entartrage T_E comme l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe chronoampérométrique avec l'axe du temps. Ce temps d'entartrage est une estimation du temps nécessaire au recouvrement total de l'électrode par du carbonate de calcium. Il permet d'apprécier le pouvoir entartrant et l'efficacité d'un traitement de la surface. Plus le temps d'entartrage est long, plus le traitement de surface est efficace. D'une manière générale, la pente donne une idée comparative des vitesses d'entartrage.

Des courbes chronoampérométriques obtenues lors du dopage des films formés par différentes quantités de zinc ou de cuivre sont présentées sur les figures IV-5 et IV-6, respectivement.

Sur les figures IV-5 et IV-6, on observe une fois de plus une légère augmentation du courant résiduel en présence des dopants, ce qui signifie là encore que le dépôt de $CaCO_3$ est moins compact et plus poreux.

La figure IV-6 montre que, lors de la préparation du film, quand la quantité en ions cuivre augmente, les formes des courbes chronoampérométriques évoluent. Pour 10^{-4} mol d'ions cuivre, la courbe de la densité de courant reste presque stable. Le courant varie de 95 $\mu A/cm^2$ à 89 $\mu A/cm^2$ dans une période de 2h. Cette faible diminution du courant suggère que l'électrode n'est pas couverte par une couche de carbonate de calcium. On peut donc dire qu'un dopage à 10^{-4} mol d'ions cuivre au film sol–gel permet d'empêcher la formation de $CaCO_3$ en surface.

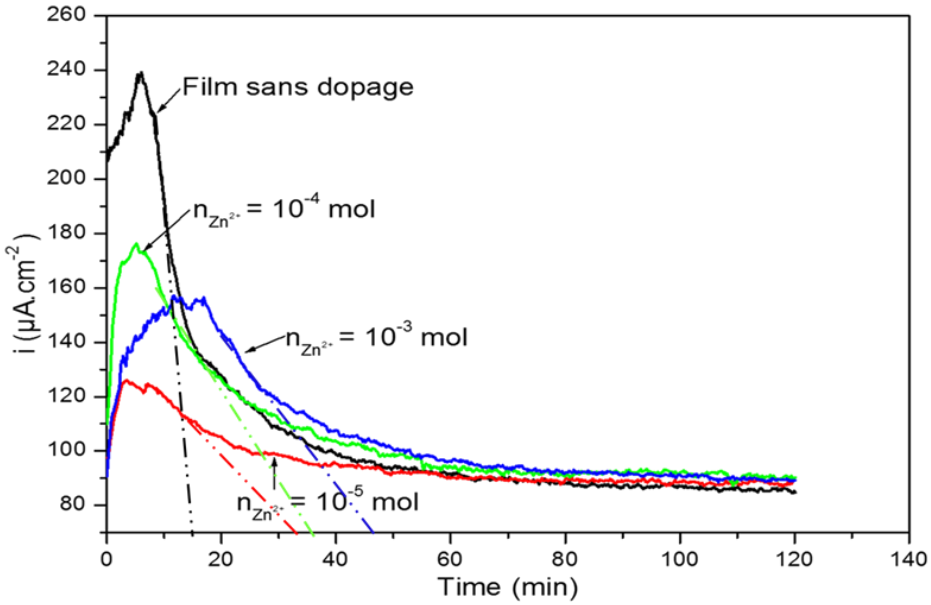


Figure IV-5 : Courbes chronoampérométriques obtenues sur une surface d'acier au carbone recouverte de polymère par voie sol-gel dopé par différentes quantités de matière d'ions Zn^{2+} : 10^{-5} mol (rouge), 10^{-4} mol (vert) et 10^{-3} mol (bleu). Potentiel appliqué : -1V/ECS.

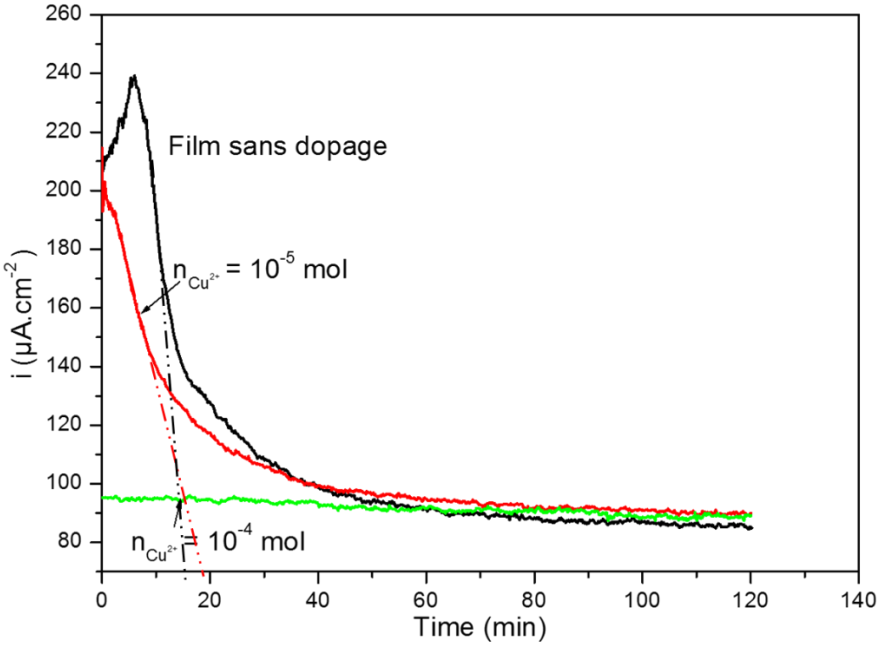


Figure IV-6 : Courbes chronoampérométriques obtenues sur une surface d'acier au carbone recouverte de polymère par voie sol-gel dopé par différentes quantités d'ions Cu^{2+} : 10^{-5} mol (rouge) et 10^{-4} mol (vert). Potentiel appliqué : –1 V/ECS.

Dans le cas du dopage du film de polymère, les ions Cu^{2+} ont un effet antitartre plus prononcée dans le film que les ions Zn^{2+}, contrairement à ce qui a été montré dans le chapitre III où les ions Zn^{2+} avaient un effet d'inhibition plus important en solution. Ce comportement n'est pour l'heure pas clair et nécessiterait une étude plus approfondie.

Le tableau IV-1 regroupe les temps d'entartrage déterminés à partir de ces deux figures pour les cations Zn^{2+} et Cu^{2+}.

Tableau IV-1 : Temps d'entartrage du film sans et avec dopage des cations métalliques. Valeurs obtenues à partir des figures IV-5 et IV-6. T_E : temps d'entartrage.

Quantité de matière des ions dans le film sol–gel (mol)	T_E (min)	
0	15	
	$n_{Cu^{2+}}$	$n_{Zn^{2+}}$
10^{-5}	18	33
10^{-4}	Supérieur à 120 min	37
10^{-3}	-	57

Le tableau IV-1 montre que le temps de recouvrement de la surface dopée augmente quand la quantité de matière de dopant ajoutée augmente, ce qui indique une vitesse d'électrodéposition plus lente. Lors de la précipitation du $CaCO_3$ sur la surface, la pente de la courbe CA est plus faible lorsque la quantité de dopant augmente, ce qui traduit également une cinétique d'électrodéposition plus lente. Ces résultats montrent que sans dopage, le recouvrement de la surface du polymère est observé au bout de 15 min. Les faibles concentrations de zinc favorisent le retard de la formation du carbonate de calcium en surface. Le temps d'entartrage est de 33 min et de 57 min pour une quantité de 10^{-5} mol et 10^{-3} mol d'ions zinc respectivement.

L'effet de cuivre a été examiné dans les mêmes conditions. Deux quantités de matière en ions Cu^{2+} ont été étudiées (10^{-5} et 10^{-4} mol). Le temps d'entartrage est retardé de 15 min à 18 min, par l'ajout de 10^{-5} mol de Cu^{2+} lors de la formation du film. À partir de 10^{-4} mol d'ions cuivre, on observe au bout de 120 min une inhibition totale. Il est difficile de déterminer sur la figure IV-6 le temps d'entartrage associé à 10^{-4} mol d'ions cuivre puisque la variation de courant en fonction de temps est très faible. Néanmoins il est clair que le temps de l'entartrage dépasse les 120 min.

IV.2.2. Analyse par microscope électronique à balayage

IV.2.2.1. Film sol-gel déposé sur l'acier au carbone

Les cristaux de $CaCO_3$ déposés par voie électrochimique lors des tests CA, en présence d'un film sol–gel sur l'électrode, ont été examinés par microscope électronique à balayage (MEB). La figure IV-7 illustre les clichés MEB des dépôts formés par l'électrodéposition sur le film de polymère. Les résultats d'analyse montrent la présence d'une forme amorphe du carbonate de calcium **[17]**.

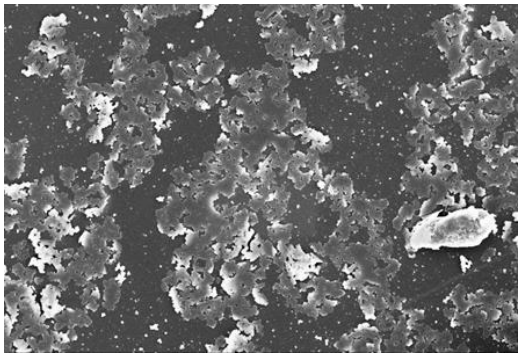


Figure IV-7 : Photo MEB du dépôt de carbonate de calcium obtenu par chronoampérométrie sur le film sol–gel.

Des mesures de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB ont aussi été effectuées afin de déterminer la composition chimique de la surface (éléments minéraux/métalliques présents dans le polymère). Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du MEB. La figure IV-8 est une photo MEB montrant le film sol–gel déposé à la surface de l'acier au carbone, après un test CA effectué dans l'eau synthétique pure à 50°F ainsi que les spectres EDX de deux zones différentes de l'électrode.

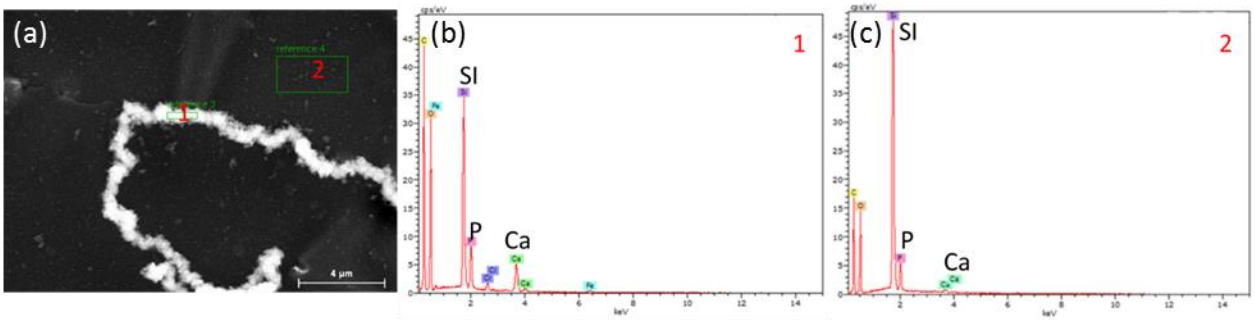


Figure IV-8 : (a) Photo MEB de l'électrode de l'acier au carbone recouvert d'un film sol–gel après un test de CA. Analyse EDX du film déposé sur acier au carbone après application de la technique de CA pour (b) la zone 1 et (c) la zone 2.

Sur la figure IV-8a, deux zones, notées 1 et 2, ont été identifiées. L'intensité du pic de calcium est importante pour le spectre correspondant à la position 1, ce qui confirme la présence du dépôt de tartre sur la surface de l'électrode (Figure IV-8b). Les pics observés sur le fond (position 2) (Figure IV-8c) montrent principalement la présence de silicium et de phosphore, qui sont les éléments majeurs du polymère déposé sur la surface de l'acier au carbone. Par contre, le pic du calcium est très faible ici, ce qui montre qu'il n'y a pas de dépôt de $CaCO_3$ dans cette zone.

Les résultats obtenus par EDX ont révélé la présence de dépôts de $CaCO_3$ déposés sur le film polymère. De plus, cette technique permet de discriminer les zones où il y a seulement le film sol–gel et celles qui contiennent des dépôts de $CaCO_3$.

IV.2.2.1. Film sol-gel dopé par des ions Cu^{2+}

La figure IV-9 montre les photos MEB des films sol–gel dopés avec 10^{-5} mol et 10^{-4} mol d'ions Cu^{2+}. Ces images montrent clairement que le dépôt de $CaCO_3$ est inhomogène et ne recouvre que partiellement la surface, ce qui indique que la présence de cuivre dans le film défavorise le dépôt de carbonate de calcium sur la surface active d'électrode recouverte du film de polymère. De plus, la forme amorphe du carbonate de calcium diminue lorsque la quantité de cuivre augmente (figure IV-9b).

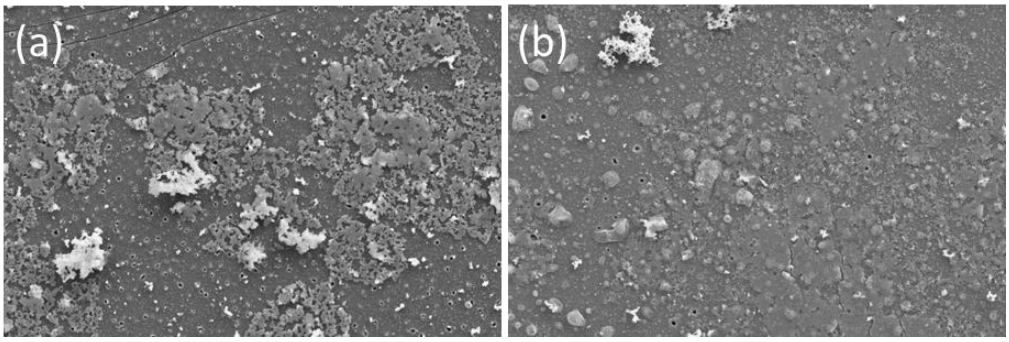


Figure IV-9 : Photos MEB des films sol-gel avec dopage des ions Cu^{2+} à : (a) 10^{-5} mol et (b) 10^{-4} mol de Cu^{2+}. Images MEB prises après un test CA.

La figure IV-10 montre les analyses EDX de la surface de polymère dopé par des ions cuivre à 10^{-5} mol où deux zones (notées 1 et 2) ont été déterminées. Sur la figure IV-10b, correspondant à la zone 1, les pics obtenus confirment là encore la présence du silicium et du phosphore, ce qui montre bien la présence du film sur l'électrode. Sur la figure IV-10c, correspondant à la zone 2, le pic correspondant au calcium est plus intense que celui de la figure IV-10b, ce qui montre la présence de dépôt de $CaCO_3$. De plus, sur la figure IV-10c, nous pouvons noter la présence d'un pic de cuivre de faible intensité, ce qui confirme la

présence de dopant dans le film. Les résultats EDX du film dopé par 10^{-4} mol d'ions cuivre sont présentés dans l'annexe 3.

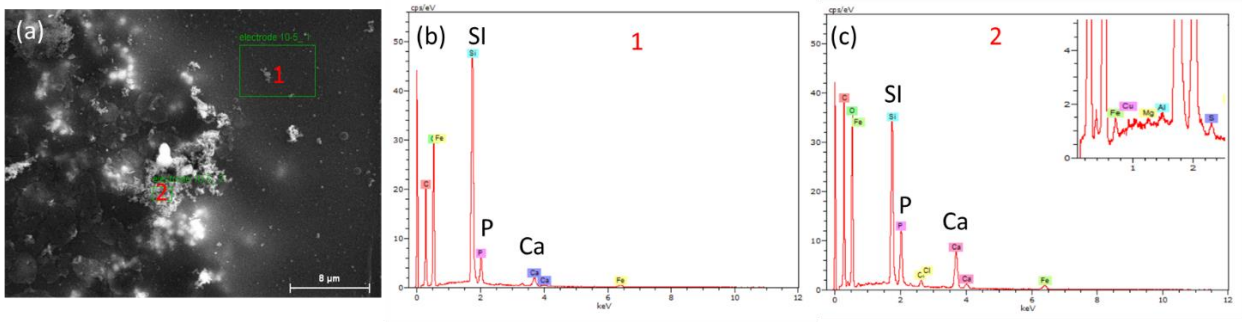


Figure IV-10 : (a) Photo MEB et analyse EDX, (b) la zone 1 et (c) la zone 2, du film sol–gel déposé sur l'acier au carbone en présence de 10^{-5} mol de Cu^{2+}.

IV.2.2.2. Film sol-gel dopé par des ions Zn^{2+}

La figure IV-11 illustre les images MEB des films sol–gel déposés sur l'acier au carbone et dopés par des ions Zn^{2+} à 10^{-5} mol, 10^{-4} mol et 10^{-3} mol. Ces clichés ont été pris une fois qu'un test de CA a été effectué. Des dépôts de $CaCO_3$ amorphe sont observés. Il apparaît clairement que la taille et la quantité de $CaCO_3$ amorphe diminuent lorsque la quantité de matière en ions zinc dans le film augmente.

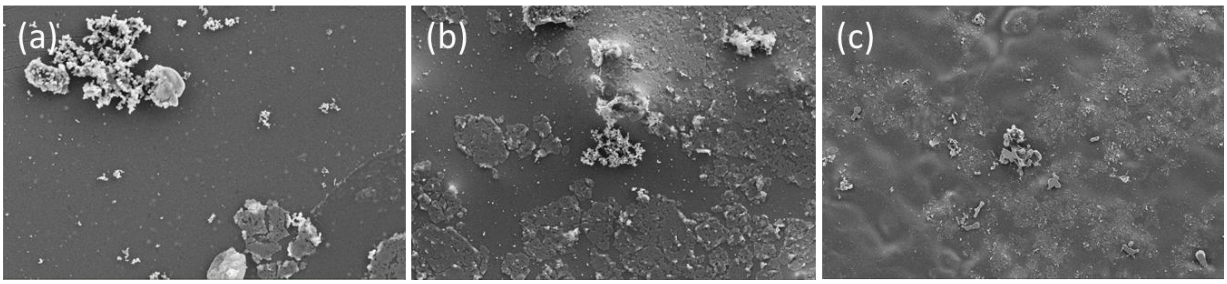


Figure IV-11 : Images MEB des films, déposés sur l'acier au carbone, dopés par des ions zinc à différentes quantités de matière : (a) 10^{-5} mol, (b) 10^{-4} mol et (c) 10^{-3} mol de Zn^{2+}. Images MEB prises après un test CA.

Sur la figure IV-12, l'analyse EDX de surface de polymère en présence d'ions zinc à 10^{-5} mol a été réalisée, où trois zones notées 1, 2 et 3, ont été identifiées. La figure IV-12b (zone 1) montre la présence des éléments silicium et phosphore, correspondant au film sol–gel. Sur la figure IV-12c (zone 2), il y a apparition d'un pic de calcium, ce qui montre la présence du $CaCO_3$. Sur la figure IV-12d, le pic de calcium est moins intense que sur la figure IV-12c, ce qui montre que la zone 3 contient moins de $CaCO_3$ que la zone 2. Dans les zones 2 et 3, le carbonate de calcium se trouve sous forme amorphe. Le reste des analyses EDX des films dopés par des ions Zn^{2+} (10^{-4} et 10^{-3} mol) sont présentées dans l'annexe 3.

La seule explication serait que les cations métalliques dopants le film sol–gel interviennent dans la formation de $CaCO_3$ amorphe. Pour confirmer cette hypothèse, un test de relargage des ions Zn^{2+} en solution doit être réalisé.

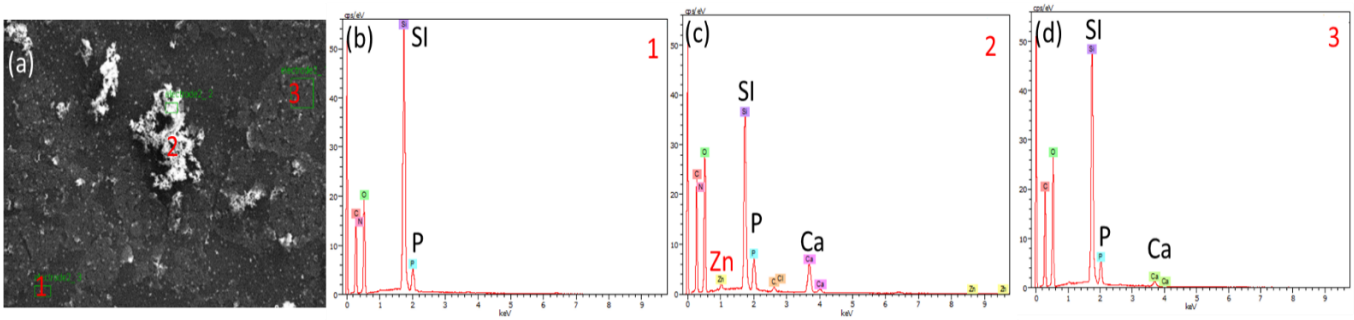


Figure IV-12 : (a) Photo MEB et analyse EDX, (b) la zone 1, (c) la zone 2 et (d) la zone 3, du film déposé sur acier au carbone en présence d'ions zinc à 10^{-5} mol.

IV.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure IV-13 présente les diagrammes DRX caractéristiques de la surface d'électrode recouverte par le polymère sans et avec dopage par les cations métalliques étudiés (10^{-4} mol des ions Cu^{2+} et 10^{-3} mol des ions Zn^{2+}). Conformément aux résultats obtenus par MEB, ces analyses montrent l'absence de toute forme cristalline des dépôts formés par électrodéposition.

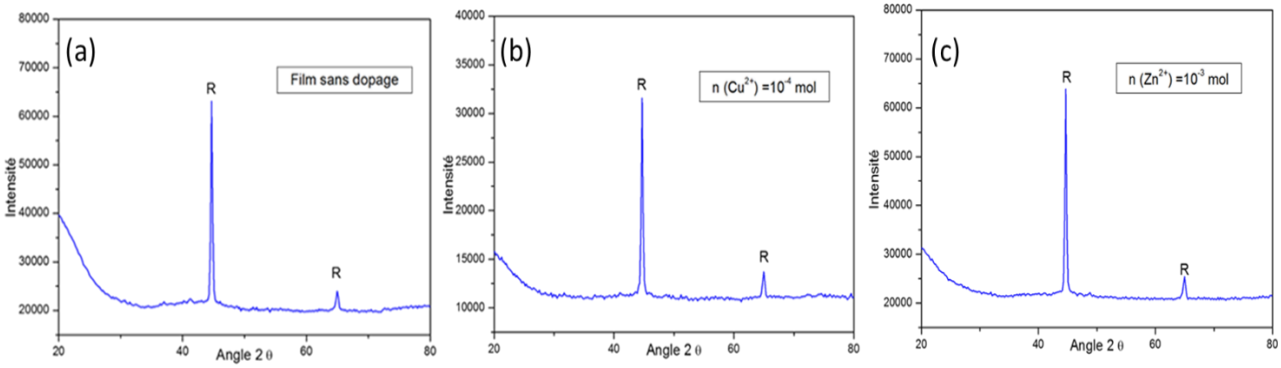


Figure IV-13 : Diagramme DRX de surface de polymère (a) sans dopage, (b) dopage par 10^{-4} mol de Cu^{2+} et (c) dopage par 10^{-4} mol de Zn^{2+}.

En effet aucun pic caractéristique des formes cristallines du $CaCO_3$ n'apparait sur les spectres de la figure IV-13. Seuls les pics correspondant à la référence en acier démagnétisé sont observés. Ceci confirme que les dépôts formés par l'électrodéposition sur le film de polymère présentent une forme amorphe de carbonate de calcium et non plus une forme cristalline.

IV.3. Revêtement sol–gel sur l'acier inoxydable 316L

IV.3.1. Essais d'entartrage sur microbalance à cristal de quartz (QCM)

Des expériences ont été réalisées avec des solutions carboniquement pures de 50°F sur la QCM dont la surface d'or du quartz a été recouverte préalablement par une couche d'acier inoxydable 316 L, qui à son tour est recouverte par un film sol–gel. Les solutions d'étude ont été préparées dans les mêmes conditions opératoires présentées précédemment par PCR. Pendant l'essai de QCM, la solution a été préchauffée à 30 °C. Le dégazage de la solution a été bloqué en arrêtant l'agitation et en obturant l'ouverture du couvercle du bécher afin de bloquer son niveau de sursaturation correspondant à un pH de 7,9. Ensuite un système de pompage a été utilisé. La figure IV-14 traduit la cinétique d'entartrage sur l'acier inoxydable 316L nu et avec le revêtement sol–gel.

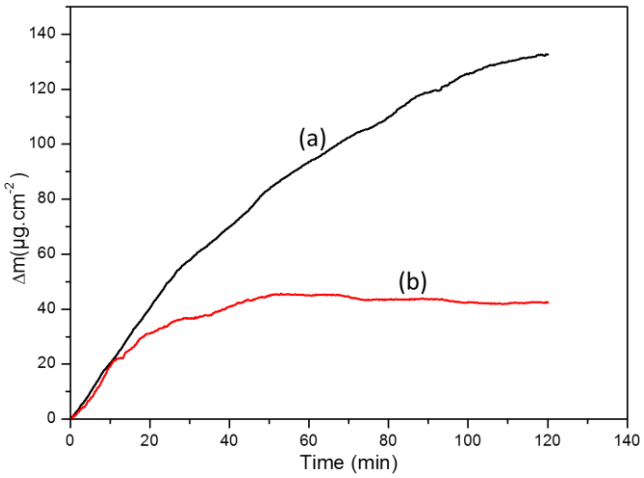


Figure IV-14 : Evolution de la masse du carbonate de calcium mesurée sur acier 316L sans et avec revêtement sol–gel. (a) Acier 316L nu, (b) Acier 316L avec revêtement sol–gel.

Les courbes gravimétriques obtenues permettent de constater l'effet inhibiteur du revêtement sol–gel sur l'entartrage. La variation de masse de l'acier inoxydable nu atteint 132 µg.cm^{-2} alors que pour une même durée et en présence de la couche de polymère sur la surface d'acier, cette variation de masse, qui correspond à la masse de tartre déposée, diminue à 42,5 µg.cm^{-2}. De plus avec le revêtement sol–gel, on constate une stabilisation à partir de 50 min qui signifie l'arrêt de la progression de l'entartrage. Durant les 120 minutes de mesure, on peut en déduire que le dépôt sol–gel (polymérisation de l'acier inoxydable 316L) consiste en un film adhérant et recouvrant la surface métallique.

IV.3.1.1. Effet du film dopé par des ions Zn^{2+}

La figure IV-15 montre la variation de masse de $CaCO_3$ sur une surface recouverte d'un film sol–gel dopé de 10^{-5} mol à 10^{-2} mol de zinc.

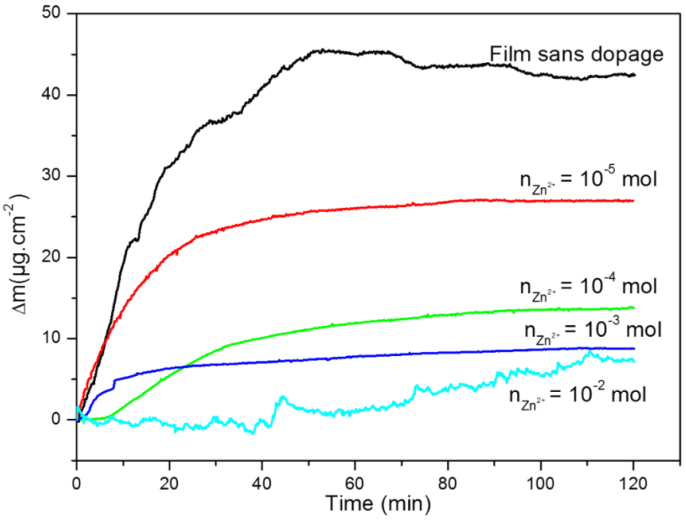


Figure IV-15 : Variation de masse du $CaCO_3$ en fonction du temps sur une surface recouverte de film sol–gel en présence de différentes quantités de matière de zinc.

La masse du carbonate de calcium déposée sur la surface de quartz diminue de 42,5 µg.cm^{-2} à 24 µg.cm^{-2} lors du dopage du film par 10^{-5} mol de Zn^{2+}. Cette diminution est d'autant plus prononcée à mesure que la quantité de zinc augmente, la masse de tartre déposée n'étant alors plus que de 8,8 µg.cm^{-2} en présence de 10^{-3} mol de Zn^{2+}. La quantité de masse déposée sur la surface diminue à 7 µg.cm^{-2}. L'addition de quantité croissante de zinc lors de la préparation du film sol–gel défavorise la formation de tartre sur la surface du polymère (Figure IV-15). Ces résultats montrent que le dopage des ions Zn^{2+} lors de la préparation du film améliore l'effet antitartre du film.

IV.3.1.2. Effet du film sol–gel dopé par des ions Cu^{2+}

La figure IV-16 présente la variation de masse de carbonate de calcium obtenus lorsque la solution d'étude est amenée à un pH de 7,9 par FCP et déposée sur un quartz recouvert de dépôt d'acier 316L et du film sol–gel dopés par différentes concentrations de cuivre.

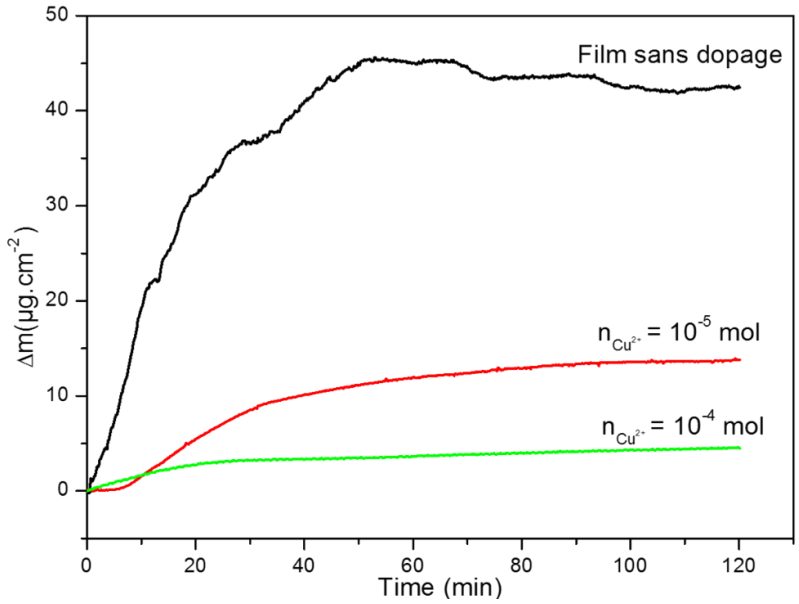


Figure IV-16 : Variation de la masse de $CaCO_3$ en fonction de temps d'immersion sur une surface recouverte de film sol–-gel dopé au cuivre.

L'ajout de 10^{-5} mol d'ions cuivre au cours de la préparation du film réduit la quantité déposée de $CaCO_3$ à 13,8 µg.cm^{-2}. La diminution de masse est très importante par rapport à la quantité déposée sur le film sol–gel sans dopage (45 µg.cm^{-2}), ce qui traduit l'effet particulièrement prononcé du cuivre sur l'amélioration de l'efficacité antitartre des films de MEMO. La masse des cristaux déposés diminue même à une valeur de 4,5 µg.cm^{-2} avec seulement 10^{-4} mol. Les ions Cu^{2+} sont donc plus efficaces que les ions Zn^{2+} pour améliorer l'effet antitartre des revêtements sol–gel formés. Cela va dans le sens de ce qui a été observé en solution dans le chapitre III.

IV.3.2. Analyse par microscope électronique à balayage

Des images de la morphologie des cristaux de tartre sur une surface recouverte par un polymère avec ou sans dopage par les cations métalliques, sont obtenus par microscopie électronique à balayage. Les observations des dépôts obtenus sur la surface d'acier 316L recouverte de film de polymère par voie sol-gel sont présentées dans la figure IV-17. Cette dernière montre montre la présence de petits cristaux de $CaCO_3$ sur le film sol–gel déposé sur une surface en acier inoxydable 316L. L'arrondissement de l'image MEB est faible (grandissement de 5000 avec des résolutions de l'ordre du 0,2 µm). Les formes des cristaux sont difficiles à identifier.

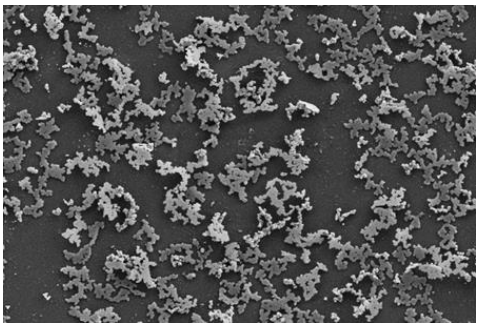


Figure IV-17 : Observations MEB des dépôts obtenus sur une surface d'acier inoxydable 316L recouverte par un film sol–gel.

La figure IV-18 présente les spectres EDX réalisés sur les films sol–gel déposé sur l'acier inoxydable 316L où trois zones (notées 1, 2 et 3) ont été identifiées. La figure IV-18b (zone 1), on observe la présence de silicium et de phosphore, caractéristiques du film sol–gel ainsi qu'un faible pic de calcium montrant le dépôt de $CaCO_3$. Sur la figure IV-18c (la zone 2), l'intensité du pic du calcium est plus intense, ce qui montre qu'il y a beaucoup de cristaux de $CaCO_3$. Ces derniers se trouvent sous la forme de vatérite. Pour la figure IV-18d (zone 3), l'intensité du calcium est moins intense, ce qui signifie que cette zone contient très peu de $CaCO_3$. Dans cette zone, le carbonate de calcium se trouve sous forme amorphe.

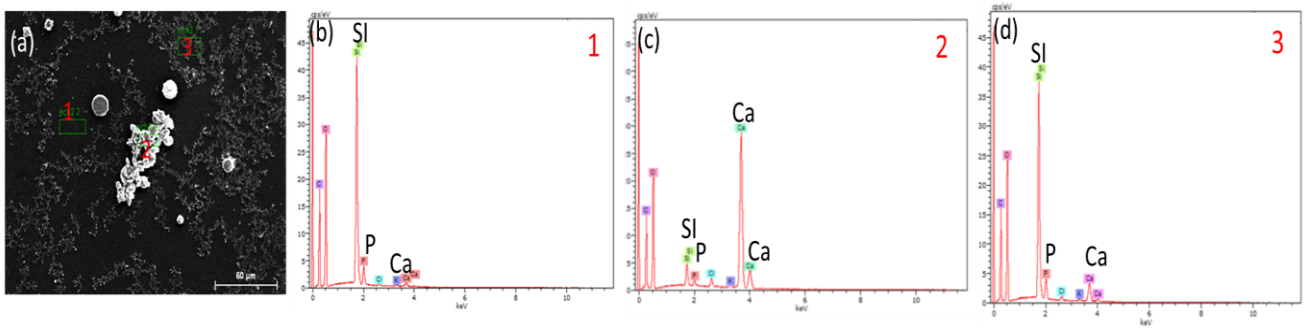


Figure IV-18 : (a) Photo MEB de la surface d'acier inoxydable recouverte par un film sol–gel après un test de QCM. Analyse EDX du film déposé sur acier inoxydable après application de la technique de QCM pour (b) la zone 1, (c) la zone 2 et (d) la zone 3.

IV.3.2.1. Film dopé par des ions Cu^{2+}

La figure IV-19 montre les photos MEB des films sol–gel déposé sur l'acier inoxydable 316L et dopé par des ions cuivre à 10^{-5} mol et 10^{-4} mol. L'ajout de sulfate de cuivre, lors de la polymérisation du film sur l'acier inoxydable 316L, conduit à la formation des cristaux de vatérite. En augmentant la quantité de matière du dopant, la quantité de cristaux de $CaCO_3$ déposés sur la surface est moins importante et la forme vatérite est prépondérante.

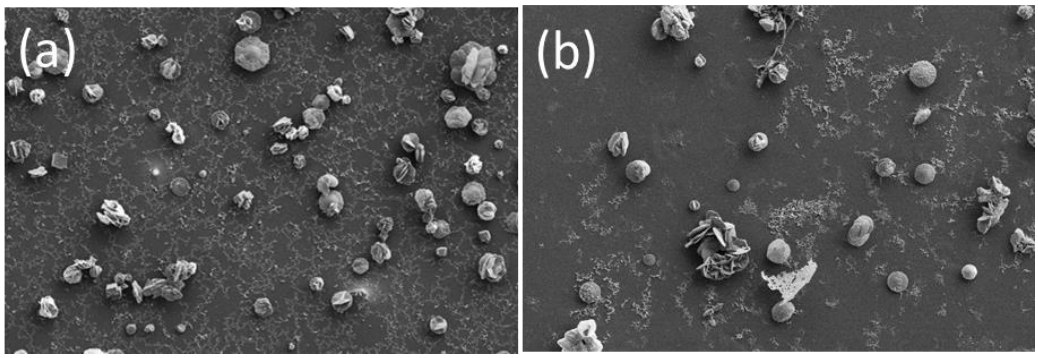


Figure IV-19 : Images MEB des cristaux déposés sur le film sol–gel dopés par des ions cuivre (a) 10^{-5} mol et (b) 10^{-4} mol.

La figure IV- 20 présente les spectres EDX de la surface d'acier inoxydable recouverte par un film sol–gel dopés par 10^{-4} mol des ions Cu^{2+}. Deux positions 1 et 2 sont identifiées. Les résultats d'EDX confirment la présence des éléments de polymère tel que la silice et le phosphore ainsi que le calcium de cristaux de carbonate de calcium. La figure IV-20b (zone 1), montre que l'analyse du fond contient un faible pic de calcium associé à la forme amorphe formée et l'intensité de pic de silicium et de phosphore est plus importante contrairement au spectre correspond du zone 2. Le carbonate de calcium déposé sur le film dopé en ions cuivre se trouve sous deux formes cristallines : calcite et vatérite.

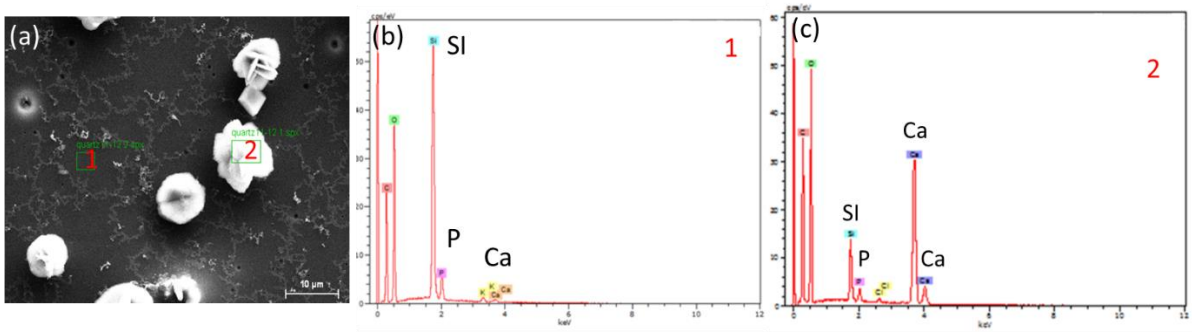


Figure IV-20 : (a) Photo MEB, analyse EDX, (b) la zone 1 et (c) la zone 2 de la surface d'acier inoxydable recouverte par un film sol–gel dopé d'ions cuivre à 10^{-4} mol après un test de QCM.

IV.3.2.2. Film sol–gel dopé par des ions Zn^{2+}

Les micrographies regroupées sur la figure IV-21 présentent les cristaux de carbonate de calcium déposés sur des films sol–gel dopés par des ions Zn^{2+} à 10^{-5} mol, 10^{-4} mol, 10^{-3} mol et 10^{-2} mol. Ces images ont été prises une fois qu'un test de QCM a été effectué. Des dépôts de trois formes cristallines $CaCO_3$ (vatérite, aragonite et calcite) sont observés. La forme cristalline varie en fonction de la quantité de zinc dans le film sol–gel.

Pour une quantité de 10^{-5} mol de Zn^{2+} (Figure IV-21a), la forme vatérite est principalement observée. En augmentant la quantité de dopant à 10^{-4} mol (Figure IV-21b), une nouvelle forme cristalline apparue (calcite) avec la forme vatérite. Sur la figure IV-21c (10^{-3} mol de Zn^{2+}), on observe clairement la vatérite et la calcite. A une quantité 10^{-2} mol de Zn^{2+} ajouté au film sol–gel (Figure IV-21d), trois formes cristallines sont apparues sur le film : la vatérite, la calcite et l'aragonite. On peut déduire que la forme cristalline des cristaux de $CaCO_3$ dépend de la quantité de matière d'ions zinc inclus dans le film sol–gel. Il apparait clairement aussi que la forme amorphe est de moins en moins observée en augmentant la quantité du dopant.

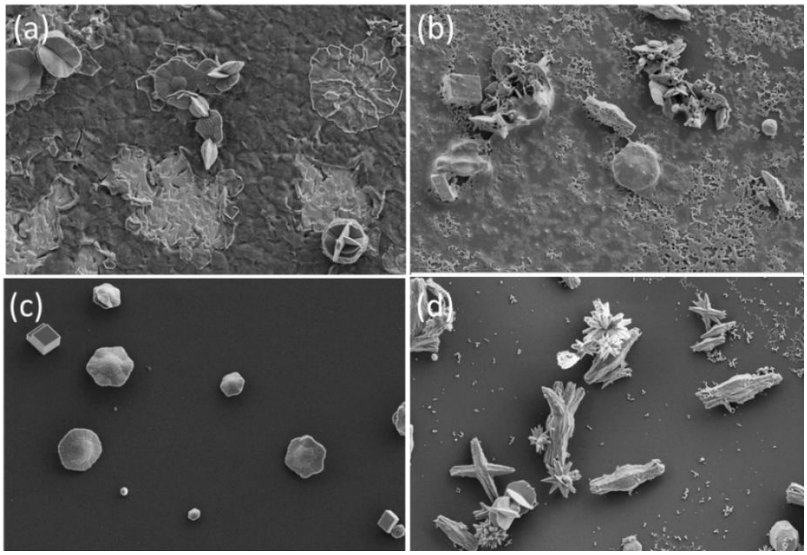


Figure IV-21 : Images MEB de la surface d'acier inoxydable recouverte par un film sol-gel dopés par différentes quantités de zinc avec (a) 10^{-5} mol, (b) 10^{-4} mol, (c) 10^{-3} mol et (d) 10^{-2} mol.

La figure IV-22 illustre l'analyse EDX de surface de polymère en présence de zinc à 10^{-4} mol a été réalisée, où trois zones notées 1, 2 et 3, ont été identifiées.

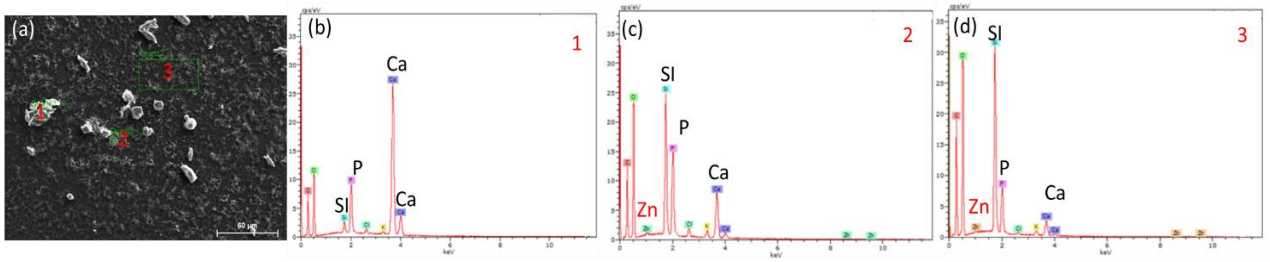


Figure IV-22 : (a) Photo MEB, analyse EDX, (b) la zone 1, (c) la zone 2 et (d) la zone 3 de la surface d'acier inoxydable recouverte par un film sol–gel dopé d'ions zinc à 10^{-4} mol après un test de QCM.

La figure IV-22b (zone 1), montre la présence d'un pic de calcium, l'intensité est importante par rapport aux pics de silicium et de phosphore. Les résultats trouvés sur la figure IV-22c et IV-22d confirment la présence du dopant. Le pic du zinc est apparu sur le diagramme d'EDX lors de dopage de 10^{-4} mol de Zn^{2+}. L'intensité du pic du zinc augmente avec la quantité de zinc ajoutée au film lors de la polymérisation (annexe 3).

IV.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure IV-23 présente les résultats DRX de la surface du film préparé par voie sol–gel. Sans dopage du film par des cations métalliques (Figure IV-23a), l'analyse DRX de la surface montre que les cristaux de $CaCO_3$ obtenus sont constitués uniquement de la polymorphe calcite, contrairement aux observations par microscopie électronique à balayage qui montrent la présence de forme amorphe. Les résultats MEB ne sont pas représentatifs de l'échantillon.

L'analyse DRX des précipités formés en solution récupéré à la fin de l'étude par QCM montre que le carbonate de calcium précipite sous une variété cristallographique dominante : la calcite avec une faible quantité de vatérite (Figure IV-23b).

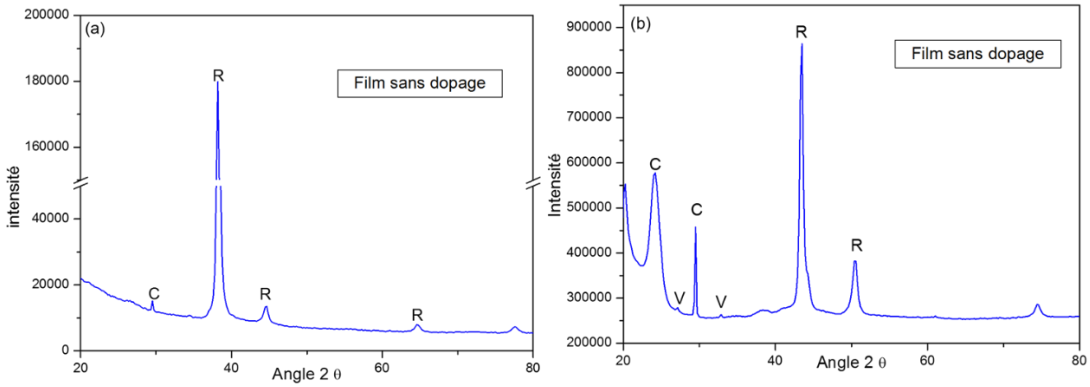


Figure IV-23 : Spectres DRX (a) de surface du film préparé par voie sol–gel sans dopage par des cations métalliques et (b) des précipités formés en solution récupéré à la fin de l'étude.

IV.3.3.1. Film dopé par des ions Cu^{2+}

Le spectre DRX du film sol–gel déposé sur l'acier inoxydable 316L est présenté sur la figure IV-24. La présence de la calcite et de la vatérite sur la surface du revêtement sol–gel est confirmée par l'analyse DRX présenté par la figure IV-24.

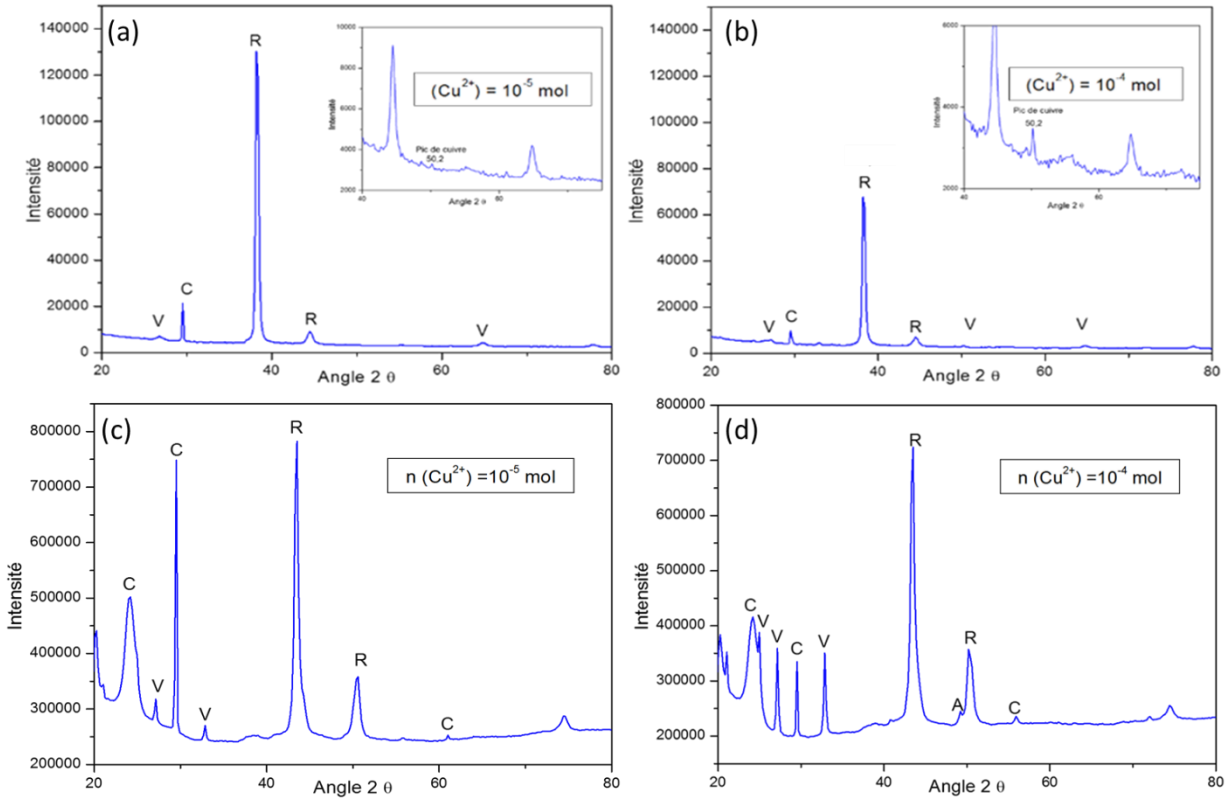


Figure IV-24 : Spectres DRX de surface du film préparé par voie sol–gel et déposé sur l'acier inoxydable 316 L en présence des ions cuivre (a) 10^{-5} mol et (b) 10^{-4} mol et des précipités formés en solution récupéré à la fin de l'étude (c) 10^{-5} mol et (d) 10^{-4} mol.

La figure IV-24a et IV-24b illustrent les analyses DRX de la surface du film préparé par voie sol–gel et déposé sur l'acier inoxydable 316 L en présence des ions cuivre. Ces résultats montrent que l'ajout de faibles quantités d'ions cuivre lors de la préparation du film intervient dans l'apparition de forme cristalline déterminée. Ici la formation de la vatérite a été observée quand le film a été dopé par les ions Cu^{2+}. L'action de ce cation métallique sur la formation de la vatérite a été examinée. En effet, des analyses DRX des précipités formés en solution récupérés à la fin de la manipulation confirment la présence des mêmes formes cristallines obtenues sur la surface du film. Un faible pic de cuivre a été identifié en agrandissant le spectre DRX (Figure IV-24a et IV-24b), montrant ainsi le dopage du film par les ions Cu^{2+}. L'intensité de ce pic augmente avec la quantité de cuivre ajoutée.

IV.3.3.2. Film dopé par des ions Zn^{2+}

La figure IV-25 présente les spectres DRX des cristaux formés par la technique de QCM sur la surface du polymère en présence des différentes quantités de zinc dopés lors de la préparation du film. L'addition des ions Zn^{2+} favorisent l'apparition de la vatérite en faible quantité. Les résultats sont similaires à ceux obtenus dans la partie IV.3.3.1. On peut déduire

que les ions Zn^{2+} interviennent dans la formation des cristaux de carbonate de calcium. En solution, les cations Zn^{2+} favorisent la formation de la calcite, alors que dans le cas des films sol-gel dopés, ces cations interviennent en favorisant la formation de la vatérite en faible quantité. Cette différence nous permet d'avancer deux hypothèses quant à l'action des cations Zn^{2+} :

- Les ions Zn^{2+} sont libres dans la solution (se libèrent du film) et donc ils vont réagir en solution avec les éléments de la solution d'étude pour intervenir sur la formation des cristaux de $CaCO_3$;

- Les ions Zn^{2+} sont fixes sur le film et ils sont capables de réagir avec les éléments de la solution et créent des interactions et des liaisons entre le film et les ions de la solution.

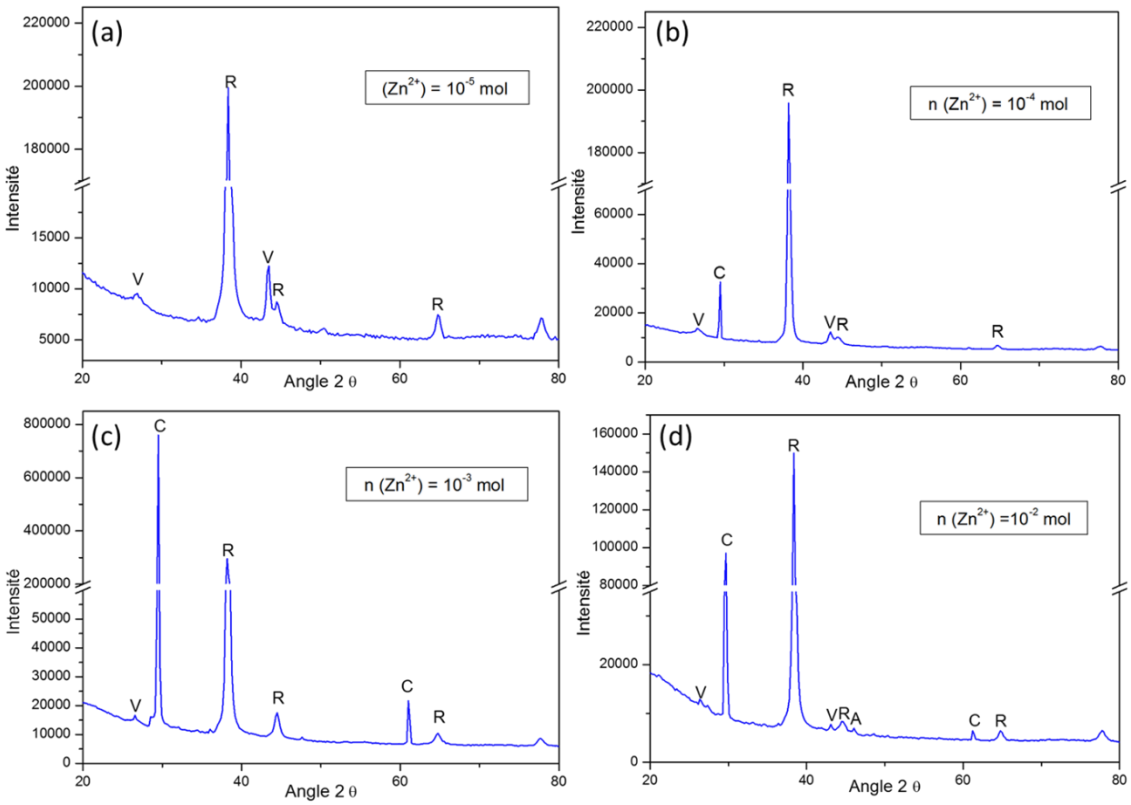


Figure IV-25 : Spectres DRX de surface du film préparé par voie sol–gel en présence des ions zinc à (a) 10^{-5} mol, (b) 10^{-4} mol, (c) 10^{-3} mol et (d) 10^{-2} mol.

IV.3.4. Test de relargage des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} en solution

En spectrophotométrie UV-visible, l'utilisation de la loi de Beer-Lambert permet de calculer la concentration d'une molécule en solution, selon l'équation définie dans le

chapitre II (E-II.13). La loi de Beer-Lambert est utilisée pour doser les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} relargués en solution par les films sol gel dopés en cuivre ou en zinc.

On détermine tout d'abord la longueur d'onde λ_{max} à laquelle l'absorption est maximale pour l'ion Cu^{2+} ou l'ion Zn^{2+} en solution. On réalise ensuite une gamme de concentrations connues croissantes pour chaque ion dans la solution de carbonate de calcium à 200 $mg.L^{-1}$ en ions calcium (solution d'étude) à partir d'une solution mère de $CuSO_4$ et $Zn(NO_3)_2$, 4 H_2O. L'absorbance en fonction de la concentration de la molécule est alors tracée sur la figure IV-26 (régression linéaire), ce qui permet de déterminer le coefficient d'absorption molaire **ε** pour les ions cuivre et zinc en solution. Ce coefficient dépend de la nature de la substance, de la longueur d'onde λ, de la nature du solvant et de la température T. En spectrophotométrie UV-visible, la valeur de λ_{max} pour les ions Cu^{2+} et Zn^{2+}, dans une solution de carbonate de calcium à 50°F ($[Ca^{2+}]$ = 200 $mg.L^{-1}$) à température ambiante, est de 600 nm.

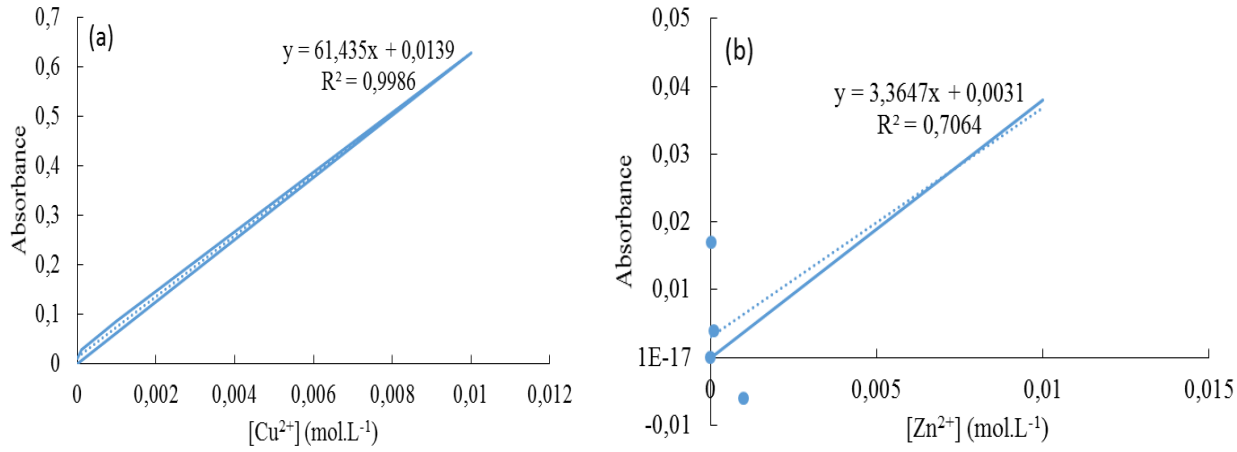


Figure IV-26 : courbes d'étalonnage des solutions contenant des ions (a) cuivre et (b) zinc.

D'après les courbes d'étalonnage, le coefficient d'adsorption molaire ε est égale à 61,43 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour l'ion cuivre et 3,36 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour l'ion zinc. L'ensemble des analyses UV du relarguage des ions cuivre et zinc dans les films dopés sont effectuées sur une solution de carbonate de calcium (50°F) dans laquelle un embout d'électrode tournante constitué d'une surface d'acier au carbone recouverte par un film dopé par Cu^{2+} ou Zn^{2+} a été préalablement immergé pendant une durée de 150 min sans agitation.

L'idée est de mesurer le niveau de relarguage des films en ions Cu^{2+} ou Zn^{2+} en mesurant l'évolution de l'absorbance d'une solution donnée, à la longueur d'onde λ_{max}, sur

une période de 150 min. L'absorbance est mesurée à une longueur d'onde de 600 nm. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-27.

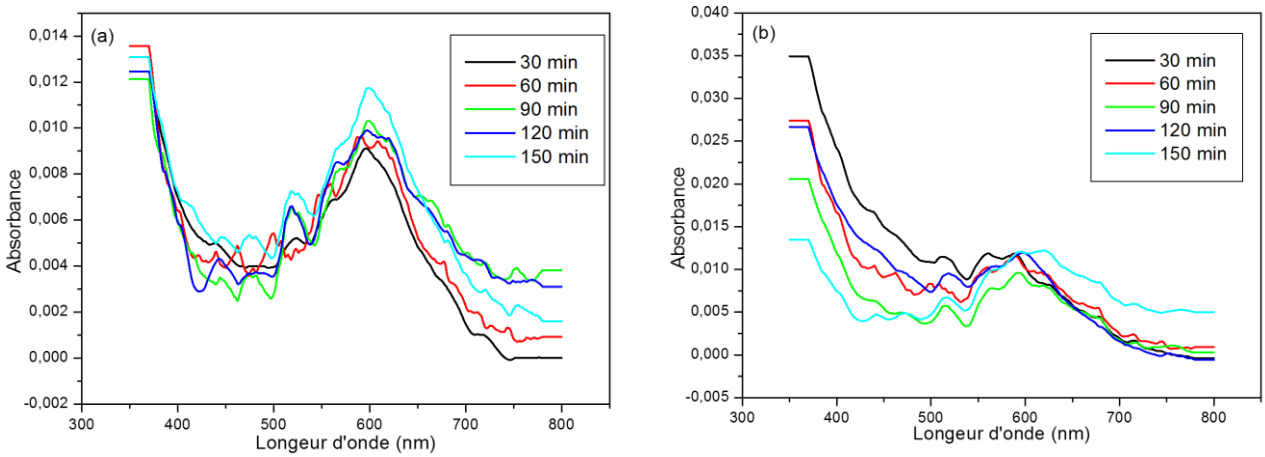


Figure IV-27 : Evolution de la courbe de l'absorbance en fonction de longueur d'onde pour différents temps d'immersion en présence du film dopé par (a) des ions Cu^{2+} et (b) des ions Zn^{2+}.

Sur la figure IV-27, les courbes obtenues présentent presque les mêmes allures (proches les unes des autres). A une longueur d'onde de 600 nm, la figure IV-27a montre que les pics sont très proches. L'absorbance mesurée à 120 min d'immersion est égale à 0,00984 en présence du film dopé par des ions Cu^{2+} alors qu'en présence du film dopé par Zn^{2+} l'absorbance enregistrée est 0,01195 (figure IV-27b). La loi de Beer-Lambert permet de déterminer l'évolution de la concentration des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} en solution en fonction du temps (Tableau IV-2 et Tableau IV-3).

Tableau IV-2 : Evolution au cours du temps de la concentration en ions cuivre relargués par le revêtement sol gel dopé en ions cuivre immergé en solution.

Temps du prélèvement (min)	Absorbance à λ = 600 nm	Concentration de cuivre dans la solution ($\mu mol.L^{-1}$)
30	0,00898	146,2
60	0,00913	148,6
90	0,0103	167,6
120	0,00984	160,2
150	0,01173	190,9

D'après les résultats, on observe que les concentrations des ions Cu^{2+} obtenues en solution sont très faibles. Une légère augmentation de la concentration en ions Cu^{2+} est

toutefois observée en fonction de temps. La concentration initiale en ions cuivre dans le film dopé est 75,2 mmol.L^{-1}. Une augmentation de 30 µmol.L^{-1} est enregistrée après une durée d'essai de 120 min. On peut donc conclure que la quantité en cuivre reléguée calculée est très faible, et qu'elle augmente peu au cours du temps. Les faibles quantités d'ions cuivre libres dans la solution interviennent très probablement dans la formation des formes cristallines du carbonate de calcium.

Tableau IV-3 : Evolution au cours du temps de la concentration en ions cuivre relargués par le revêtement sol gel dopé en ions zinc immergé en solution.

Temps du prélèvement (min)	Absorbance à λ = 599 nm	Concentration de zinc dans la solution (µmol.L^{-1})
30	0,01047	3116
60	0,01026	3053
90	0,00912	2712
120	0,01195	3556
150	0,01198	3565

D'après le tableau IV-3, on observe que les concentrations des ions Zn^{2+} obtenues sont faibles. Elles sont néanmoins vingt fois plus élevées que celles observées pour les ions Cu^{2+} dans les mêmes conditions. Une légère augmentation de la concentration en ions Zn^{2+} est observée en fonction de temps. La concentration initiale en ions zinc dans le film dopé est de 76,4 mmol.L^{-1}. On peut donc conclure que la quantité en ions zinc relargués reste très faible, et qu'elle augmente peu au cours du temps. On peut donc déduire que les ions Zn^{2+} libres interviennent très probablement dans la formation des cristaux du carbonate de calcium.

Conclusion

Ce chapitre IV a été entièrement dédié aux prétraitements de la surface métallique par un film hybride préparé par voie sol–gel dans un premier temps, puis à l'étude de son effet antitartre en le dopant par les cations métalliques cuivre (II) et zinc (II).

La CA et la QCM ont permis le suivi de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium sur une surface recouverte par un polymère dopé ou non par Cu^{2+} et Zn^{2+}. Les résultats obtenus montrent que le revêtement sol–gel protège l'acier au carbone et l'acier 316L contre l'accumulation de carbonate de calcium. Le dopage du film de polymère par les ions Cu^{2+} a un effet inhibiteur plus prononcé qu'avec les ions Zn^{2+}.

La technique de CA montre que la quantité de dopant ajoutée lors de la préparation du film agit sur le temps de recouvrement de la surface. La technique de QCM présente la variation de masse de carbonate de calcium déposée sur une surface recouverte de film sol–gel dopés par des cations métalliques. Ces résultats montrent que le dopage des cations métalliques améliore l'effet antitartre du film.

Des dosages effectués par spectrophotométrie UV-visible montrent que les quantités d'ions cuivre (II) et zinc (II) relarguées en solution restent très faible, et qu'elles restent quasi constantes. Ainsi, le mécanisme d'inhibition par les sols gels dopés pourrait mettre en jeu des quantités très faibles d'ions Cu et Zn^{2+} libres en solution, qui interviendraient dans le mécanisme formation des cristaux de carbonate de calcium.

Références bibliographiques

[1] Phan T.T., Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion, thèse de doctorat, Université Lille, 1-Science et Technologies, Molécule et Matière condensée, (2015).

[2] Dos Santos F.C., Harb S. V., Menu M.-J., Turq V., Pulcinelli S. H., Santilli C.V., Hammer P., On the structure of high performance anticorrosive PMMA–siloxane–silica hybrid coatings, RSC Adv, 5 (2015) 106754–106763.

[3] Lakshmi, R. V., Aruna, S. T., Sampath, S., Ceria nanoparticles vis-à-vis cerium nitrate as corrosion inhibitors for silica-alumina hybrid sol-gel coating, Applied Surface Science, 393 (2017) 397–404.

[4] Phan T. T., Bentiss F., Jama C., Effects of sol–gel process parameters on the anticorrosive performance of phosphosilicate hybrid coatings for carbon steel: structural and electrochemical studies, NewJ.Chem, 42 (2018) 13442–13452.

[5] Wang D., Bierwagen G. P., Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. Prog. Org. Coat, 64 *(*2009) 327–338.

[6] Figueira R. B., Silva C. J. R., Pereira E. V., Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress, J. Coat. Technol. Res., 12 (2015) 1–35.

[7] Kannan A.G., Choudhury N. R., Dutta N.K., Synthesis and characterization of methacrylate phospho–silicate hybrid for thin film applications, Polymer, 48 (2007) 7078–7086.

[8] Kannan, A.G., Choudhury, N.R., Dutta, N.K, Electrochemical performance of sol-gel derived phospho-silicate-methacrylate hybrid coatings, J. Electroanal. Chem, 641 (2010) 28–34.

[9] Gnado J., Dhamelincourt P., Pélégris C., Traisnel M., Le Maguer Mayot A., Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process, Journal of Non-Crystalline Solids, 208 (1996) 247–258.

[10] Pepe A., Aparicio M., Ceré S., Duran A., Synthesis of hybrid silica sol–gel coatings containing Zn particles on carbon steel and Al/Zn coated carbon steel, Materials Letters, 59 (2005) 3937–3940.

[11] Phan T.T., Bentiss F., Jama C., Structural and anticorrosion performance characterization ofphosphosilicate sol–gel coatings prepared from 3–(trimethoxysilyl)propyl

methacrylate and bis[2– (methacryloyloxy)ethyl] phosphate, Progress in Organic Coatings, 89 (2015) 123–131.

[12] Hivart Ph., Bricout J.P., La préparation des aciers avant phosphatation. Dégraissage et décapage : conditions du succès de l'opération, Rev. Met. Paris, 93 (1996) 139–149.

[13] Rosset R., Sok P., Poindessous G., Ben Amor M., Walha K., Characterization of South-Tunisia geothermal water calcium carbonate deposit compactness with impedance measurements, 1 (1998) 751–759.

[14] Dirany A., Drogui P., El Khakani M. A., Clean electrochemical deposition of calcium carbonate to prevent scale formation in cooling water systems, Environmental Chemistry Letters, 14 (2016) 507–514.

[15] Lédion J., Leroy P., Labbé J.P., Durand G., Le Duigou A., L'entartrage par les eaux naturelles et l'action des appareils électriques « Antitartre », Matériaux et Techniques, (1980).

[16] Lédion J., Leroy P., Labbé J.P., Détermination du caractére incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. TSM l'eau, (1985) 323–328.

[17] Koga N., Nakagoe Y., Tanaka H., Crystallization of amorphous calcium carbonate, Thermochimica Acta, 318 (1998) 239–244.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une cotutelle entre la France (Sorbonne Université et EPF) et la Tunisie (Université Tunis El Manar). Ce travail met l'accent sur le phénomène d'entartrage qui est largement rencontré sur les surfaces au contact de l'eau. Pour lutter contre ce phénomène, l'idée est d'agir contre l'entartrage au niveau de la surface acier–eau.

La thèse s'est articulée en deux grandes parties. Au début, une étude sur l'effet inhibiteur des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} en solution sur la formation de carbonate de calcium est réalisée. Les techniques utilisées sont basées sur le suivi de la précipitation du carbonate de calcium en solution ainsi que de la masse de $CaCO_3$ déposée sur électrode en quartz pré-entartrée. La deuxième partie de la thèse est consacré à la protection contre le phénomène de l'entartrage par un prétraitement de la surface de l'acier au carbone et acier inoxydable 316L par un revêtement sol–gel et l'amélioration du caractère protecteur de ces films non toxiques, aux concentrations envisagées, par dopage aux cations zinc et cuivre connus par leur effet antitartre.

Dans ce travail, l'accent a été mis dans un premier temps sur une étude de l'effet inhibiteur des cations métalliques Cu^{2+} et Zn^{2+} en solution sur l'entartrage d'une eau synthétique carboniquement pure de dureté égale à 25 et 50°F à une température de 30 °C. L'action des cations en solution a été étudiée en premier lieu. Pour cela l'étude de l'effet antitartre de ces cations métalliques a été réalisée par la méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR). L'effet inhibiteur de Cu^{2+} et Zn^{2+} a été testé avec plusieurs sels solubles tels que : $ZnCl_2$; $Zn(NO_3)_2$, $4H_2O$; $CuCl_2$, $2\ H_2O$ et $CuSO_4$. Les résultats obtenus par la méthode de PCR, montrent que l'effet antitartre des ions Zn^{2+} est plus prononcé que celui des ions Cu^{2+}. En effet, à 50°F et en présence de chlorure de zinc, une concentration de 4 $mg.L^{-1}$ en ions Zn^{2+} inhibe totalement la précipitation de $CaCO_3$. Dans les mêmes conditions et en présence de nitrate de zinc, une concentration de 7 $mg.L^{-1}$ en ions Cu^{2+} conduit à un effet similaire. Dans le même contexte, l'inhibition totale est observée en présence de chlorure de cuivre à partir de 5 $mg.L^{-1}$. L'ajout de 6 $mg.L^{-1}$ de sulfate de cuivre conduit à un effet similaire.

A 25°F, une inhibition totale est obtenue pour une concentration en ions zinc de 0,6 $mg.L^{-1}$ dans le cas de $ZnCl_2$ contre 1,5 $mg.L^{-1}$ dans le cas de $Zn(NO_3)_2$, $4\ H_2O$. De la

même manière, le sel soluble $CuCl_2$, 2 H_2O (2 $mg.L^{-1}$) est plus efficace que le $CuSO_4$ (2,5 $mg.L^{-1}$). Il est clair que la nature du contre ion a une influence sur l'effet antitartre.

Un test d'effet coopératif a été étudié en présence du chlorure de cuivre et chlorure de zinc. Les résultats montrent qu'à 25°F, le mélange de 0,1 mgL^{-1} de Zn^{2+} et de Cu^{2+} inhibe la précipitation de $CaCO_3$ avec une efficacité de l'ordre de 86,8%, alors que celle de chaque ion seul est de l'ordre de 39,7% et 40,3% pour une concentration de 0,2 $mg.L^{-1}$ de cuivre et de zinc respectivement. A une eau synthétique de 50°F, l'efficacité d'inhibition attient un pourcentage de 62,6% lors du mélange de 1 mgL^{-1} de Zn^{2+} et de Cu^{2+}, alors que celle de chaque ion seul est de l'ordre de 38,5% et 88,2% pour une concentration de 2 $mg.L^{-1}$ de cuivre et de zinc respectivement.

La méthode de SQCM a confirmé les résultats obtenus. Des expériences ont été realisées sur une surface pré-entartrée avec une eau synthétique de 50°F. Cette technique permet de mesurer la masse de carbonate de calcium déposé sur la surface pré-entartrée du quartz. L'ajout de 5 $mg.L^{-1}$ de sel de chlorure de cuivre est suffisant pour avoir une efficacité de 93,1% et une efficacité de 96,5% est atteinte lors de l'ajout de 6 $mg.L^{-1}$ de $CuSO_4$. Pour les sels de zinc, l'efficacité inhibitrice atteint 93% lors de l'ajout de 4 $mg.L^{-1}$ de chlorure de zinc. Pour une teneur en nitrate de zinc de l'ordre de 7 $mg.L^{-1}$, l'efficacité d'inhibition est égale à 98,7%.

L'analyse par MEB des précipités montre que, en présence des cations Cu^{2+} et Zn^{2+}, la présence de trois formes cristallines (calcite, vatérite et aragonite), dépendant de la dureté de l'eau. La présence de ces trois morphologies indique que les cations étudiés jouent un rôle primordial dans la composition de ces cristaux. Le changement de la morphologie observé en présence des ions cuivre et zinc montre que ces derniers influent sur le réseau cristallin de $CaCO_3$. Ces inhibiteurs favorisent la formation des aiguilles d'aragonite à faible proportion. Cette transformation cristallographique est beaucoup plus prononcée en présence des ions Cu^{2+}. La calcite est apparue en présence de zinc pour des eaux à plus forte dureté. Avec la solution carboniquement pure sans inhibiteur, les dépôts formés sont constitués uniquement par des cristaux de vatérite.

L'analyse par DRX a permis de confirmer la présence de l'aragonite et de la calcite après ajout des cations métalliques. Par ailleurs, les résultats obtenus par DRX confirment que la quantité d'inhibiteur adsorbée sur les cristaux pendant la formation de $CaCO_3$ intervient dans la construction de la forme cristalline. Enfin, ces résultats montrent que les

pourcentages des deux variétés sont indépendants de la concentration du cation et de la nature du sel utilisé.

Dans la deuxième partie de la thèse, une étude a été réalisée sur une surface métallique prétraitée par un revêtement sol–gel. L'idée est d'agir directement sur la surface métallique en contact de l'eau sans modifier drastiquement la composition et la nature de l'eau en question. Les substrats métalliques utilisés dans cette étude sont l'acier au carbone et l'acier inoxydable 316L. Les méthodes QCM et chronoampérométrie ont permis le suivi de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium sur la surface recouverte par les polymères synthétisés dopés aux cations cuivre et zinc connus pour leur effet antitartre. La composition, la structure et la morphologie des dépôts formés ont été caractérisés par des techniques microscopiques et spectroscopiques telles que la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB, la diffraction des rayons X et la spectrophotométrie UV–visible. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité antitartre du film et leur amélioration avec l'ajout de cuivre ou de zinc lors du la préparation du film.

Les mesures effectuées par chronoampérométrie ont été effectuées sur une électrode tournante en acier au carbone nu et en présence du film de polymère déposé par voie sol–gel. Les films dopés par des ions Cu^{2+} ont un effet antitartre plus prononcée que les ions Zn^{2+}. Les résultats montrent que, sans dopage par des cations métalliques, le recouvrement de la surface du film est observé au bout de 15 min. Le dopage à 10^{-4} mol d'ions cuivre au film sol–gel permet d'empêcher la formation de carbonate de calcium en surface. Le temps d'entartrage dépasse les 120 min alors que pour une même quantité de zinc le temps d'entartrage est égal à 35 min. L'analyse par MEB montre la présence d'une forme amorphe du carbonate de calcium déposé sur le film sol–gel. Les analyses EDX confirment l'absence de toute forme cristalline des dépôts formés par électrodéposition.

Des expériences ont été réalisées sur QCM dont le quartz a été recouvert par une couche de l'acier inoxydable 316L puis par un film sol–gel. Les courbes gravimétriques obtenues permettent de constater l'effet inhibiteur du revêtement sol–gel sans ou avec le dopage sur l'entartrage. En effet, la quantité de carbonate de calcium déposé sur le film sol–gel sans dopage des cations métalliques égale à 42,5 $\mu g.cm^{-2}$. L'ajout de 10^{-4} mol d'ions cuivre au film réduit la quantité du carbonate de calcium à 4,5 $\mu g.cm^{-2}$, un dopage de 10^{-2} mol en ions Zn^{2+} conduit à un effet similaire. L'analyse par MEB, EDX et DRX montrent la présence de trois formes cristallines (vatérite, aragonite et calcite). La forme cristalline des

cristaux de $CaCO_3$ dépend de la quantité de matière d'ions zinc inclus dans le film sol–gel et la forme amorphe est de moins en moins observée en augmentant la quantité du dopant.

Un test de relargage des ions Zn^{2+} et Cu^{2+} en solution a été réalisé par spectrophotométrie UV-visible. La quantité en ions zinc et cuivre relargués est très faible, de l'ordre de 40,8 et 30 $\mu mol.L^{-1}$ respectivement.

On peut conclure que la couche du film sol-gel dopés par des ions Cu^{2+} ou Zn^{2+} est adhérente et protège les surfaces métalliques contre le phénomène d'entartrage.

En perspectives, certains points des travaux entamés méritent d'être développés au niveau de la deuxième partie :

- Caractérisation structurale du film sol–gel sans et avec dopage des cations métalliques ;

- Etude chronoampérométrique avec l'acier inoxydable et QCM avec l'acier au carbone et puis une comparaison entre les deux types d'acier avec chaque technique.

- Mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance électrochimique pour caractériser le film sol-gel ;

- Etude d'entartrage sur une conduite revêtue par le film sol-gel (utilisation des eaux naturelles au lieu de l'eau synthétique) ;

- Pour finir, mise en œuvre de ces travaux de recherche à l'échelle industrielle.

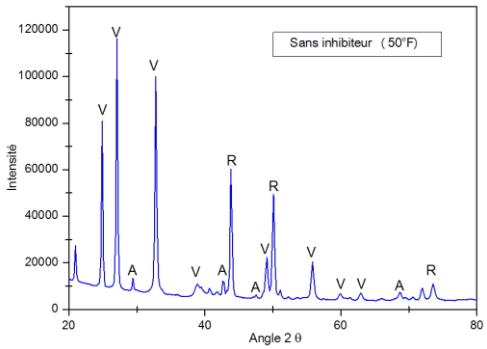
Annexes

Annexe 1 : Exemple de calcul des pourcentages de chaque variété cristallographique

$$\frac{I_C^{104}}{I_A^{221}} = \frac{3{,}157 \times X_C}{X_A} \qquad \frac{I_C^{104}}{I_V^{110}} = \frac{7{,}691 \times X_C}{X_V} \qquad X_C + X_A + X_V = 1$$

$$X_A = \frac{3.157 \times I_A^{221}}{I_C^{104} + 3.157 \times I_A^{221} + 7.691 \times I_V^{110}} \qquad X_C = \frac{I_C^{104} \times X_A}{3.157 \times I_A^{221}} \qquad X_V = 1 - X_A - X_C$$

Sans inhibiteur (50°F)



Vatérite : 2Θ = 27,04 ; I_v = 116421,88

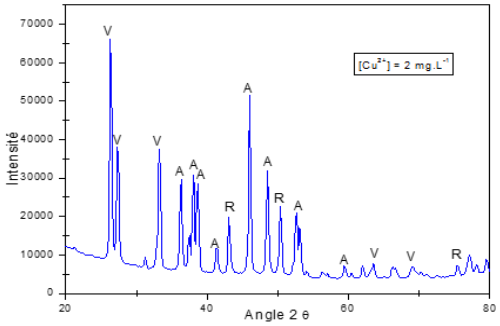
Aragonite : 2Θ = 47,54 ; I_A = 6047,4

$$X_A = \frac{3.157 \times I_A^{221}}{I_C^{104} + 3.157 \times I_A^{221} + 7.691 \times I_V^{110}}$$

X_A = 2,1%

X_V = 100 – 2,1 = 97,9%

$CuCl_2$, $2H_2O$ (50°F)



Vatérite : 2Θ = 26,16 ; I_v = 66135,17

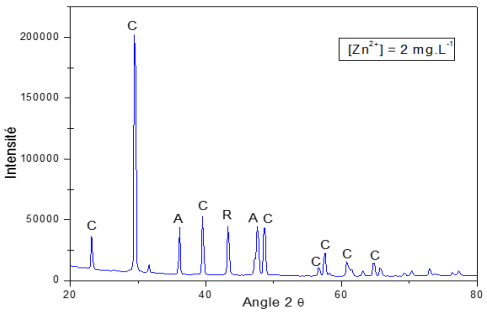
Aragonite : 2Θ = 45,95 ; I_A = 51850,5

$$X_A = \frac{3.157 \times I_A^{221}}{I_C^{104} + 3.157 \times I_A^{221} + 7.691 \times I_V^{110}}$$

X_A = 24,3%

X_V = 100 – 24,3 = 75,7%

$ZnCl_2$ (50°F)



Calcite : 2Θ = 29,5; I_v = 202881,8

Aragonite: 2Θ = 47,4; I_A = 43973,1

$$X_C = \frac{I_C^{104}}{I_C^{104} + 3.157 \times I_A^{221}}$$

X_C = 59,3%

X_A = 100 – 59,3 = 40,7%

Annexe 2 : Présentation des résultats DRX des solutions calcocarboniques en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs

$CuCl_2$, $2H_2O$

25°F **50°F**

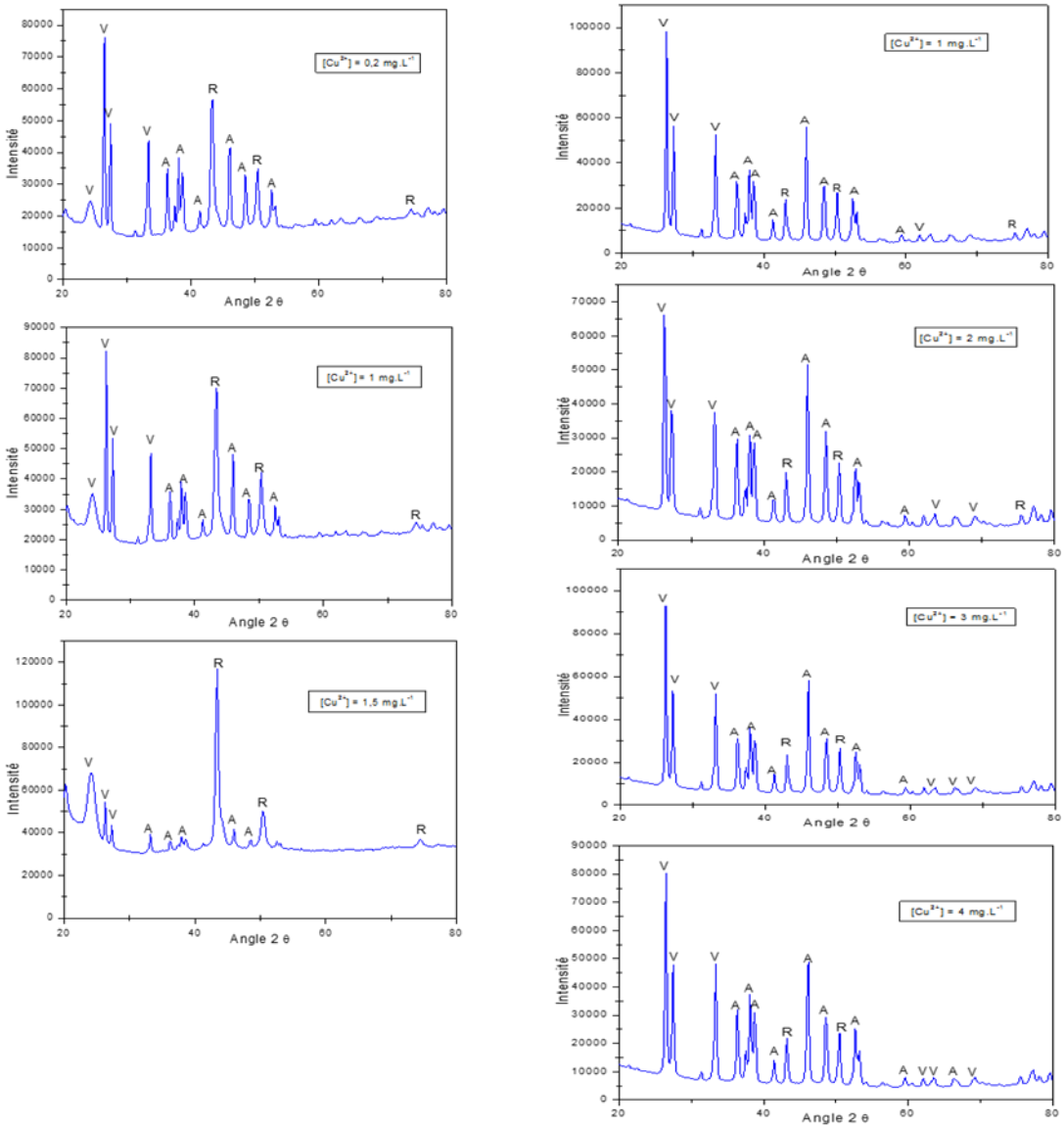


Figure 1 : Diagramme DRX des solutions calcocarboniques pures en présence de différentes concentrations de $CuCl_2$, $2H_2O$

$CuSO_4$

25°F **50°F**

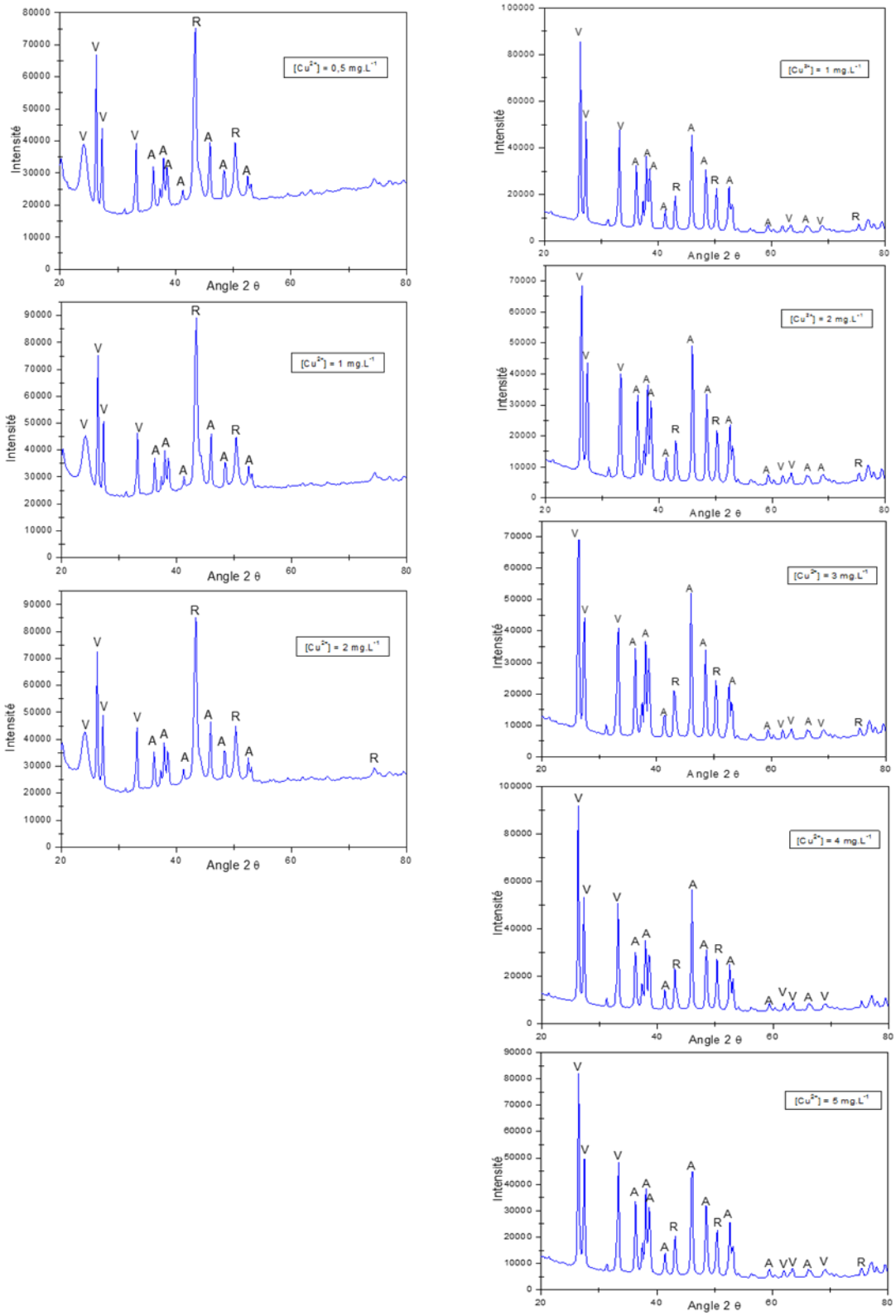


Figure 2 : Diagramme DRX des solutions calcocarboniques pures en présence de différentes concentrations de $CuSO_4$

$ZnCl_2$

25°F **50°F**

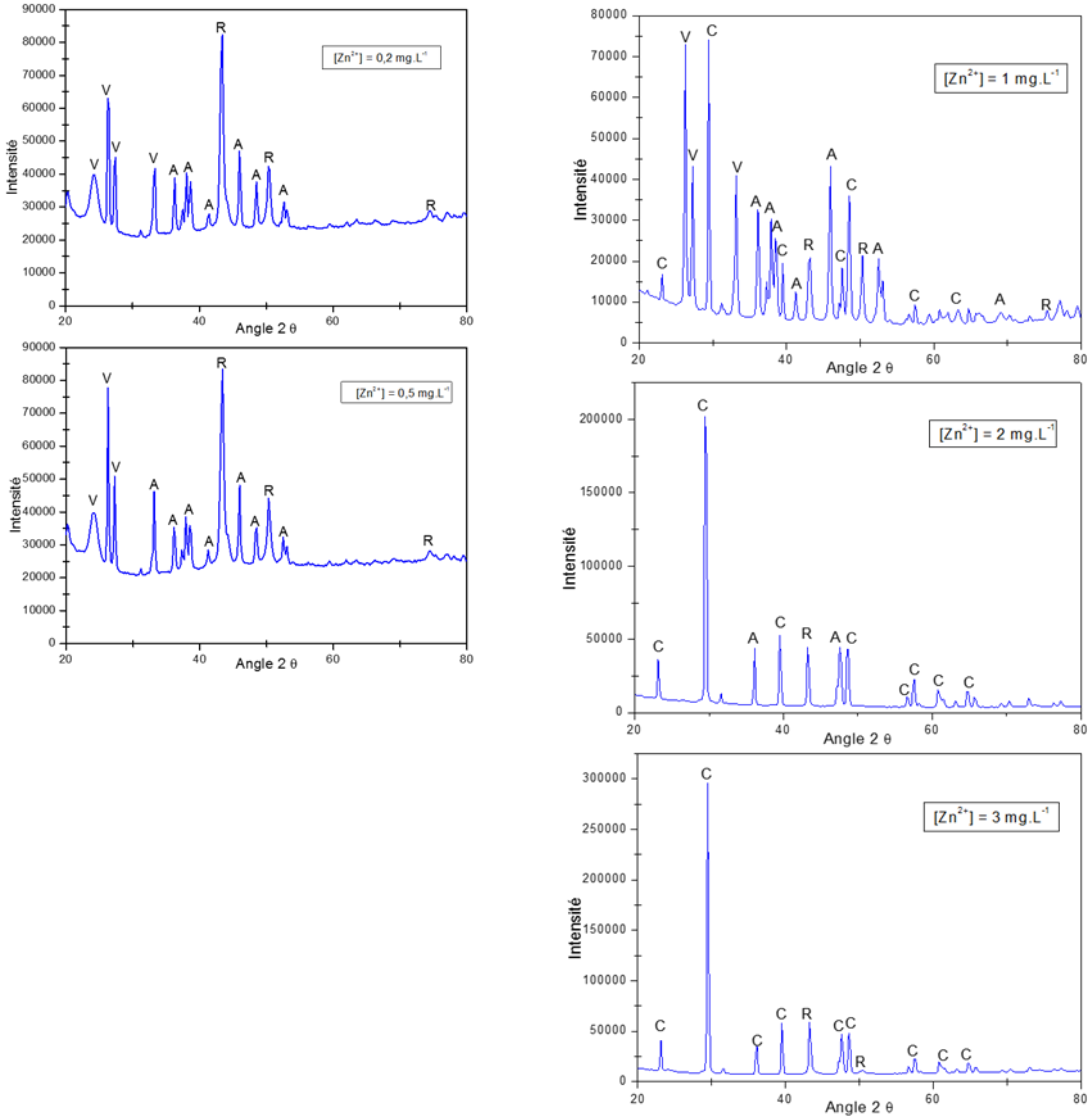


Figure 3 : Diagramme DRX des solutions calcocarboniques pures en présence de différentes concentrations de $ZnCl_2$

$Zn(NO_3)_2$, $4H_2O$

25°F **50°F**

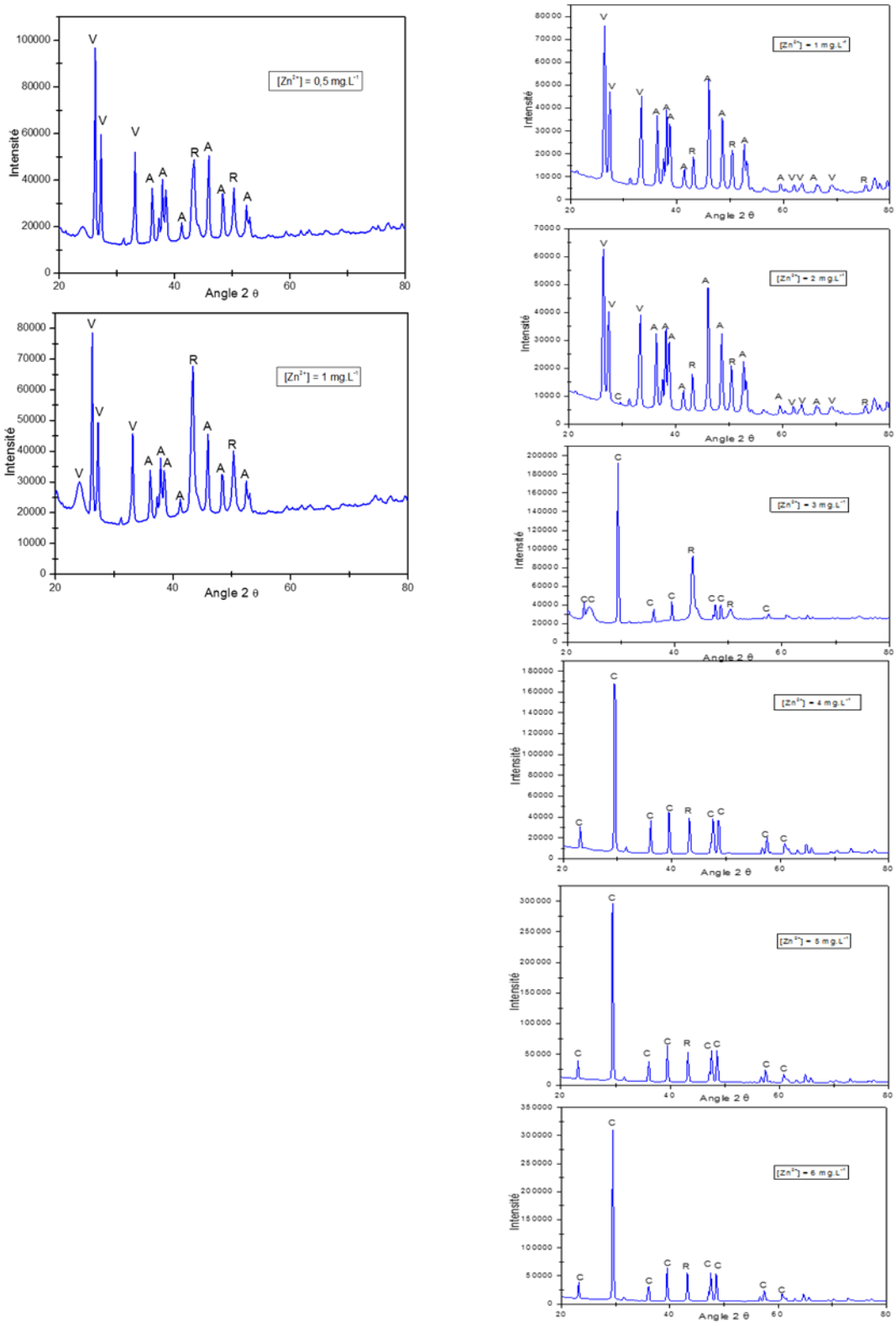


Figure 4 : Diagramme DRX des solutions calcocarboniques pures en présence de différentes concentrations de $Zn(NO_3)_2$, $4H_2O$

Surface du quartz **Poudre récupérée**

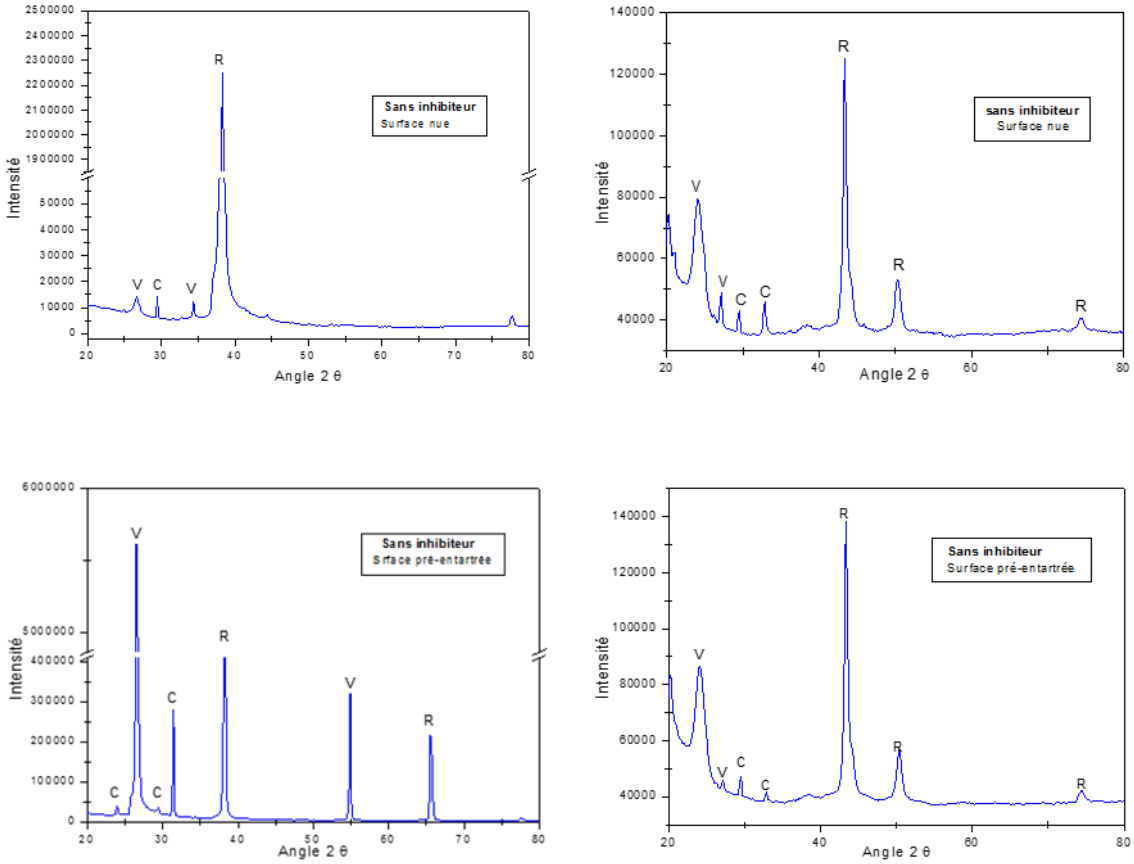


Figure 5 : Diagramme DRX obtenus pour une surface nue et une surface entartrée avec une solution du carbonate de calcium

Surface du quartz **Poudre récupérée**

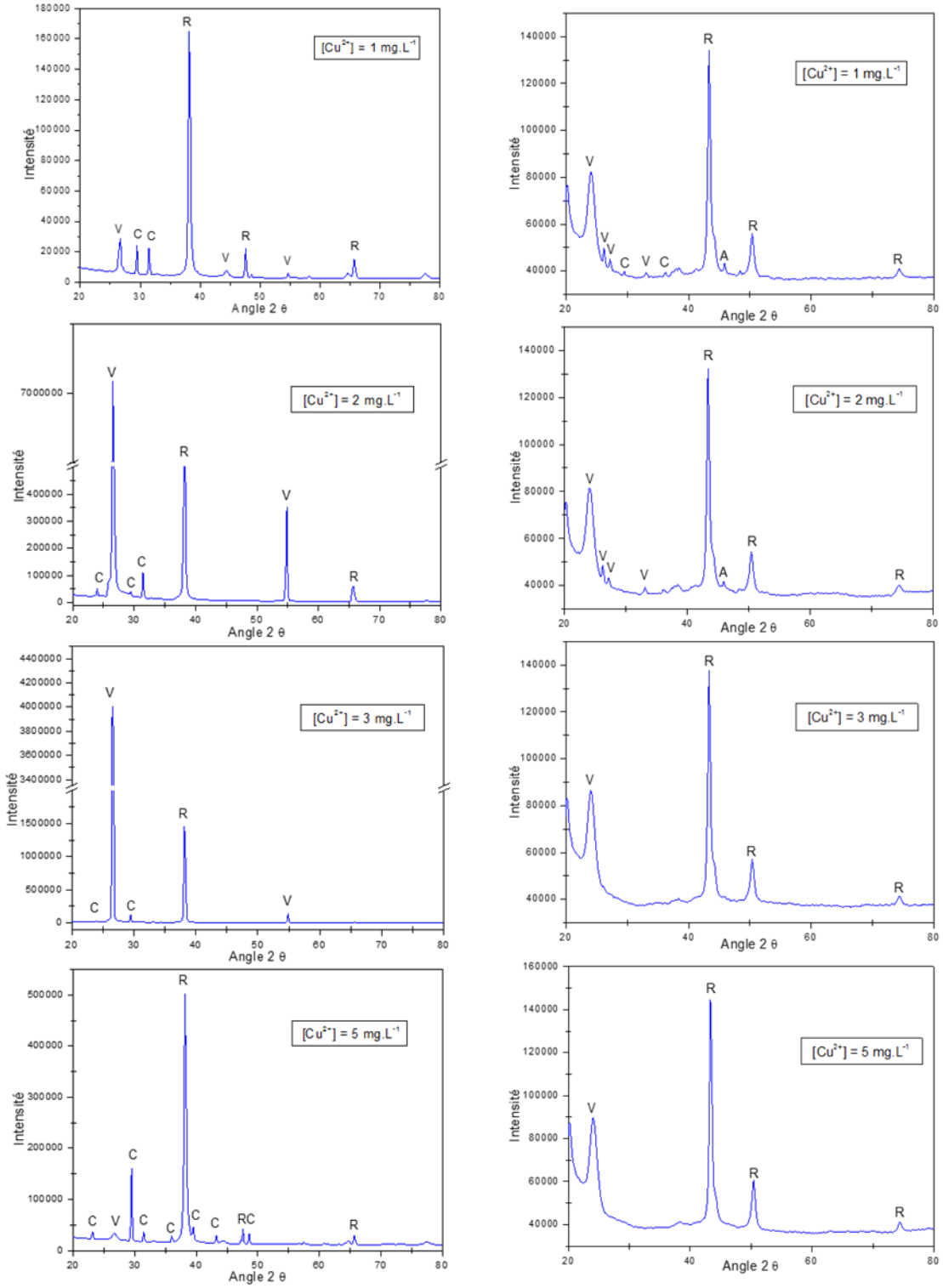


Figure 6 : Diagramme DRX des précipités solides déposés sur la surface pré-entartrée en présence du chlorure de cuivre

Surface du quartz **Poudre récupérée**

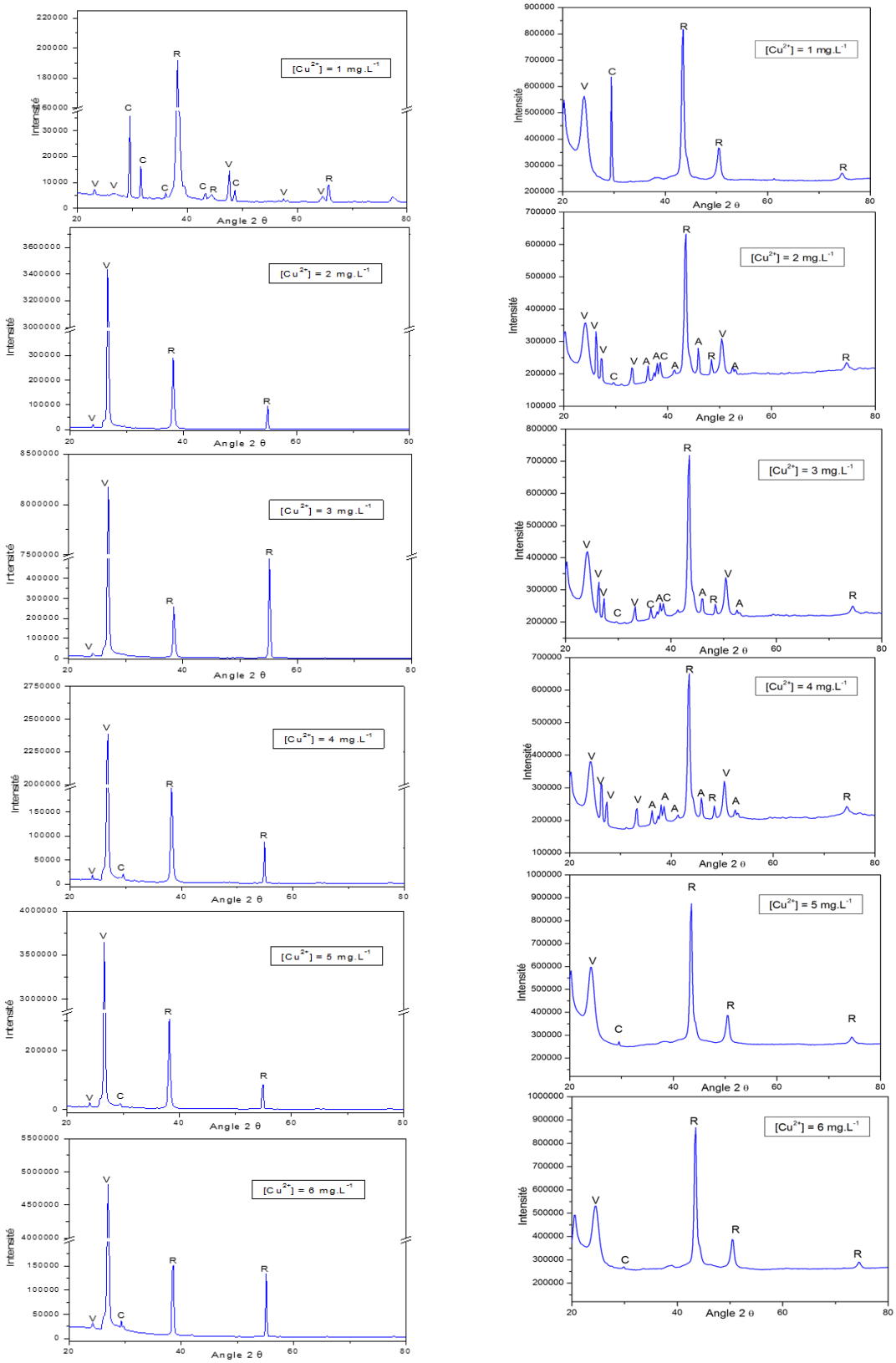


Figure 7 : Diagramme DRX des précipités solides déposés sur la surface pré-entartrée en présence du sulfate de cuivre

Surface du quartz **Poudre récupérée**

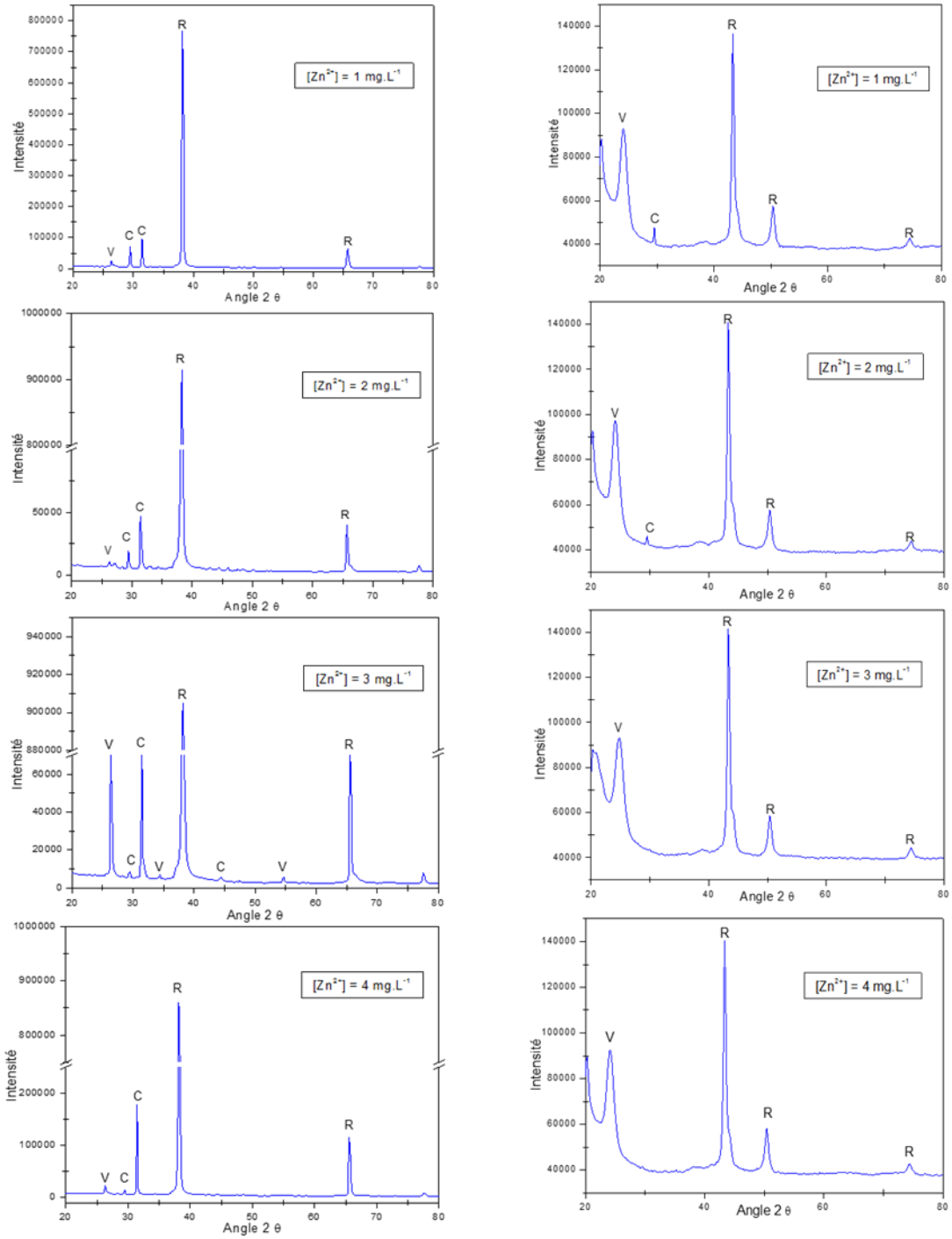


Figure 8 : Diagramme DRX des précipités solides déposés sur la surface pré-entartrée en présence du chlorure de zinc

Surface du quartz **Poudre récupérée**

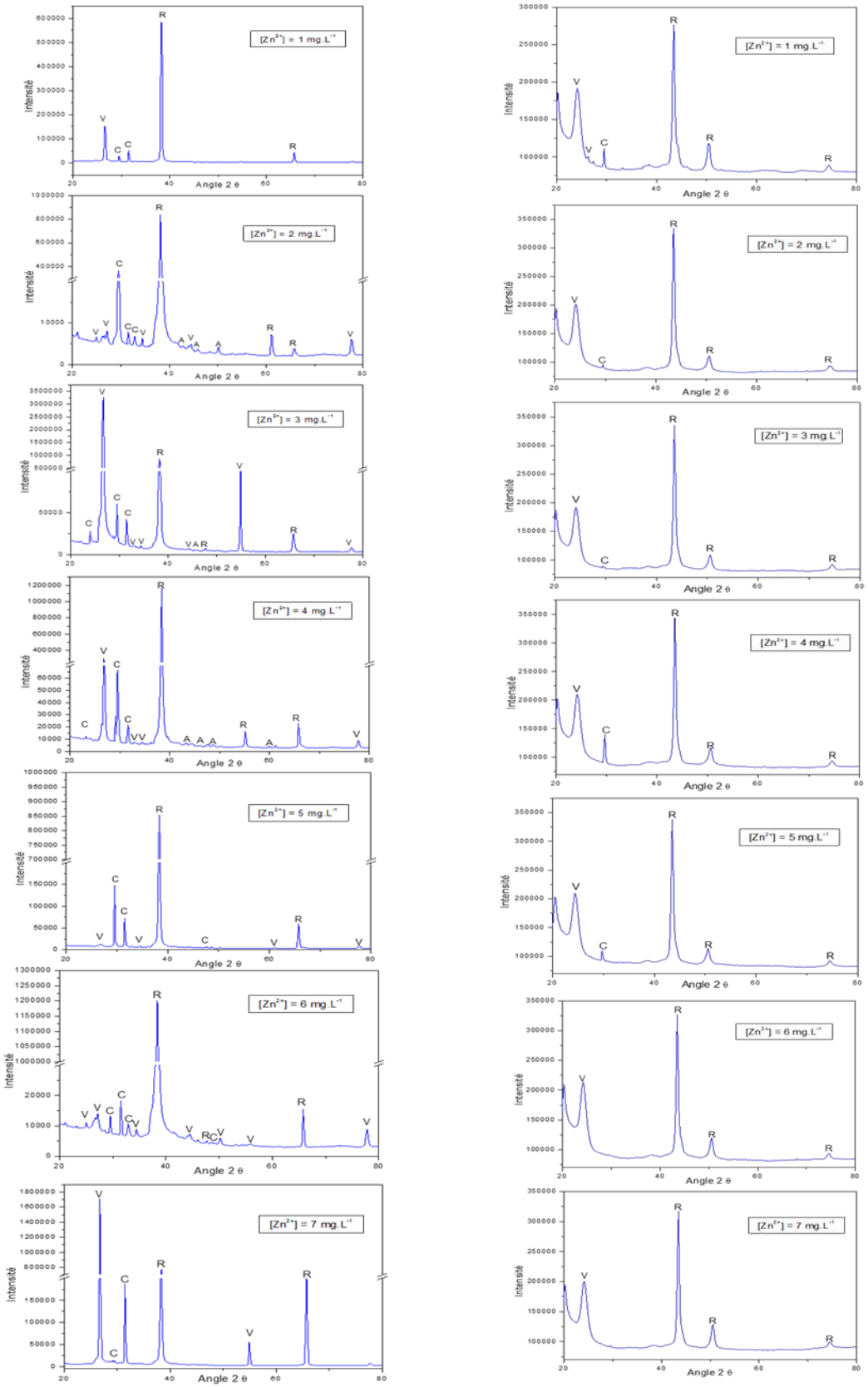


Figure 9 : Diagramme DRX des précipités solides déposés sur la surface pré-entartrée en présence du nitrate de zinc

Annexe 3 : Mesures de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB : Film sol-gel dopé par des ions Cu^{2+} et Zn^{2+}

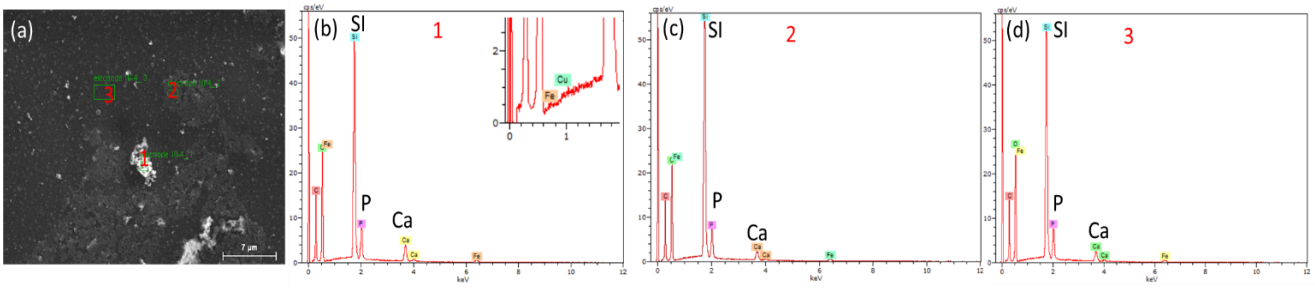


Figure 10 : (a) Photo MEB et analyse EDX, (b) la zone 1 (c) la zone 2 et(d) la zone 3, du film sol–gel déposé sur l'acier au carbone en présence de 10^{-4} mol de Cu^{2+}.

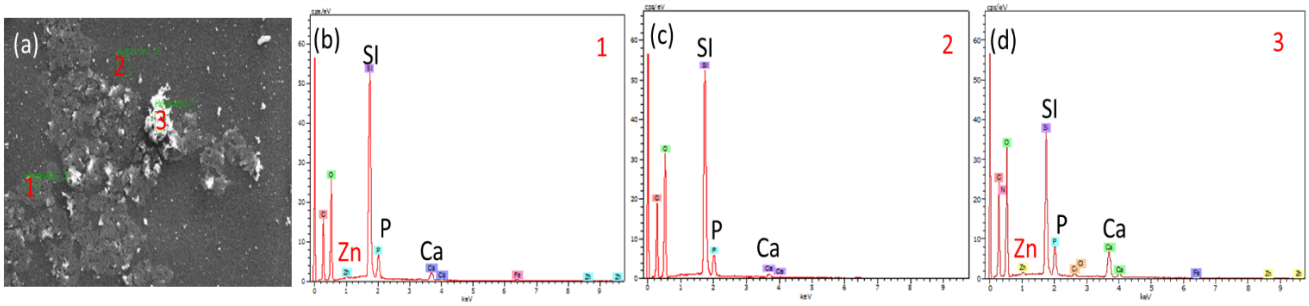


Figure 11 : (a) Photo MEB et analyse EDX, (b) la zone 1, (c) la zone 2 et (d) la zone 3, du film déposé sur acier au carbone en présence d'ions zinc à 10^{-4} mol.

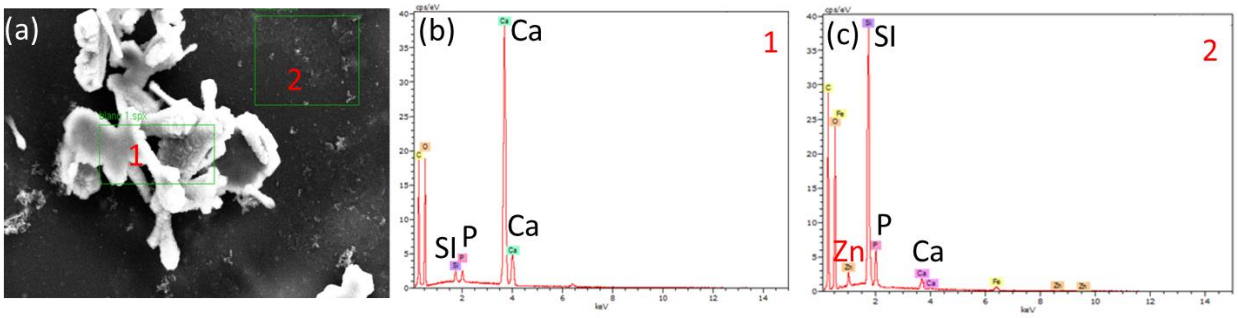


Figure 12 : (a) Photo MEB et analyse EDX, (b) la zone 1 et (c) la zone 2, du film déposé sur acier au carbone en présence d'ions zinc à 10^{-3} mol.

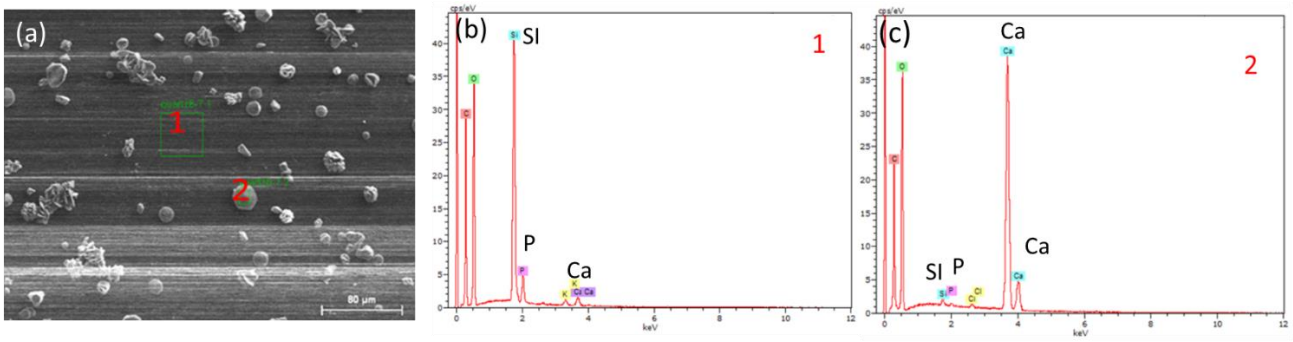


Figure 13 : (a) Photo MEB, analyse EDX, (b) la zone 1 et (c) la zone 2 de la surface d'acier inoxydable recouverte par un film sol–gel dopé d'ions cuivre à 10^{-5} mol après un test de QCM.

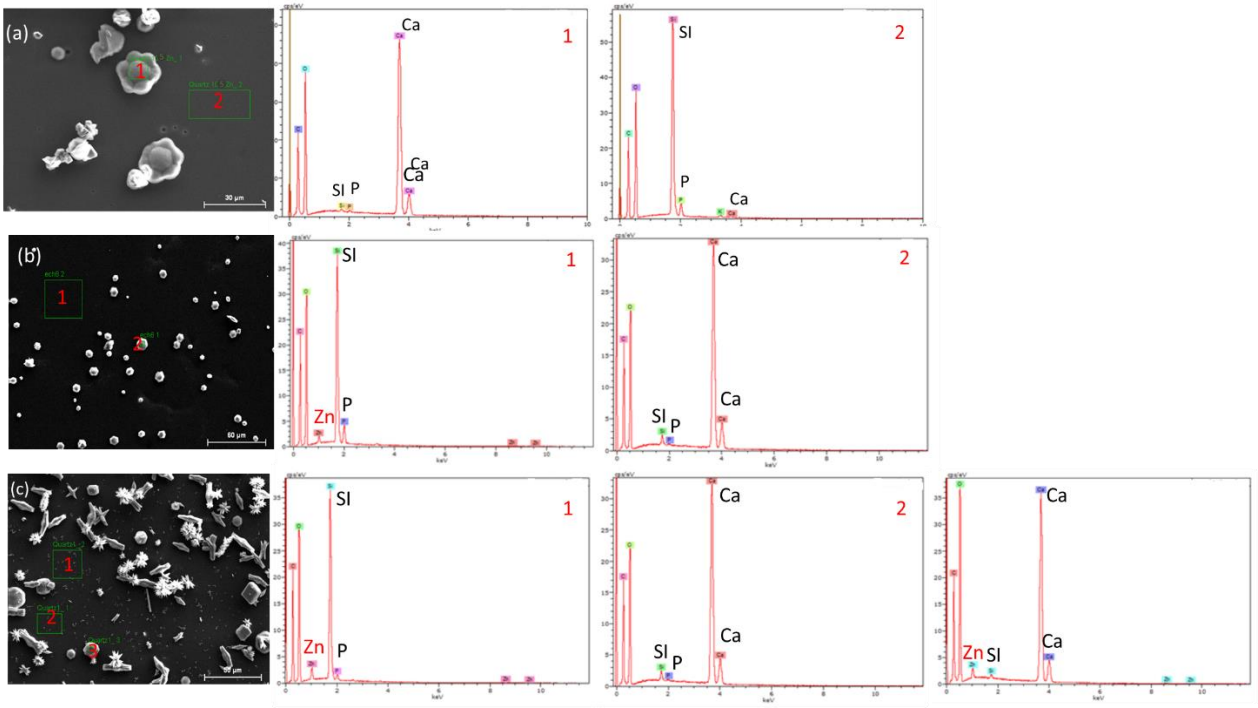


Figure 14 : Analyse EDX de la surface de l'acier inoxydable recouverte par un film sol-gel dopés par des ions Zn2+ avec (a) 10^{-5} mol, (b) 10^{-3} mol et (c) 10^{-2} mol.

Annexe 4 : Mesures de diffraction des rayons X : Film sol-gel dopé par des ions Zn^{2+}

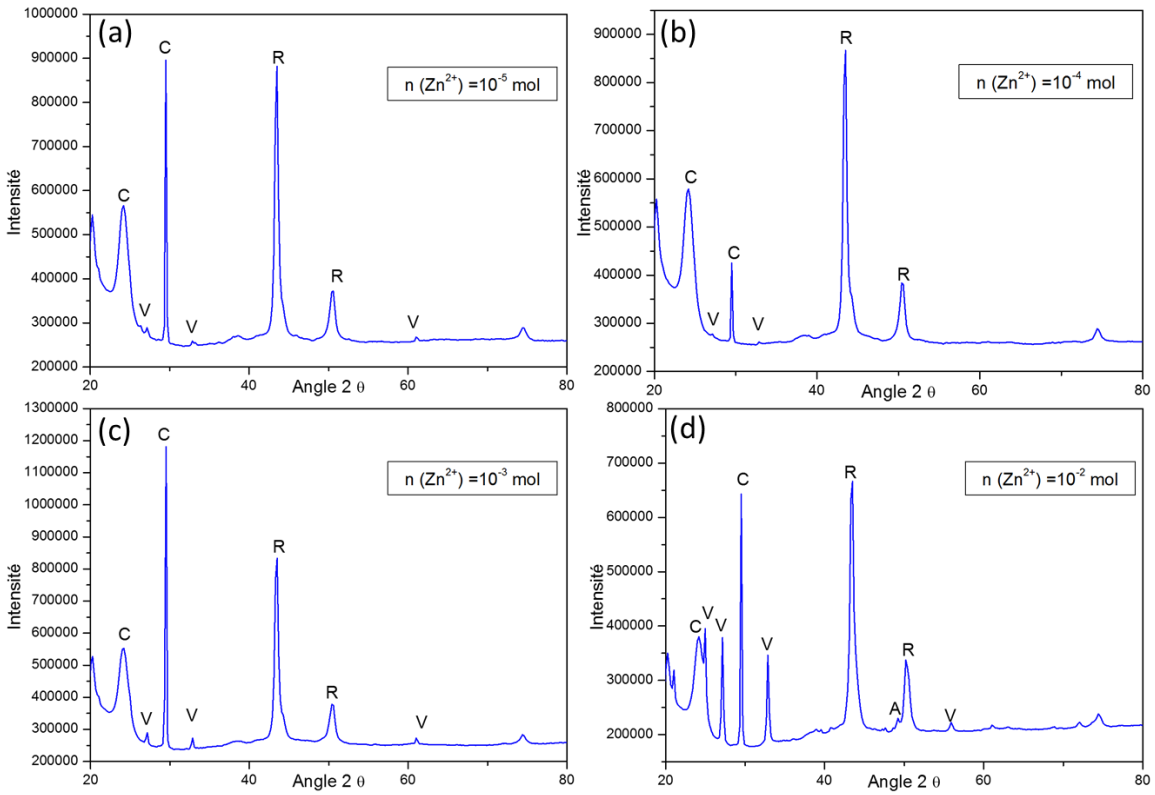


Figure 15 : Spectres DRX des précipités formés en solution récupéré à la fin de l'étude par voie sol–gel des films dopés par des ions zinc avec (a) 10^{-5} mol, (b) 10^{-4} mol, (c) 10^{-3} mol et (d) 10^{-2} mol.