



HAL
open science

Etude expérimentale et modélisation par bilans de populations des cinétiques de nucléation de croissance d'opérations discontinues de cristallisation par refroidissement en absence et en présence d'impuretés.

Nesrine Gherras

► **To cite this version:**

Nesrine Gherras. Etude expérimentale et modélisation par bilans de populations des cinétiques de nucléation de croissance d'opérations discontinues de cristallisation par refroidissement en absence et en présence d'impuretés.. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011EMSE0637 . tel-00721835

HAL Id: tel-00721835

<https://theses.hal.science/tel-00721835>

Submitted on 30 Jul 2012

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.



NNT : 2011 EMSE 0637

THÈSE

présentée par

Nesrine GHERRAS

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne
Spécialité : Génie des procédés

Etude expérimentale et modélisation par bilans de populations des cinétiques de nucléation de croissance d'opérations discontinues de cristallisation par refroidissement en absence et en présence d'impuretés.

Soutenue à Saint Etienne, le 22 Décembre 2011

Membres du jury

Président :	Stéphane VESSLER	Directeur de recherche, Université de Luminy, Marseille
Rapporteurs :	Gérard COQUEREL	Professeur, Université de Rouen, Rouen
	Edouard PLASARI	Professeur, INPL, Nancy
Examineur(s) :	Stéphane VESSLER	Directeur de recherche, Université de Luminy, Marseille
	René David	Professeur, EMAC, Albi
Directeur(s) de thèse :	Gilles FEVOTTE	Professeur, UCBL, ENSMSE, Lyon, St Etienne
Co-directeur(s) de thèse :	Michel COURNIL	Professeur, ENSMSE, ST Etienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS

STOLARZ	Jacques		Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	MR	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia	PR 0	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Dernière mise à jour le : 13 septembre 2010

Remerciements,

Cette thèse a été réalisée au Centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St Etienne.

Je remercie Monsieur Christophe Pijolat, directeur du centre de m'y avoir accueillie.

Je tiens aussi à remercier Messieurs Gérard Coquerel et Edouard Plasari qui ont accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs et Messieurs Stéphane Vessler et René David de faire partie du jury en tant qu'examineurs.

Je tiens à remercier Gérard Pèpe directeur de recherche au GCOM2 à Marseille pour son aide précieuse.

Je tiens à exprimer toute ma sympathie à Alain, Fabien, Jean pierre, Olivier, Fred et Marie Claude pour leur aide et leur investissement dans la réalisation des montages expérimentaux et la réalisation de différentes analyses.

Je tiens à remercier Yamina pour son aide, ses conseils et son aide précieuse, Eric pour son aide et sa disponibilité, Andrée Aimée pour nos discussions et ta gentillesse et ton écoute.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Mr Gilles Févotte qui, en me proposant cette étude, m'a accordée sa confiance et m'a encadrée avec beaucoup d'enthousiasme et y a consacré une partie précieuse de son temps et de son passe temps. Son contact a été très enrichissant et formateur.

Je remercie également Mr Michel Cournil pour avoir co-encadré ce travail malgré ses très nombreuses occupations au sein de l'école.

Un grand merci à mes amis : Amina, Ben, Yamina, Assia, Manue, Hanane, Amara, Fred, et les autres. Je connais certains d'entre vous depuis longtemps, les autres depuis trois ans. Grâce à vous tous, ces trois dernières années furent 'mouvementées' et très enrichissantes : que de repas, de bons et moins bons moments partagés ensembles autour d'évènements très importants de nos vies.

Enfin, Je remercie mes parents et mes sœurs pour avoir respecté mes choix et pour leur soutien, ma belle famille pour leurs encouragements et Guillaume qui a su me soutenir, m'encourager, me 'supporter' dans les moments difficiles et qui m'a donnée la force d'aller jusqu'au bout de ce travail.

Table des Matières

Chapitre 1 : Introduction	11
1.1. <i>Cristallisation et ingénierie des particules</i>	12
1.2. <i>Comprendre le rôle des impuretés</i>	13
1.3. <i>Objectifs de la thèse et méthodologie adoptée</i>	14
1.4. <i>Plan de thèse</i>	15
Chapitre 2 : Rappels bibliographiques.....	17
2.1. <i>La solubilité et la sursaturation.....</i>	18
2.1.1. <i>La solubilité.....</i>	19
2.1.2. <i>Effet des impuretés sur la solubilité</i>	20
2.1.3. <i>La sursaturation</i>	21
2.2. <i>La nucléation</i>	21
2.2.1. <i>Théorie classique de la nucléation primaire homogène (CNT).....</i>	23
2.2.2. <i>Mécanismes de nucléation</i>	26
2.2.3. <i>Mesures de la cinétique de nucléation</i>	29
2.2.4. <i>Effet des impuretés sur la nucléation</i>	30
2.3. <i>Croissance cristalline</i>	31
2.3.1. <i>Structure de l'interface cristalline</i>	31
2.3.2. <i>Modèles de croissance</i>	34
2.4. <i>Effet des impuretés sur la vitesse de croissance des cristaux</i>	35
2.4.1. <i>Généralités</i>	35
2.4.2. <i>Les isothermes d'absorption des impuretés</i>	35
2.4.3. <i>Les modèles d'inhibition de la cinétique de croissance faisant suite à l'adsorption d'impuretés</i>	36
2.4.4. <i>Facteur d'efficacité d'absorption des impuretés</i>	45
2.4.5. <i>Une adsorption d'impuretés « Temps-dépendante » ou en « régime transitoire »</i>	48
2.5. <i>Equations de base usuelles des cinétiques de croissance en présence d'impuretés en fonction de la sursaturation</i>	52
2.6. <i>Effet promoteur sur la croissance</i>	54
2.7. <i>Incorporation des impuretés</i>	56
2.7.1. <i>Aspects théoriques de la ségrégation (Equilibre de séparation).....</i>	56
2.7.2. <i>Equilibre de séparation : entre la théorie et la pratique expérimentale</i>	59
2.7.3. <i>Séparation en dehors de l'équilibre (Non Equilibrium séparation).....</i>	60
2.7.4. <i>Mécanismes d'incorporation des impuretés</i>	62
2.8. <i>Discrimination expérimentale des modes de rétention des impuretés</i>	62
2.9. <i>Conclusions</i>	64
Chapitre 3 : Suivi expérimental de la cristallisation de l'oxalate d'ammonium monohydrate	71
3.1. <i>Introduction</i>	72
3.2. <i>Montage expérimental</i>	72
3.3. <i>Suivi in situ de la sursaturation par spectroscopie ATR-FTIR</i>	73
3.3.1. <i>Principaux résultats</i>	74
3.3.2. <i>Conclusion</i>	75
3.4. <i>Analyse d'image en ligne</i>	76
3.4.1. <i>Généralités</i>	76
3.4.2. <i>Acquisition de l'image</i>	77
3.4.3. <i>Traitement des images</i>	77
3.4.4. <i>Représentation graphique d'une distribution granulométrique</i>	78

3.4.5. Validation de la mesure granulométrique	79
3.4.6. Avantages et limitations de l'analyse d'images	80
3.5. Conclusion	81
Chapitre 4 : Etude expérimentale de la cristallisation de l'oxalate d'ammonium monohydrate en absence et en présence de sulfate de nickel	84
4.1. Etude expérimentale de la cristallisation de l'oxalate d'ammonium pur	85
4.1.1. Système modèle	85
4.1.2. Spéciation de l'oxalate d'ammonium monohydrate en solution	85
4.1.3. Caractérisation du solide cristallin AO	87
4.2. Etude expérimentale de la cristallisation hétérotherme nonensemencée de l'oxalate d'ammonium monohydrate pur	87
4.2.1. Mesure de la solubilité	87
4.2.2. Effet de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation	88
4.2.3. Conclusions générales sur la caractérisation cinétique expérimentale du système pur	118
4.3. Etude expérimentale de la cristallisation hétérotherme nonensemencée de l'oxalate d'ammonium monohydrate en présence de sulfate de nickel	119
4.3.1. Système modèle et impureté	119
4.3.2. Dispositif expérimental, techniques de suivi en ligne et étalonnage IR	119
4.3.3. Mesure de la solubilité	119
4.3.4. Expériences de cristallisation par refroidissement de l'oxalate d'ammonium monohydrate en présence de quantités variables de sulfate de nickel	136
4.3.5. Morphologie de croissance et distributions granulométriques	154
4.3.6. Hypothèses sur le mode d'action des impuretés	165
4.3.7. Estimation des cinétiques de croissance	179
4.3.8. Conclusions : Caractérisation expérimentale du système AO+NiSO ₄	184
4.4. Conclusion générale	185
Chapitre 5 : Résultats de la modélisation par bilan de population et identification cinétique	193
5.1. Identification des cinétiques de nucléations et de croissance de l'AO pur	195
5.1.1. Cinétiques choisies	195
5.1.2. Procédure d'identification paramétrique	196
5.1.3. Résultats de la simulation et estimation paramétrique	197
5.1.4. Conclusions partielles sur la modélisation de la cristallisation de solution aqueuses pures d'AO	210
5.2. Identification des cinétiques de nucléations et de croissance de l'AO en présence de NiSO ₄	212
5.2.1. Essais de simulation préliminaires	212
5.2.2. Etude en simulation de la possibilité de nucléations multiples	212
5.2.3. Amélioration du modèle pour la simulation de l'effet d'impuretés	217
5.3. Conclusions générales	224
Chapitre 6 : Conclusions et perspectives	261
6.1. Importance de l'étude réalisée	262
6.2. Contributions et perspectives	263
6.2.1. Cristallisation de l'oxalate d'ammonium monohydrate pur	263
6.2.2. Cristallisation de l'oxalate d'ammonium monohydrate en présence de NiSO ₄	264

TABLE DES MATIERES - ANNEXES

Annexe 1 : Méthodes de mesures expérimentales des cinétiques de nucléation	268
1.1. Notions de zone métastable, temps d'induction et détermination de la cinétique de nucléation	269
1.2. Approche classique de Nývlt	269
1.3. Nouvelles interprétations de la largeur de zone métastable	271
1.3.1. Approche de Sangwal dite de Nývlt modifiée.....	271
1.3.2. Approche 3D-CNT de Sangwal	273
1.3.3. Approche de Kubota	274
1.3.4. Approche faisant appel à la croissance des essaims moléculaires	275
1.4. Temps d'induction	276
1.4.1. Cas où la nucléation est prédominante	277
1.4.2. Approche de Kubota	278
1.4.3. Approche de Kim et Mersmann [2]	279
1.4.4. Cas où la nucléation et la croissance coexistent : Approche de Kashiev	280
1.4.5. Cas où la croissance prédomine	280
Annexe 2: Modélisation moléculaire.....	283
2.1 Modification de l'habitus du cristal	283
2.1.1. Reconnaissance moléculaire à l'interface des cristaux	283
2.1.2. Effets de la stéréochimie du cristal, impureté, solvant sur la cinétique de croissance	283
2.1.3. Modélisation moléculaire, ingénierie cristalline et procédés chimiques	283
2.2 Simulation et modélisation moléculaires	284
2.2.1. Modélisation de l'habitus cristallin	284
2.2.2. Modélisation de l'habitus cristallin	285
2.3 Présentation de GenMol [®]	288
2.3.1. Prédiction de la morphologie dans le vide	290
2.3.2. Modélisation de la morphologie cristalline (GenMol [®]).....	291
2.3.3. Modélisation de l'adsorption	293
Annexe 3: Suivi expérimental de la cristallisation de l'oxalate d'ammonium monohydrate	297
3.1. Suivi in situ de la sursaturation par spectroscopie ATR-FTIR	297
3.1.1. Principe	297
3.1.2. Appareillage	297
3.2. Etalonnage	299
3.2.1. Caractérisation du spectre IR du système d'étude : l'oxalate d'ammonium monohydrate	300
3.2.2. Généralités et pré-requis pour l'étalonnage	301
3.2.3. Protocole d'étalonnage (d'échantillonnage)	305
3.3. Création du modèle d'étalonnage	306

3.4. Validation du modèle	306
3.5. Optimisation du modèle et résultats de validation du modèle choisi	307
3.5.1. Optimisation du modèle	307
3.5.2. Validation de la mesure sur des solutions limpides	308
3.6. Pérennité des étalonnages	310
3.7. Analyse d'images : Validation de la mesure granulométrique	313
Annexe 4-1: Caractérisation de l'AO pur et cristallisé en présence de NiSO₄.....	323
Annexe 4-2: Calcul du facteur d'efficacité « η »	337
Annexe 5.1 : Résolution de l'EBP par la méthode des caractéristiques	340
5.1. Introduction	340
5.2. Bilan de population monodimensionnel pour la modélisation de la cristallisation	342
5.3. Résolution des bilans de population en cristallisation.....	343
5.3.1. Cas du système pur	346
5.3.2. Cas du système impur	349
5.4. Conclusion.....	351
Annexe 5.2 : Démonstration Chapitre 5	353

NOMENCLATURE

CONSTANTES

k_B constante de Boltzmann $1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
 R_G constantes des gaz parfaits $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 N_A nombre d'Avogadro $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

LETTRES CLASSIQUES

A_{hom} facteur pré-exponentiel de nucléation primaire homogène [$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$]
 C concentration en soluté [kg.kg^{-1}]
 C^* solubilité [mol.mol^{-1}]
 C_i concentration de l'impureté [mol.m^{-3}]
 CL_i domaine de taille couvert par la classe granulométrique i [m]
 C_S concentration en solide dans la suspension [mol.m^{-3}]
 ΔC sursaturation absolue [kg.kg^{-1}]
 D épaisseur de la couche de diffusion [m]
 G vitesse de croissance linéaire [m.s^{-1}]
 G enthalpie libre [J.mol^{-1}]
 ΔG variation globale d'enthalpie libre du germe [J.mol^{-1}]
 H enthalpie [J.mol^{-1}]
 ΔH_m enthalpie molaire de fusion [J.mol^{-1}]
 E_{ads} énergie d'adsorption des impuretés [J.mol^{-1}]
 I nombre total de classes granulométriques [Nb]
 K constante d'adsorption de Langmuir [$\text{mol}^{-1} \text{ m}^3$]
 K coefficient de ségrégation [-]
 kg coefficient cinétique de croissance [s.m^{-1}]
 m_i masse des particules de la classe i [kg]
 N vitesse de rotation du mobile d'agitation [s^{-1}]
 $N[a b]$, nombre de particules de taille comprise entre a et b par unité de volume [Nb.m^{-3}]
 N_{Tot} nombre totale de particule par unité de volume [Nb.m^{-3}]
 n_i nombre de particules dont la taille est comprise dans l'intervalle de la classe i [Nb]
 q_i^{ads} concentration surfacique des impuretés adsorbées [mol/cm^2]
 q_i^{mono} est la concentration surfacique des impuretés adsorbées selon un mécanisme monomoléculaire couvrant entièrement une couche de surface [mol/cm^2]
 r_{3D}^* rayon du germe 3D critique [m]
 RN_1 vitesse de nucléation primaire homogène [$\text{Nbre.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$]
 RN_2 vitesse de nucléation primaire hétérogène [$\text{Nbre.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$]
 S_c surface de cristaux disponible par volume de suspension [$\text{m}^2.\text{m}^{-3}$]
 T température de la solution [K]
 T_m température de fusion du soluté [K]
 V_m volume molaire du solvant [$\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}$]
 $v_{i,j}$ volume de la particule j , dont la taille est comprise dans la classe i [m^3]
 V_{tot} volume de la suspension [m^3]
 x_i solubilité exprimée en fraction molaire [-]
 x_i fraction granulométrique en nombre de la classe i [-]
 x_i fraction granulométrique en masse de la classe i [-]
 $x_{1,\text{liq}}$ est la fraction molaire des impuretés dans la phase liquide

x_{sol} fraction massique ou molaire de l'impureté dans le solide cristallin [-]
 x_{liq} fraction massique ou molaire de l'impureté en solution [-]
 $x_{I,sol}$ fraction molaire de l'impureté dans la phase solide [-]
 $x_{H,sol}$ fraction molaire du soluté dans la phase solide [-]
 $x_{I,liq}$ fraction molaire de l'impureté dans la phase liquide [-]
 $x_{H,liq}$ fraction molaire du soluté dans la phase liquide [-]
 $x_{H,liq}^{sat}$ solubilité du soluté [-]
 $x_{I,liq}^{sat}$ solubilité de l'impureté dans la solution [-]

LETTRES GRECQUES

α facteur d'efficacité de l'adsorption de l'impureté [-]
 β rapport de sursaturation [-]
 δa épaisseur de la couche d'adsorption [m]
 $\Gamma_{2\infty}$ concentration de l'additif adsorbé permettant un recouvrement complet de la surface [mol m⁻³]
 ε puissance d'agitation dissipée par unité de volume [W.kg⁻¹]
 φ angle de contact germe/substrat [rad]
 γ_0 tension interfaciale du liquide pur (solvant) [J.m⁻²]
 γ_{eff} tension interfaciale de la solution contenant l'impureté [J.m⁻²]
 $\gamma_{l,liq}^{sat}$ coefficient d'activité de l'impureté à l'équilibre [-]
 $\gamma_{l,liq}$ coefficient d'activité de l'impureté a un instant donné dans la solution [-]
 ρ masse volumique du cristal [kg.m⁻³]
 θ taux d'adsorption de l'impureté [-]
 τ constante de temps d'adsorption de l'impureté [s]
 φ_S facteur de forme surfacique [-]
 φ_V facteur de forme volumique [-]
 Ψ densité de population en nombre [Nb.m.m⁻³]
 σ sursaturation relative [-]
 Ω volume moléculaire [m³.molécule⁻¹]

Chapitre 1: Introduction

1.1. Cristallisation et ingénierie des particules

La cristallisation en solution est une technique de purification et de séparation largement employée dans la production de particules dans les domaines de la chimie fine et de la pharmacie. Plus de 90% des produits pharmaceutiques contiennent des principes actifs généralement cristallins [1].

L'avantage de cette opération est qu'elle permet à la fois la purification et la mise en forme des produits dont la qualité (pureté chimique, stabilité, granulométrie, etc.) et les propriétés d'usage constituent une préoccupation majeure pour l'industriel.

La cristallisation, bien que connue dès l'antiquité (évaporation de l'eau de mer utilisée pour l'obtention du sel alimentaire), a pris une grande ampleur avec le développement de l'industrie et suscite chez de nombreux chercheurs un intérêt grandissant du fait de la complexité du phénomène. En effet, la difficulté de la cristallisation réside dans le nombre important de mécanismes concomitants qu'elle met en jeu (nucléation, croissance, agglomération, attrition,...) et dont il est difficile de découpler les effets.

De plus, la cristallisation a longtemps été considérée comme un secteur "à faible composante technologique" dans le domaine de la production chimique. C'est pourquoi, la cristallisation industrielle, en tant qu'opération unitaire à grande échelle, est encore aujourd'hui une technologie dont plusieurs aspects restent très mal connus.

Le processus de cristallisation définit tant la pureté chimique que les propriétés physiques des particules. La pureté chimique revêt une importance extrême lorsqu'il s'agit de produits pharmaceutiques du fait de son impact direct sur des effets thérapeutiques. Dans des médicaments contenant des molécules chirales, par exemple, la formation de solutions solides est un problème commun aboutissant aux modifications des propriétés du solide et induisant des modifications des profils de dissolution et donc la biodisponibilité du médicament.

Le contrôle des mécanismes intervenant lors de la cristallisation revient à la maîtrise de la méthode de cristallisation (continue, semi continue, évaporation, etc.) et des paramètres expérimentaux (température, pH, sursaturation, vitesse d'agitation, etc.) dont l'influence est plus ou moins déterminante sur chaque phénomène. La finalité de ce contrôle est d'obtenir un produit de haute qualité et de faciliter les opérations en aval telles que le lavage, la filtration, le séchage, le stockage et le transport, ces opérations étant généralement liées à la taille et au faciès des cristaux.

L'obtention d'une distribution en taille de cristaux (DTC) est directement liée à la compétition entre les différents mécanismes de cristallisation et, selon le phénomène favorisé, la DTC est plus ou moins resserrée.

Les cristaux formés peuvent donc avoir des tailles différentes mais également apparaître sous différentes phases (solvates, amorphes, etc.) selon les conditions du milieu de croissance. Particulièrement dans le domaine pharmaceutique, la présence d'impuretés dues au procédé de cristallisation vient s'ajouter aux contraintes classiques de cristallisation. Leur présence dans le milieu induit la possibilité de modifier des propriétés telles que la solubilité, les propriétés mécaniques, électriques, thermiques, optiques, la taille et le faciès des cristaux produits. Par conséquent, la performance des différents procédés qui mettent en jeu ces solides dépend à la fois de la nature et de la concentration d'impuretés qu'ils contiennent.

Un exemple bien connu est celui du Ritonavir[®], un antirétroviral fabriqué par le laboratoire Abbott [2]. Une seule forme cristalline fut identifiée lors du processus de développement. La possibilité de l'existence d'un polymorphe fut évoquée mais jugée, à ce stade, sans importance car le principe actif avait été développé pour une formulation orale semi-solide ou liquide en raison d'une faible biodisponibilité dans le solide. Cependant, après deux ans de production, une nouvelle forme solide, plus stable, a commencé à précipiter dans la formulation originale ayant des caractéristiques de dissolution significativement moins favorables comparée à l'originale. Ceci a eu pour conséquence une investigation couteuse visant à comprendre les causes de la formation de ce polymorphe indésirable afin d'en éviter l'apparition lors de la production. Cet exemple illustre par ailleurs l'importance de la prise en compte des conditions opératoires selon l'échelle considérée [3].

Enfin, les exigences réglementaires quant aux taux d'impuretés tolérés au sein des produits pharmaceutiques deviennent de plus en plus drastiques. C'est pourquoi, l'étude de l'effet des impuretés sur la cinétique de cristallisation ainsi que leur incorporation dans le solide produit présente un centre d'intérêt important en cristallisation.

1.2. Comprendre le rôle des impuretés

Des exemples typiques de l'effet des impuretés sur la cristallisation peuvent être retrouvés dans la vie courante. De tels phénomènes sont, par exemple, la minéralisation pathologique aboutissant à la formation de calculs rénaux humains ou la cristallisation de composants d'esters de méthyle d'acides gras saturés dans le biodiesel lorsque la température ambiante baisse, obturant les lignes de carburant et les filtres des moteurs.

Est considérée comme impureté toute substance étrangère au produit à cristalliser. Ainsi, tout autre composé délibérément ajouté au milieu ou contenu de façon inhérente dans le produit à cristalliser est considéré comme une impureté.

L'effet des impuretés sur la croissance des cristaux est connu depuis plus d'un demi-siècle pour son influence profonde sur l'apparence externe ou la morphologie des cristaux.

Cet effet a été initialement examiné dans la monographie classique de Buckley [4]. Après la publication de cette monographie, d'importants efforts ont été déployés pour la compréhension des mécanismes de base responsables de changements d'habitus de croissance de cristaux causés par des impuretés au niveau microscopique. Les premiers travaux importants dans ce domaine ont été publiés à la fin des années 1950 et des années 1960 où des modèles cinétiques théoriques décrivant le mouvement des marches à travers la surface d'un cristal ont été formulés en termes d'adsorption de particules d'impureté à la surface des terrasses [5], des gradins et des nœuds [6].

Durant cette période, Kern et coll. [7] ont étudié l'effet des impuretés sur la croissance des cristaux de métaux alcalins en fonction de la sursaturation, de la température et de la concentration d'impuretés. Ils ont proposé une interprétation structurale de la modification de la morphologie des cristaux basée sur la formation de couches bidimensionnelles d'impuretés adsorbées semblables aux couches qui se forment dans la croissance épitaxiale.

Pendant les années 1970 et le début des années 1980, l'investigation des effets des impuretés, porta sur l'étude expérimentale de la cinétique de croissance des cristaux en présence d'additifs. Nous pouvons citer les travaux de Boistelle et Simon [8] et de Davey [9]. Ces

auteurs ont étudié les vitesses de croissance des faces cristallines et de déplacement des couches en fonction de la concentration en impuretés et ont confronté les données expérimentales avec les différents modèles cinétiques d'adsorption d'impuretés.

Enfin, en termes d'ingénierie de la cristallisation, les travaux les plus récents portent sur le couplage : cinétique de cristallisation et modélisation moléculaire [10]. Ces travaux ont été initiés au début des années 1980 avec Berkovitch-Yellin et leurs collaborateurs [11] et portent sur la conception d'additifs structurellement spécifiques, appelés « tailor-made impurities », afin d'inhiber la croissance de faces cristallines présélectionnées.

Depuis la publication de la monographie de Buckley [4], la littérature sur les effets d'impuretés sur la croissance des cristaux s'est enrichie et a porté sur différents sujets : la modification de la morphologie cristalline, les cinétiques de croissance des cristaux en présence d'impuretés, le coefficient de ségrégation d'impuretés, la chimie d'adsorption appliquée à la croissance en solution, etc. Cependant, les données de la littérature sur le mécanisme d'action combiné des impuretés sur la cinétique de nucléation, de croissance et l'effet sur la CSD (Crystal Size Distribution) finale, lors d'un procédé de cristallisation s'opérant dans des conditions industrielles, demeurent insuffisamment documentées, d'où l'intérêt du présent travail.

1.3. Objectifs de la thèse et méthodologie adoptée

Jusqu'ici, la recherche industrielle et académique a surtout été consacrée à l'amélioration de la distribution de la taille et de la forme des cristaux, ces deux paramètres ayant une très forte incidence sur les propriétés des solides produits. En revanche, l'amélioration de la pureté chimique des cristaux (et donc des médicaments) fait plutôt l'objet d'études "artisanales", conduites au cas par cas dans les laboratoires industriels, sans que de véritables outils théoriques aient fait l'objet d'études universitaires publiées.

Le projet IPAPI, dont fait partie le travail présenté ici, vise à combler ce manque en proposant à la fois une méthode expérimentale d'étude de l'action des impuretés et des outils généraux de modélisation.

Nous nous intéressons dans le cadre de ce travail à l'action des impuretés sur la cinétique d'une cristallisation de type industriel. Il s'agit d'opérations de cristallisation par refroidissement linéaire, sans ensemencement et en mode discontinu.

Différentes expériences seront effectuées, sur une installation-pilote constituée d'un réacteur de 2,5 L, hautement instrumenté. L'objectif est d'étudier les effets des paramètres opératoires de cristallisation sur les caractéristiques du solide produit. Pour ce faire, plusieurs techniques analytiques avancées, in situ, seront utilisées afin de caractériser les deux phases en présence (continue et dispersée). On utilisera notamment la spectroscopie ATR FTIR pour la mesure de sursaturation, et l'analyse d'image in situ pour l'évaluation des distributions de tailles des cristaux.

En effet, la possibilité d'accumuler des données expérimentales portant sur l'évolution de la sursaturation et de la granulométrie in situ, de façon continue et en temps réel lors d'un procédé de cristallisation en absence et en présence de différents taux d'impuretés, permet une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

A partir des données expérimentales, il s'agira de proposer des modèles cinétiques de nucléation et de croissance tenant compte de l'action des impuretés et décrivant l'incorporation de celles-ci dans le solide produit. Ces modèles seront ensuite exploités pour la mise en place de modèles fondés sur les équations de bilans de populations.

1.4. Plan de thèse

Le manuscrit comporte six chapitres, et une série de six annexes.

Le premier fait office d'introduction générale.

Le chapitre 2 introduira les bases théoriques nécessaires à la compréhension des mécanismes fondamentaux de la cristallisation à savoir, la nucléation et la croissance des cristaux. Nous présenterons tout d'abord la théorie classique des milieux purs, puis la théorie relative à l'action des impuretés sur la nucléation, la croissance et l'habitus des cristaux.

Le chapitre 3 portera sur les techniques expérimentales utilisées pour le suivi de la cristallisation. Ainsi, il s'agira de présenter la spectroscopie ATR-FTIR et l'analyse d'images. Nous aborderons le principe général des méthodes, la méthodologie adoptée pour l'étalonnage, la validation de ces techniques et soulignerons enfin les avantages mais également les limites de ces dernières.

Le chapitre 4 portera sur la présentation des résultats expérimentaux concernant la cristallisation de système modèle pur et en présence d'impuretés. Dans un premier temps, les caractéristiques physico-chimiques du système modèle pur et en présence de l'impureté choisie seront présentées.

Nous présenterons ensuite les profils de solubilité, de sursaturation, la largeur de zone métastable ainsi que la DTC finale relatives aux opérations de cristallisation réalisées à différentes vitesses de refroidissement et pour différentes concentrations en impuretés. Ces premiers résultats apporteront un premier éclairage sur les mécanismes mis en jeu lors de la cristallisation. Une fois les résultats expérimentaux analysés, certains pré-requis à la modélisation pourront ainsi être mis en évidence. Il s'agira par exemple d'identifier les mécanismes de nucléation et de croissance, la cinétique d'adsorption des impuretés, qualifier leur incorporation,... etc., afin d'émettre les hypothèses nécessaires à la modélisation.

Les résultats de simulation seront ensuite présentés dans le chapitre 5. L'indentification et l'évolution d'un certains nombre de paramètres au cours de la cristallisation nous permettront de comprendre le mécanisme et la cinétique d'action des impuretés et le rôle des paramètres opératoires tels que la température, la vitesse de refroidissement, la sursaturation et la concentration en impuretés.

Enfin, le chapitre 6 est celui des conclusions et perspectives. Il résumera l'essentiel des apports du présent travail et exposera les possibilités encore ouvertes pour explorer d'autres pistes et approfondir certains aspects qui n'ont pas été abordés.

Les annexes se présentent de la façon suivante :

L'annexe 1 fait suite au chapitre 2. Elle présente les différentes approches théoriques utilisées pour la détermination expérimentale des cinétiques de nucléation.

Comme il sera fait appel à la modélisation moléculaire pour mesurer le degré d'interaction entre l'impureté utilisée et le cristal d'intérêt, les concepts nécessaires à la compréhension de cette technique sont présentés dans le cadre de l'annexe 2.

L'annexe 3 fait suite au chapitre 3. Cette annexe aborde de façon détaillée l'appareillage ATR- FTIR, le protocole d'étalonnage, son optimisation et sa validation. Nous y traitons également la validation de la mesure granulométrique par analyse d'image.

Dans l'annexe 4 sont présentés les résultats de caractérisation des cristaux d'oxalate d'ammonium pur et cristallisé en présence d'impuretés.

Par souci de concision, les principes de la modélisation de la cristallisation par le formalisme des bilans de population sont présentés dans l'annexe 5. Un intérêt particulier est porté à la méthode des caractéristiques pour en illustrer la pertinence, compte tenu des hypothèses choisies pour la modélisation du milieu pur et en présence d'impuretés.

Références

- [1] B.Y. Shekunov et P. York, "Crystallization processes in pharmaceutical technology and drug delivery design," *Journal of Crystal Growth*, vol. 211, Avr. 2000, p. 122-136.
- [2] S.R. Chemburkar, J. Bauer, K. Deming, H. Spiwek, K. Patel, J. Morris, R. Henry, S. Spanton, W. Dziki, W. Porter, J. Quick, P. Bauer, J. Donaubauer, B.A. Narayanan, M. Soldani, D. Riley, et K. McFarland, "Dealing with the Impact of Ritonavir Polymorphs on the Late Stages of Bulk Drug Process Development," *Organic Process Research & Development*, vol. 4, 2000, p. 413-417.
- [3] Ulrich, J. and Jones, M. J., "Industrial Crystallization: Developments in Research and Technology.," *Trans. IChemE, Part A*, 2004, p. 1567-1570.
- [4] Buckley, H. E., "Crystal Growth," 1951, p. 178.
- [5] Cabrera N and Vermilyea DA, "Growth of crystals from solution. In: Growth and Perfection of Crystals," *Proceedings*, 1958, p. 393-410.
- [6] G. Bliznakov et E. Kirkova, "A Study of the Effect of Sulfate Ions on the Growth of Sodium Chlorate Crystals," *Kristall und Technik*, vol. 4, 1969, p. 331-336.
- [7] B. Müller, L. Nedelmann, B. Fischer, H. Brune, J.V. Barth, K. Kern., 1998, p. 2642.
- [8] R. Boistelle, M. Mathieu, et B. Simon, "Isothermes d'adsorption en solution aqueuse des ions cadmium sur les formes {100} et {111} du chlorure de sodium," *Surface Science*, vol. 42, Avr. 1974, p. 373-388.
- [9] R.J. Davey, "The effect of impurity adsorption on the kinetics of crystal growth from solution," *Journal of Crystal Growth*, vol. 34, Juin. 1976, p. 109-119.
- [10] J. P. Sizemore et M. F. Doherty, « A New Model for the Effect of Molecular Imposters on the Shape of Faceted Molecular Crystals », *Crystal Growth & Design*, vol. 9, n°. 6, p. 2637-2645, juin. 2009.
- [11] Berkovitch-Yellin, Z., J. van Mil, L. Addadi, M. Idelson, M. Lahav, L. Leiserowitz., "Crystal morphology engineering by "Tailor-made" inhibitors: A new probe to fine intermolecular interactions," 1985, p. 3111-3122.

Chapitre 2 :

Rappels Bibliographiques

Cristallisation en milieux purs et impurs: Aspects
thermodynamiques et cinétiques

La cristallisation, au sens large du terme, est un changement d'état qui conduit, à partir d'une phase gazeuse ou liquide, à un solide de structure régulière et organisée, appelé cristal.

Dans l'industrie, la cristallisation est une opération unitaire de génie chimique très importante qui, à l'aide de procédés très variés, conduit à des solides de natures très diverses.

On distingue globalement trois types de cristallisation: en phase gazeuse, en bain fondu et en solution.

Dans ce qui suit, nous traiterons exclusivement la cristallisation en solution bien que les mécanismes fondamentaux des trois soient similaires, à savoir deux étapes essentielles dans l'apparition du solide:

- la nucléation, au cours de laquelle les cristaux naissent.
- la croissance, au cours de laquelle ils se développent.

Cependant, à la différence des deux premières, la cristallisation en solution présente quelques particularités. Ainsi, la nucléation secondaire, quasi inconnue en phase vapeur et en bain fondu, peut jouer un rôle prépondérant dans les cristallisoirs industriels compte tenu du rôle majeur des phénomènes d'hydrodynamiques.

Les cristaux produits industriellement doivent répondre à des spécifications bien déterminées comme le faciès, la pureté, la taille, etc. Il est donc nécessaire d'avoir de bonnes bases théoriques sur les processus de nucléation et de croissance, d'une part pour améliorer le produit final, d'autre part pour intervenir au niveau de la conception des cristallisoirs.

Pour chacun des mécanismes fondamentaux de la cristallisation, il nous a donc paru important de rappeler le contexte fondamental et phénoménologique.

Les paramètres de base de ces mécanismes sont la concentration et la sursaturation, nous en rappellerons les rôles respectifs.

2.1 La solubilité et la sursaturation

2.1.1 La solubilité

La solubilité définit pour un composé donné, la quantité maximale de soluté qui peut être dissoute dans un solvant. Elle est donc caractéristique de la nature des interactions entre le solvant et le soluté dans la phase liquide mais aussi de l'interface entre la solution et la phase solide.

Il s'agit d'une grandeur thermodynamique caractérisant l'équilibre entre une phase liquide et une phase solide. Cet équilibre est généralement présenté par une courbe température – concentration à une pression donnée (le plus souvent à pression atmosphérique).

Elle se traduit d'un point de vue thermodynamique par une égalité des potentiels chimiques du soluté entre les deux phases.

Pour la plupart des composés, lorsque le système évolue vers une phase plus condensée, l'entropie du cristal est inférieure à celle du soluté, la variation d'entropie est alors positive et entraîne une augmentation de la solubilité avec la température. Dans ce cas la solubilité est dite "directe". Cependant il existe des cas où cette différence est nulle ou négative, il s'agit d'une solubilité dite "inverse".

La solubilité d'un composé est définie comme l'aptitude des molécules de solvant et de soluté à former des liaisons entre elles. Une substance soluble aura une tendance accrue à rompre les liaisons solvant-solvant et soluté-soluté pour former des liaisons soluté-solvant.

Ces liaisons se définissent en termes d'interactions de tous genres, telles que les interactions polaires de types ion-dipôle, dipôle-dipôle, qui définissent le caractère polaire d'un solvant, ou des liaisons hydrogène, qui définissent le caractère protique du solvant, ou encore des interactions de type van der Waals.

Dans le cas des solutions idéales, Berg (1963), propose la relation suivante [1] :

$$\ln C_0 = \frac{\Delta H_m}{R_G T_m} \left(1 - \frac{T_m}{T} \right) \quad \text{Equation 2- 1}$$

Où C_0 est la solubilité exprimée en fraction molaire, ΔH_m est l'enthalpie de fusion et T_m la température de fusion du soluté en Kelvin.

Le même type de relation est valable pour les solutions dites réelles ou régulières où l'enthalpie de fusion est remplacée par l'enthalpie de dissolution afin de tenir compte de l'effet des différentes interactions qui lient le soluté au solvant et qui s'exprime à travers un terme supplémentaire qui est l'enthalpie de mélange.

2.1.2 Effet des impuretés sur la solubilité

Dans le paragraphe précédent nous avons traité le cas d'un système soluté –solvant pur où la solubilité dépend uniquement de la température. Cependant, dans la pratique industrielle, de tels systèmes n'existent pas, puisqu'il est très difficile de s'affranchir de la présence de molécules d'impuretés d'origines diverses (poussières, impuretés se détachant des parois du réacteur ou du système d'agitation, impuretés de réactions chimiques, etc.) lesquelles influencent de manière considérable la solubilité d'un composé.

Parmi les effets les plus connus, nous retrouvons l'effet de l'ion commun, l'effet d'impuretés ioniques, les effets de pH ou encore l'effet de la complexation [1-3].

La présence d'ions communs engendre une diminution de la solubilité du soluté alors que la présence d'impuretés ioniques capables de former des complexes avec le soluté entraîne l'effet inverse.

La plupart de ces observations peuvent être interprétées sur les bases de la modification de l'enthalpie de dissolution, et plus précisément l'enthalpie de mélange et celle de la température de fusion.

D'après l'équation (2-1), pour un rapport $(\Delta H_m/T_m)$ constant, une augmentation de la température de fusion entraîne une diminution de la solubilité et vis versa.

Il est généralement constaté que la solubilité d'un composé augmente en présence d'un additif et ce d'autant plus que la concentration de ce dernier augmente. Néanmoins, en fonction de la nature chimique de l'impureté et de la température de la solution, la solubilité peut également décroître.[4]

Sangwal et coll. [5] ont étudié l'effet de certaines impuretés (cations bi et trivalents) sur la solubilité de l'oxalate d'ammonium monohydrate à 30°C en fonction de leurs concentrations.

La figure 2-1 ci-dessous montre l'évolution de la solubilité de l'oxalate d'ammonium monohydrate en présence de différentes concentrations d'additifs.

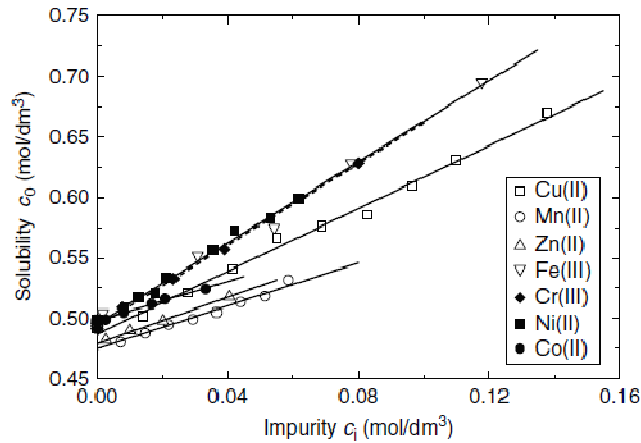


Figure 2- 1 : Effet d'impuretés cationiques bi et trivalentes sur la solubilité de l'oxalate d'ammonium monohydrate à 30°C. [5]

Comme nous pouvons le constater, la présence d'impuretés augmente la solubilité. Cet effet dépend de la nature de l'impureté et est d'autant plus important que la concentration de l'impureté augmente.

Sangwal a d'ailleurs représenté la solubilité de l'oxalate d'ammonium en présence d'impuretés, à une température donnée, par une fonction empirique linéaire du type :

$$C_0 = C_0^* + A_s c_i \quad \text{Equation 2-2}$$

Où, C_0^* est la solubilité du soluté en absence d'impuretés, C_0 la solubilité du soluté en présence d'impuretés et c_i la concentration en impureté.

Sangwal constate qu'à l'exception des cations Nickel et Manganèse, la valeur de la pente A_s (et donc l'effet sur la solubilité) est déterminée par les propriétés chimiques de l'impureté mise en jeu. Il met en exergue d'une part la valence des impuretés et d'autre part la stabilité des complexes dominants formés par l'impureté avec les ions oxalates : plus le complexe est riche en ligands 'oxalate', plus ce dernier est stable, et plus la solubilité augmente.

2.1.3 La sursaturation

La cristallisation à partir d'une solution correspond à un changement de phase liquide - solide et donc à un transfert de matière entre la solution et les cristaux. Il y a transfert de matière, car il existe un écart de potentiel chimique entre la solution saturée et la solution qui va cristalliser. C'est cet écart à l'équilibre qu'on nomme sursaturation.

On peut exprimer la sursaturation de différentes manières :

$$\text{Sursaturation absolue : } \Delta C = C - C^* \quad \text{Equation 2-3}$$

$$\text{Rapport de sursaturation : } \beta = S = C / C^* \quad \text{Equation 2-4}$$

$$\text{Sursaturation relative : } \sigma = \beta - 1 \quad \text{Equation 2-5}$$

Lorsque ce terme est positif, la solution est sursaturée, il y a dans la solution plus de molécules de soluté qu'elle ne peut en contenir. Dans ce cas, la cristallisation peut se faire spontanément mais pas de façon systématique.

En effet, la cristallisation n'est pas seulement un phénomène thermodynamique mais également cinétique. Le diagramme de phase présente en général une zone métastable dans laquelle la cristallisation spontanée ne se produit pas.

Enfin, en liaison avec le paragraphe précédent, lorsqu'il s'agit d'étudier la cristallisation de systèmes en présence d'impuretés, il est important que la sursaturation soit calculée sur la base de la solubilité du produit en présence d'une quantité donnée d'impureté et non sur celle du produit pur, comme cela est souvent pratiqué.

2.2 La nucléation

La nucléation ou germination est l'étape de transition entre deux états d'organisation de la matière ; elle aboutit à la création d'une nouvelle phase dispersée dans le volume ou à la surface de la phase-mère. Elle revêt un caractère essentiel et spécifique dans le domaine de la cristallisation et la précipitation car c'est le processus qui conditionne le nombre de cristaux créés et par voie de conséquence leur évolution et propriétés ultérieures, au premier rang desquelles figure la taille.

En tant que telle, la nucléation porte la plupart du temps sur des entités très petites, les germes, de structure souvent intermédiaire et mal connue, ce qui en fait un processus difficile à caractériser ou à modéliser. Ainsi, depuis la contribution historique de Volmer et Weber (1926) [6], la nucléation n'a pas cessé de susciter des recherches aussi bien expérimentales que théoriques faisant appel à des disciplines variées.

En solution, nous pouvons distinguer différents modes de nucléation : la nucléation primaire, pour laquelle les germes sont formés au sein d'une solution qui en est dépourvue au départ, et la nucléation secondaire où les germes proviennent de cristaux déjà présents dans la solution.

2.2.1 Théorie classique de la nucléation primaire homogène (CNT)

2.2.1.1 Aspect thermodynamique

La théorie de la nucléation est largement abordée dans la littérature traitant de la cristallisation [7], [8]. Nous présenterons dans ce qui suit les quelques notions fondamentales nécessaires à notre travail.

Les mécanismes fondamentaux étudiés portent essentiellement sur la nucléation primaire homogène qui est basée sur le modèle de la condensation d'une goutte liquide à partir d'une phase vapeur et qui a été étendue à la nucléation en solution ([9],[10]).

La théorie de la nucléation peut être abordée sous deux angles différents : thermodynamique et cinétique.

D'un point de vue thermodynamique, c'est la formation d'un germe, par hypothèse, de forme sphérique, qui est responsable de la variation du potentiel chimique du soluté.

L'énergie libérée par la formation d'un germe de rayon r est appelée énergie d'activation de la germination ΔG et s'écrit (loi de Kelvin) comme la somme de deux termes ΔG_s et ΔG_v .

ΔG_s est l'énergie consommée pour créer l'interface liquide – solide. Elle est positive et tend à limiter la formation du germe.

ΔG_v est l'énergie libérée lors de la création du volume cristallin. Elle est négative et favorise la formation du germe.

Compte tenu du caractère antagoniste du terme de volume et du terme de surface, le germe, qu'il soit bi ou tridimensionnel, doit pour continuer d'exister, dépasser une certaine taille, dite critique, au delà de laquelle le germe devient stable et peut croître, et en dessous de laquelle il va se dissoudre. A ce rayon critique correspond une enthalpie libre d'activation de la nucléation ΔG_{3D}^* .

Le rayon critique est tel que ΔG est maximale ou en d'autres termes, sa dérivée en fonction du rayon est nulle.

Sur la base de ces éléments, le rayon critique ainsi que l'enthalpie libre d'activation de la nucléation peuvent être aisément calculés:

$$r_{3D}^* = \frac{2\delta\Omega}{k_B T \ln S} \quad \text{Equation 2-6}$$

$$\Delta G_{3D}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^2 \Omega^3}{(k_B T \ln S)^2} \quad \text{Equation 2-7}$$

Où, Ω est le volume moléculaire (m^3), k_B la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin.

D'après l'équation (2-7), l'accroissement de la sursaturation, de la température et la diminution de la tension de surface facilitent la formation des germes.

La variation de l'enthalpie libre standard détermine la stabilité des germes formés. Plus elle est élevée, plus ils sont stables. Elle détermine également le mécanisme de la nucléation. Plus sa valeur est élevée et plus il est difficile de la franchir pour déclencher la nucléation.

2.2.1.2 Aspect cinétique

La partie délicate de la modélisation de la germination est le passage de la connaissance de ces grandeurs thermodynamiques à la prévision du nombre de germes stables formés par unité de temps.

Becker et Döring (1935) [11], ont proposé la première formulation réaliste de la cinétique de nucléation, c'est-à-dire sous forme d'une succession d'étapes élémentaires partant de l'atome, ion ou molécule de l'espèce dissoute et aboutissant au germe plus macroscopique. Zeldovich (1943) [12] a proposé la première modélisation mathématique continue de la nucléation,

ouvrant la voie à une approche plus quantitative de la cinétique. L'expression finalement obtenue du courant de germination J défini comme le nombre de germes critiques formés par unité de temps et par unité de volume en régime stationnaire est exprimée sous la forme générale suivante :

$$j = A \exp\left(\frac{-\Delta G_{3D}^*}{k_B T}\right) \quad \text{Equation 2-8}$$

Où A est le facteur cinétique de nucléation exprimée en nombre de germes critiques formés par unité de temps et par unité de volume.

2.2.2 Mécanismes de nucléation

La nucléation primaire homogène a été traitée dans le cadre du paragraphe précédent. Dans les cristallisoirs industriels, les mécanismes prépondérants sont la nucléation primaire hétérogène et la nucléation secondaire qui se produisent de façon concomitante.

Dans ce qui suit, nous allons donc nous intéresser à ces deux mécanismes.

2.2.2.1 Nucléation primaire hétérogène

La nucléation 3D homogène est invoquée si aucune source externe au soluté n'est présente dans le milieu de cristallisation. Or, il est bien connu que des particules étrangères dans la solution mère ainsi que la présence de rayures sur les parois du cristallisoir catalysent la nucléation. Ce type de nucléation est connu sous le nom de nucléation hétérogène.

Pour des raisons de simplicité, considérons le cas d'un substrat étranger de forme plane à la surface duquel se forme un embryon de forme hémisphérique. Ce dernier est caractérisé par un angle de contact ou dit de mouillage, θ variant de 0 à π .

La nucléation hétérogène tridimensionnelle peut être représentée par des formules unifiées sur la base de la nucléation primaire tridimensionnelle homogène si l'énergie interfaciale γ est remplacée par l'énergie interfaciale effective γ_{eff} définie comme suit :

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma \Phi(\theta) \quad \text{Equation 2-9}$$

Où, $\Phi(\theta)$ s'exprime en fonction de l'angle de mouillage et varie entre 0 et 1.

D'après l'équation (2-9), nous déduisons que l'énergie nécessaire à la nucléation hétérogène est d'autant plus faible que l'angle de mouillage est faible ($\Phi < 1$), ou en d'autres termes, que l'affinité du soluté pour le substrat est élevée.

Traiter la nucléation hétérogène de la sorte revient à ne considérer qu'un effet sur la tension interfaciale sans prise en compte du processus d'intégration d'espèces en croissance dans les embryons pendant la nucléation sur des particules étrangères.

En effet, la présence d'un substrat étranger réduit la surface efficace de collision où les molécules de soluté sont incorporées dans les embryons. Cela entraîne une diminution de la valeur du paramètre cinétique A , diminuant ainsi la vitesse de nucléation J . Cet effet est

opposé l'abaissement de la barrière énergétique de la nucléation en raison d'une diminution de l'énergie interfaciale.

Liu et ses collaborateurs [13], [14] ont étudié l'effet combiné du facteur cinétique et thermodynamique sur la cinétique de la nucléation 3D hétérogène par le biais d'une relation exprimant la vitesse de nucléation J en fonction de l'angle de mouillage, du diamètre de la particule substrat et du diamètre du germe critique.

Par ailleurs, les fréquences de nucléation évoluent en fonction de la sursaturation. Il y a donc un domaine de sursaturation pour lequel le régime de nucléation primaire homogène est majoritaire et un autre domaine pour lequel c'est la nucléation primaire hétérogène qui prédomine. L'étude des fréquences de nucléation en fonction de la sursaturation pour les deux régimes de nucléation primaire, fait apparaître qu'à forte sursaturation, la nucléation primaire homogène est le principal mécanisme de formation des nucléi.

Selon la nature du substrat, de ses caractéristiques (taille et propriétés de surface) et de celles du milieu, il existe une valeur de sursaturation dite « critique » pour laquelle la nucléation hétérogène qui apparaît à faible sursaturation transite vers un mécanisme de nucléation homogène pour des sursaturations supérieures [14].

Enfin, certains travaux récents exploitent le mécanisme de nucléation hétérogène (cristaux moléculaires isolés servant de substrats [15],[16] ou l'utilisation de tensio-actif sous forme de microémulsions [17]) pour obtenir une meilleure maîtrise des propriétés des cristaux (taille, morphologie et polymorphisme).

2.2.2.2 Nucléation secondaire

La compréhension du phénomène de germination secondaire est primordiale car c'est elle qui est essentiellement observée dans les cristalliseurs industriels. Ce phénomène est observé en présence de cristaux de la substance à cristalliser, essentiellement en milieu agité. La vitesse de production de germes secondaires dépend toujours de la vitesse d'agitation du milieu, de la quantité d'amorce et de la sursaturation de la solution.

Denk et Botsaris (1972), ont été les premiers à avoir prouvé l'existence d'au moins deux mécanismes distincts de nucléation secondaires en fonction de la sursaturation [18], [19]. Ils attribuèrent l'origine des nucléi secondaires produits lors de cristallisationsensemencées de cristaux de chlorure de sodium, aux cristaux parents à faible sursaturation et à la solution et / ou la couche limite entourant les cristaux de semence, à forte sursaturation.

Les premières hypothèses formulées quant aux mécanismes de la nucléation secondaire firent intervenir l'effet d'impuretés hypothétiques présentes dans le milieu de cristallisation [20]. Par la suite, d'autres auteurs tels que Mersmann [21] et Li [37], postulèrent des mécanismes en plusieurs étapes faisant intervenir les mécanismes de croissance des germes et la notion de rugosité de surface pour expliquer l'effet de la sursaturation.

La nucléation secondaire a fait l'objet d'intenses recherches depuis de très nombreuses années [20],[22],[23], cependant, les expressions élaborées sont empiriques et peu applicables en dehors de leur champ d'investigation car les sources des germes secondaires sont multiples et pas toujours facilement identifiables.

a- Nucléation secondaire activée ou vraie

Dans ce dernier cas de figure, la source de germes est la couche de soluté adjacente à l'interface solide-liquide ou la surface cristalline elle-même. Bien que des modèles qualitatifs existent [24], on emploie essentiellement des modèles quantitatifs qui considèrent la nucléation secondaire comme une conséquence de la croissance par germes bidimensionnels [21],[25]. De ce fait, on fait appel à des lois de nucléation de germes sur des surfaces, lesquelles conduisent à des expressions de la vitesse de nucléation de la forme suivante :

$$J_{\text{sec}} = A \exp\left(\frac{-B}{\ln S}\right) \quad \text{Equation 2- 10}$$

b- Nucléation secondaire non activée ou de contact

Un certain nombre de nouveaux centres de croissance se forment de manière purement mécanique dans les milieux agités. En effet, l'agitation libre des poussières cristallines adhérentes à la surface des cristaux déjà présents ou provoque l'attrition des surfaces par l'intensification des chocs entre les cristaux, les cristaux et l'agitateur ou les parois du cristalliseur.

Ce mécanisme ne devrait donc pas dépendre de la sursaturation, que l'on retrouve cependant dans les relations empiriques afin de tenir compte de la croissance des germes formés. La vitesse de nucléation secondaire est donnée par [26] :

$$J_{\text{sec}} = N^a S^b \Sigma^c \quad \text{Equation 2- 11}$$

Où, S est la sursaturation relative, N la vitesse de rotation de l'agitateur et Σ la surface des cristaux parents. L'exposant a varie de 0 à 8 (plus couramment de 2 à 4), b de 0.5 à 2.5 et c est en général égal à 1.

Ou par la relation suivante [27] :

$$J_{\text{sec}} = kM^j \Delta C^i \quad \text{Equation 2- 12}$$

k est une constante de vitesse. M est la masse de solide par volume de suspension. ΔC est la sursaturation absolue. j est un exposant empirique qui peut aller jusqu'à 1,5, mais est généralement de 1. i est un exposant empirique qui peut aller jusqu'à 5, mais généralement pris égal à 2.

D'autres expressions font intervenir la puissance d'agitation dissipée dans le cristalliseur, voire, de façon plus complexes, les propriétés physiques des cristaux telles que l'élasticité et la dureté [28],[29].

Enfin, le mécanisme de nucléation secondaire de contact est prédominant pour des sursaturations relativement faibles. Mersmann [30] formule l'hypothèse d'une sursaturation relative limite autour des 10%. Au-delà de cette sursaturation et tant qu'on se situe en deçà de la limite de zone métastable pour la nucléation primaire hétérogène, la nucléation secondaire de contact est probablement le mécanisme prépondérant.

2.2.3 Mesures de la cinétique de nucléation

Lorsqu'il s'agit de procédés de cristallisation, la détermination de la cinétique de nucléation est d'une importance capitale en termes de maîtrise, de contrôle et d'optimisation de procédés. La nucléation est une étape de transition qui concerne des milieux dispersés constitués de particules de très petite taille et l'étude du phénomène se fait de façon indirecte.

Un certain nombre de méthodes permettant la détermination des cinétiques de nucléation sont rapportées dans la littérature [31]. Elles sont basées sur le comptage de particules [32], ou sur la combinaison entre modélisation par bilan de population et distribution de taille de particules mesurées [33] ou encore sur la mesure des temps d'induction [34],[35] et de la largeur expérimentale de la zone de métastabilité [36].

Par souci de concision, ces méthodes seront développées dans le cadre de l'annexe 1. Nous nous focaliserons essentiellement sur les travaux pionniers de Nývlt [37] dans ce domaine puis sur la reprise de ces travaux pour y intégrer la théorie CNT entreprise récemment par Sangwal [36] et Kubota [22],[38]. Le lecteur est donc prié de se référer à cette annexe car les approches qui y figurent seront utilisées pour interpréter une partie des résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 4.

Malgré leur simplicité, les méthodes évoquées dans l'annexe 1 fournissent des informations différentes et partielles. En règle générale, la nucléation est un phénomène difficile à étudier du fait de son caractère statistique et à cause des grandes disparités des résultats selon la méthode de détection des cristaux utilisée [39]. En effet, la plupart des méthodes de mesure employées détectent des cristaux en assez grand nombre dont l'apparition fait probablement intervenir la croissance voire la nucléation secondaire [22]. De plus, toutes les approches font appel à des hypothèses discutables (régime nucléation homogène stationnaire, rayon critique de 10 μ m, fraction volumique des germes critiques), d'où la difficulté liée au choix du modèle et à l'argumentaire à construire pour défendre sa pertinence par rapport à d'autres modèles.

Enfin, dès l'instant où il s'agit d'étudier la cinétique de nucléation d'un ensemble de cristaux ayant des caractéristiques distribuées dans le temps et dans l'espace, il semble beaucoup plus opportun de recourir à des méthodes de modélisation faisant appel aux bilans de population et d'en déduire les cinétiques de nucléation par identification.

2.2.4 Effet des impuretés sur la nucléation

L'effet des impuretés sur la cinétique de nucléation est difficile à prédire à cause de la compétition entre l'effet thermodynamique et l'effet cinétique [40].

Cet effet peut être envisagé sous deux angles. Le premier consiste à considérer le cas de la nucléation primaire hétérogène, mécanisme qui a fait l'objet d'un développement antérieur, alors que le second considère le mécanisme de la nucléation primaire homogène auquel est associé l'effet de l'équilibre d'adsorption de l'impureté.

L'action des impuretés sur la nucléation est souvent reflétée par des changements des valeurs mesurées des largeurs de zone métastable et des temps d'induction. Cependant, il n'a pas été possible de trouver une explication générale et unifiée de l'effet des impuretés sur la nucléation, et la plupart des hypothèses proposées sont basées sur la théorie de l'adsorption.

Enfin, bien que l'effet le plus souvent constaté soit un effet inhibiteur, certaines impuretés ont un effet promoteur sur la nucléation.

2.2.4.1 Effet sur la nucléation primaire

a- Effet sur la tension de surface :

Lorsqu'un additif s'adsorbe à la surface d'un germe [41], on observe généralement une diminution de la valeur de l'énergie de surface, γ , qui favorise la nucléation d'un point de vue thermodynamique puisque la barrière énergétique ΔG^*_{3D} est abaissée.

Cependant, les molécules d'impureté adsorbées sur la surface des germes peuvent également augmenter la tension interfaciale, bien que le phénomène soit limité par la taille très réduite des germes critiques [42].

Quoi qu'il en soit, le concept selon lequel le mélange entre deux liquides distincts entraîne une modification de l'énergie libre de surface de la solution a été étendu au cas de l'adsorption d'impuretés à l'interface cristalline.

Dans le cas de solutions aqueuses de molécules organiques, cette variation de l'énergie interfaciale est donnée par la relation suivante :

$$\frac{(\gamma_0 - \gamma_{\text{eff}})}{\gamma_0} = B \ln(1 + AC_i) \quad \text{Equation 2- 13}$$

Où γ_0 est la tension interfaciale du liquide pur (solvant) et γ_{eff} celui de la solution contenant l'impureté. A est le coefficient de capillarité spécifique et est caractéristique de l'additif tandis que B est donné par la relation suivante [43]:

$$B = \Gamma_{2\infty} / R_G T \gamma_0 \quad \text{Equation 2- 14}$$

Où $\Gamma_{2\infty}$ est la concentration de l'additif adsorbé permettant un recouvrement complet de la surface. Cette dernière est reliée au nombre d'Avogadro par la relation suivante :

$$1 / \Gamma_{2\infty} N_A \approx 0.3 \text{ nm}^2 \quad \text{Equation 2- 15}$$

Cette expression est valable pour des additifs de structure asymétrique.

L'expression (2-13) ne prédit aucune tendance puisque $(\gamma_0 - \gamma_{\text{eff}})$ peut être positif, négatif ou nul. La valeur de γ_{eff} dépend des interactions moléculaires que les impuretés provoquent en solution [44]. Il est généralement constaté qu'une impureté qui se solvate facilement dans le milieu de cristallisation diminue la tension interfaciale efficace alors que dans le cas contraire, la tension interfaciale efficace augmente, ce qui notamment le cas des « Tailor Made Additives ».

Enfin, il est important de noter qu'une modification de la tension interfaciale faisant suite à un ajout d'additif, donne lieu à des modifications de la solubilité du soluté qui affecte la sursaturation maximale développée au moment de la nucléation.

b- Effet sur le facteur cinétique A' :

Une impureté qui ne change pas γ_{eff} peut changer la valeur du facteur cinétique A' en bloquant des sites actifs d'intégration des unités de croissance. Si θ est la fraction des sites actifs bloqués, autrement dit, le taux de recouvrement de l'impureté, alors le facteur cinétique devient A' (1- θ).

Si l'on suppose que l'adsorption d'une quantité d'impuretés C_i sur ces sites actifs obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, alors J s'exprime de la façon suivante [45] :

$$J = \frac{A'}{(1+KC_i)} \exp\left(\frac{-\Delta G_{3D}^*}{KT}\right) \quad \text{Equation 2- 16}$$

Il est bien clair que l'effet est a priori difficilement prédictible puisqu'il dépend à la fois du produit KC_i ($\ll 1$ ou $\gg 1$) et de la valeur de ΔG_{3D}^* .

De façon générale, les additifs tendent à augmenter le temps d'induction et la largeur de la zone métastable pour la cristallisation de composé minéraux et organiques [45],[46], comme cela est illustré sur la figure 2-2 suivante, où l'effet des ions Cr^{3+} sur la solubilité du KDP est rapporté.

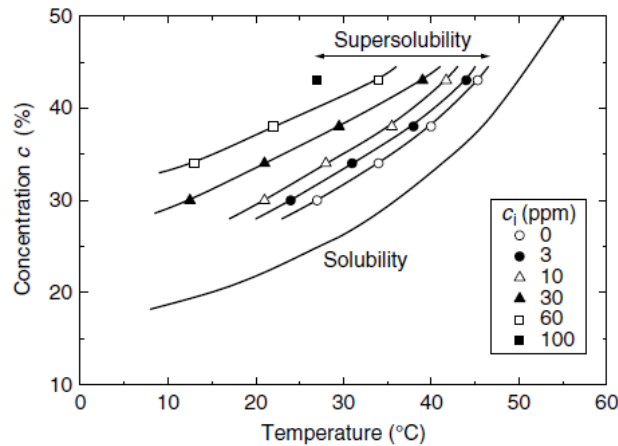


Figure 2- 2: Effet des impuretés sur la largeur de zone métastable (extraite de [53])

Afin de comprendre l'effet des impuretés sur la largeur de zone métastable, il est important de noter que cet effet est directement relié à celui qu'exercent les impuretés sur la solubilité.

Sangwal [47] constate que les impuretés qui s'adsorbent sur la surface des germes en développement, bloquant des sites de croissance actifs, mènent à une augmentation de la sursaturation critique (S_{max}) à laquelle se déclenche la nucléation homogène. Il constate également que le potentiel inhibiteur des additifs est d'autant plus grand que la sursaturation est faible, ce résultat, traduisant la compétition entre les cinétiques d'adsorption des additifs et les cinétiques d'adsorption puis d'intégration des molécules de soluté sur les nucléi. Enfin, Sangwal en déduit une relation reliant S_{max} à l'équilibre d'adsorption.

Une revue exhaustive des autres mécanismes d'action peut être trouvée dans la référence [9]. L'effet inhibiteur des additifs peut également être la conséquence de la formation de

complexes entre l'additif et les molécules de solutés. Les molécules de soluté complexées ne sont plus disponibles pour participer au processus de cristallisation et ralentissent la nucléation.

L'additif peut aussi affecter la mobilité des molécules de soluté et leur fréquence de collision en modifiant la viscosité de la solution ou les propriétés diélectriques du solvant.

D'autres auteurs, suggèrent que certaines impuretés ioniques agissent comme des perturbateurs de structure dans la phase aqueuse. Cependant, ce dernier argument n'a pas pu être suffisamment étayé par des preuves expérimentales.

Cependant, quelques études ont démontré un effet promoteur de certaines impuretés sur la nucléation de certains cristaux, par opposition à la suppression ou la diminution de la vitesse de nucléation mentionnées ci-dessus. Dans ce cas, les molécules d'impureté adsorbées à la surface des germes peuvent :

- Agir elles même comme de nouveaux centres de nucléation ou augmenter le gradient de concentration des clusters dans les solutions sursaturées [48],[49].
- Agir en favorisant la nucléation secondaire et ce en amorçant la propagation de fissures au niveau des sites « défauts » où s'adsorbent les impuretés menant à l'avènement de la nucléation [50].
- Interagir par effet d'ion commun avec le soluté, augmentant ainsi sa solubilité et donc la sursaturation de la solution.
- La nucléation peut aussi être favorisée par une déshydratation partielle des molécules de soluté causée par un additif très fortement hydrophile, favorisant ainsi la création de liaisons entre les molécules de soluté [42].

2.2.4.2 Effet sur la nucléation secondaire

Les additifs peuvent influencer le nombre et la distribution des nuclei secondaires en changeant leur taille critique ou en modifiant les conditions de croissance des petits cristaux. Ils peuvent aussi éliminer la macro-attribution ou modifier la vitesse de régénération des faces du cristal [20]. Ils peuvent encore fragiliser les cristaux le long d'une fêlure ou favoriser la formation de dendrites [42].

2.3 Croissance cristalline

La croissance cristalline est le processus qui suit la nucléation, lorsque les germes ont atteint la taille critique. Il décrit l'augmentation de leur taille grâce au passage d'unités de croissance de la solution sursaturée à la surface du cristal.

La croissance dépend à la fois des caractéristiques du cristal (structure, liaisons et défauts) et des caractéristiques du milieu de croissance (sursaturation, température, conditions hydrodynamiques autour du cristal, solvant, additifs). La combinaison de ces paramètres conduit à des mécanismes et à des cinétiques dont découlent des faciès cristallins variés. Suivant l'échelle considérée, différents modèles sont proposés [10].

A l'échelle atomique, on trouve les modèles de Kossel et Stranski qui considèrent l'attachement des molécules en surface, leur diffusion sur la surface et leur intégration dans les nœuds.

A l'échelle macroscopique, la croissance est considérée comme des vagues cinétiques. Dans ce cas les marches ne sont plus individuelles mais la croissance des faces est décrite en termes de densité et de flux de marches. Elle permet l'interprétation de l'accumulation de marches appelée "Step bunching".

Nous ne développerons dans cette partie que les modèles considérant l'intégration d'unités de croissance à la surface du cristal, qui est souvent le mécanisme prépondérant dans le cas de cristallisation en solution en milieu agité.

2.3.1 Structure de l'interface cristalline

Kossel (1934) a été l'un des premiers à reconnaître l'importance des inhomogénéités atomiques des surfaces cristallines dans le processus de croissance cristalline.

La croissance d'un cristal est le résultat de la superposition de surfaces, couche par couche. Ces couches sont formées d'unités de croissance qui peuvent s'intégrer sur des sites différents.

Le modèle de Kossel divise cette interface cristalline en trois régions ayant des attributs structuraux uniques.

Les sites d'intégration des unités sont caractérisés par le nombre de liaisons que l'unité établit avec la surface du cristal :

- Site A : Surface plane (Flat) où l'unité de croissance établit une liaison avec la surface. Ces « Surfaces ou Terrasses » sont atomiquement lisses.
- Site B : marche (Step) où l'unité de croissance établit deux liaisons (avec la surface en croissance et la marche). Les marches séparent les terrasses.
- Sites C : nœud (Kink) où l'unité de croissance se lie à trois surfaces différentes. Les nœuds sont formés de régions incomplètes au niveau des marches.

Kossel fit l'hypothèse que les nœuds présentaient la position d'intégration (pour le soluté mais également pour les impuretés) la plus probable car d'un point de vue énergétique, plus l'unité de croissance établit de liaisons avec la couche en croissance et plus son énergie sera faible. En conclusion, les sites C sont les plus favorables et de ce fait la vitesse de croissance sera maximale quand la face est couverte de nœuds ou de marches.

Comme le mécanisme de croissance consiste en la diffusion du soluté sur la surface et le long des marches jusqu'aux nœuds où se fera son intégration au sein de la maille cristalline, la

concentration en nœuds et en marches est un paramètre fondamental dans le processus de croissance cristalline [51] et dans l'effet des impuretés sur la croissance cristalline.

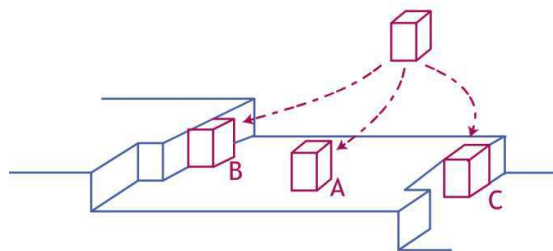


Figure 2- 3: Sites d'intégration des unités : Terrasse (A), Marche (B) et Nœud (C)

Partant de ce postulat, il est évident que c'est la vitesse de croissance des faces planes (F) qui constitue l'étape limitante de la croissance cristalline.

A forte sursaturation, les premières molécules de soluté adsorbées à la surface diffusent et se rencontrent afin de former des germes ou des nucléi bidimensionnels à partir desquels se font la naissance et la propagation d'une nouvelle marche. La croissance a été ainsi d'abord expliquée en termes de nucléation de germes bidimensionnels (Söhnel, [20]).

Cependant, il a été observé que des cristaux pouvaient également croître à de très faibles taux de sursaturation. Ce constat a conduit à la conclusion que des sources donnant naissance à des marches étaient toujours présentes au niveau des terrasses. Le problème de création des marches a été résolu par Burton et coll.[52] qui postulèrent l'existence de dislocations au niveau des surfaces, capables de produire de façon continue des sources de marches au niveau des surfaces.

De cette hypothèse découle le modèle de croissance par couches successives qui s'appuie sur deux processus simultanés se déroulant au niveau de l'interface cristalline:

- Une création continue de marches à partir d'une source située quelque part sur la surface cristalline en croissance.
- L'avancement de ces marches de façon à s'éloigner de la source [51].

2.3.2 Modèles cinétiques de croissance

2.3.2.1 Vitesse de croissance

La vitesse de croissance d'un cristal est définie en termes de vitesse linéaire d'une face ou de plusieurs faces. La vitesse linéaire d'une face est définie comme l'avancement de cette face selon la direction qui lui est perpendiculaire.

La vitesse de croissance est généralement différente pour chaque face et ce sont les faces dont les vitesses de croissance sont les plus faibles qui déterminent la morphologie finale du cristal.

Dans le cas de petits cristaux, la vitesse de croissance linéaire ne pourra pas être déterminée expérimentalement de façon précise. On définit donc une vitesse de croissance linéaire

globale G (en m s^{-1}), qui représente la dérivée dans le temps de la taille caractéristique du cristal :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad \text{Equation 2- 17}$$

D'une façon plus générale, la vitesse de croissance est également définie par la relation empirique suivante :

$$G = K_g \Delta C^g \quad \text{Equation 2- 18}$$

Où g est l'ordre de la cinétique de croissance et K_g la constante de la vitesse de croissance.

2.3.2.2 Vitesse de croissance limitée par l'intégration

L'intégration en surface est le processus par lequel les unités de croissance sont incorporées dans le réseau cristallin après avoir été transportées de la solution vers la surface du cristal [53].

Ce processus peut être divisé en plusieurs étapes : adsorption de l'unité de croissance à la surface, disparition de la couche de solvation de l'entité, diffusion de l'unité de croissance dans la couche d'adsorption jusqu'à son intégration dans le cristal ou son retour à la solution.

Pendant son déplacement sur la surface du cristal, si l'unité de croissance atteint un site où elle peut s'incorporer, elle perd la couche de solvation et ensuite s'intègre dans le réseau essentiellement au niveau des nœuds dont la densité définit le degré de rugosité d'une surface.

Un facteur dit, facteur d'entropie α , défini par l'équation (2-19), permet de savoir si une face est rugueuse ou lisse.

$$\alpha = \frac{2\varepsilon_{sl} - \varepsilon_{ss} - \varepsilon_{ll}}{kT} \quad \text{Equation 2- 19}$$

Où ε est l'énergie d'interaction entre les deux plus proches voisins, l'indice 's' fait référence au solide et 'l' au liquide.

Si $\alpha < 3.2$, la surface est couverte de nœuds et est qualifiée de rugueuse à l'échelle moléculaire. Dans ce type de surfaces lors qu'une unité s'approche de la surface elle est immédiatement intégrée et la vitesse linéaire de croissance atteint sa valeur maximale [53].

Lorsque $3.2 < \alpha < 4$, le cristal a une surface lisse et bien définie, alors que pour $\alpha > 4$, la surface est lisse au niveau moléculaire et le cristal pourra croître s'il existe des marches à sa surface.

Il apparaît clair que dans le cas de surfaces lisses, le mécanisme de croissance ne peut avoir lieu que s'il existe des mécanismes permettant de créer des sites d'incorporation favorables (germes ou marches / nœuds). Puisque les faces de croissance les plus lentes sont les faces lisses de type F, ce sont les cinétiques de croissance à leur niveau qui contrôlent l'aspect final

du cristal. C'est pourquoi, nous nous intéresserons dans ce qui suit aux mécanismes de croissances des faces F.

a- Croissance par nucléation de surface bidimensionnelle :

Lorsque les faces cristallines sont parfaitement lisses, les premières molécules de soluté adsorbées à la surface ne trouvent aucun site préférentiel pour intégrer le réseau cristallin. Il faut donc qu'elles diffusent en surface et qu'elles se rencontrent afin de former des germes ou des nucléi bidimensionnels. Ces germes sont initialement dans un état métastable dans la couche d'adsorption avec une probabilité égale de croître ou de se dissoudre [53].

Le calcul de la vitesse de croissance est basé sur le modèle de la nucléation primaire hétérogène bidimensionnelle [21],[25].

Trois modèles ont été développés à partir de cette théorie et sont répertoriés par Ohara [54].

La croissance monogerme ou par mécanisme mononucléaire qui suppose que la vitesse de croissance du germe est infinie. La cinétique de croissance dépend alors uniquement de la nucléation du germe bidimensionnel et la vitesse de croissance est proportionnelle à la nucléation bidimensionnelle et à la surface totale de la face cristalline [53].

La croissance polygerme ou polynucléaire qui suppose que la vitesse d'étalement du germe bidimensionnel est quasi nulle. Il faut donc suffisamment de germes de taille critique pour recouvrir la surface [55],[56].

La croissance par mécanisme de nucléation puis étalement (Birth and Spread ou B+S) qui est intermédiaire entre les deux précédents. Chaque nouvelle couche est formée par la jonction de plusieurs petites îles qui s'étalent à partir des points de la surface du cristal où naissent les germes critiques. Les nouvelles couches sont créées à partir des couches incomplètes formées auparavant [53]. Ce mécanisme suppose que la vitesse d'étalement du germe est constante et indépendante de sa taille.

La vitesse de croissance issue de ces modèles peut être synthétisée sous la forme générique suivante :

$$V = A' \sigma^p \exp\left(\frac{B'}{\sigma}\right) \quad \text{Equation 2- 20}$$

Où $p = 0.5$ pour la croissance monorème, -1.5 pour la croissance polygerme et $5/6$ pour la croissance par B+S.

En termes d'expérimentations, il a été constaté que le modèle B+S est valable pour des sursaturations suffisamment élevées. A faibles sursaturations, et donc en absence de nucléation de surface, la croissance a tout de même lieu. C'est pourquoi, l'hypothèse selon laquelle d'autres mécanismes où la croissance serait continue existent, a été formulée. Il s'agit des modèles de croissance par dislocations.

b- Mécanisme de croissance par dislocations

Burton, Cabrera et Franck (BCF) (1951) ont proposé un mécanisme à très faible sursaturation selon lequel la croissance du cristal serait due à l'existence d'imperfections à sa surface (des dislocations vis).

Un cristal comporte de nombreux défauts. Les défauts peuvent être ponctuels ou affecter des plans réticulaires entiers. Dans ce dernier cas, le défaut, appelé dislocation, se développe jusqu'à la surface du cristal. De ce point d'émergence apparaît un gradin appelé arête exposée. Le long de cette arête, les forces d'attraction sont grandes et l'énergie d'insertion au réseau cristallin est minimisée, ce qui favorise grandement l'intégration des molécules de soluté provenant de la solution.

Cette théorie, la plus communément admise, suppose que la croissance se fait en spirales à partir de dislocations : formation de dislocations vis sur les faces, qui se traduisent par la formation de marches, suivie de la croissance des faces en spirale. Le soluté se déposerait donc sur les faces cristallines, puis migrerait vers les dislocations. Ce modèle considère donc la diffusion superficielle des molécules comme étape limitante.

La vitesse de croissance de la face est donnée par la relation suivante [21]:

$$V_{BCF} = \left(\frac{D_s n_s V_m}{x_s^2} \right) \varepsilon_\sigma \left(\frac{\sigma^2}{\sigma_c} \right) \tanh \left(\frac{\sigma_c}{\varepsilon_\sigma \sigma} \right) \quad \text{Equation 2- 21}$$

$$\text{Avec : } \sigma_c = \frac{19\gamma_{g,l} V_m}{2kTx_s} \quad \text{Equation 2- 22}$$

D_s est le coefficient de diffusion surfacique, n_s le nombre d'unités de croissance adsorbées par unité de surface, V_m le volume moléculaire du cristal, x_s la distance moyenne de diffusion des unités de croissance sur la surface, ε_σ le coefficient de modération dû aux interactions entre dislocations, σ la sursaturation relative, σ_c la sursaturation pour laquelle $y_0 = 2 x_s$ où y_0 est la distance entre deux marches, $\gamma_{g,l}$ l'énergie interfaciale germe-solution.

- Pour des sursaturations faibles ($\sigma \ll \sigma_c$), la vitesse de croissance $V_{BCF} \propto \sigma^2$
- Pour de fortes sursaturations ($\sigma \gg \sigma_c$), la vitesse de croissance $V_{BCF} \propto \sigma$

Le modèle BCF classique a évolué par la suite pour intégrer le rôle joué par l'étape de transport du soluté dans la solution qui dépend très fortement de la qualité de l'agitation dans un cristalliseur industriel. Différents modèles existent parmi lesquels nous pouvons citer les travaux de Burton [52], Chernov [57] et Garside [58].

2.4 Effet des impuretés sur la vitesse de croissance des cristaux

Afin d'expliquer l'effet important que peuvent avoir certaines impuretés à des concentrations de l'ordre de quelques ppm sur la croissance des cristaux, nous devons évoquer le modèle de Kossel présenté précédemment.

Ce dernier considère la croissance des cristaux comme un processus statistique impliquant l'agrégation d'unités de croissance pour former des noyaux ou germes stables

tridimensionnels grâce à leur intégration au sein des sites de croissances disponibles à l'interface cristal – solution. Etant donné ce modèle, il devient aisé de comprendre que des impuretés présentes dans un milieu de croissance, même à faible quantité mais suffisamment pour empoisonner des nœuds, peuvent avoir un effet considérable sur la sursaturation et la cinétique de croissance qui en résulte [59-61].

Boistelle et ses collaborateurs [40], en étudiant l'adsorption en solution des ions Cd^{2+} sur les cristaux de NaCl, conclurent à l'existence de trois types de sites d'adsorption. Les sites de haute énergie de liaison ont été immédiatement occupés par les ions cadmium et ont été postulés comme étant des nœuds. Les deux autres types de sites, de moindre énergie de liaison, à savoir les marches et terrasses sont occupés de façon moins importante.

En se basant sur le calcul de l'accroissement de l'énergie interfaciale causée par l'addition d'unités de croissance sur des sites différents des nœuds, Brecevic et coll. [62] ont étudié les probabilités d'attachement d'électrolytes assez solubles et de faible poids moléculaire au niveau des marches et des terrasses. Ils calculèrent des probabilités de l'ordre de 0.7 à 0.8 % au niveau des marches et de $2 \cdot 10^{-7}$ à 0.004 % au niveau des surfaces.

Avec l'avènement de L'AFM, il est possible de visualiser les mécanismes de croissance cristalline à une échelle submicronique. Il est ainsi possible d'observer les nœuds, les marches et surfaces et l'influence des impuretés sur la croissance [16]. La cristallisation des protéines en présence et en absence d'impuretés constitue un bel exemple de ce type de visualisation [63-65].

L'adsorption d'une impureté sur la surface cristalline peut également avoir l'effet inverse. En effet, l'adsorption d'impureté peut induire une diminution de la tension interfaciale laquelle induirait une augmentation de la densité des marches [66].

Une impureté peut donc agir en faveur ou en défaveur de la croissance car son mode d'action dépend à la fois de la nature chimique de l'impureté, du soluté et du solvant, de sa concentration, de la sursaturation et de la température.

Enfin, des impuretés présentes dans le milieu, adsorbées au niveau de la surface en cours de croissance peuvent également être capturées et s'incorporer dans le cristal. De ce fait, il existe une relation étroite entre l'effet des impuretés sur la nucléation et la croissance des cristaux et leur incorporation dans les cristaux car les deux phénomènes sont régis par la nature des interactions entre les molécules de soluté et d'impureté.

Comprendre l'effet des impuretés sur la cinétique de croissance des cristaux et les mécanismes de capture des impuretés ainsi que le rôle de différents facteurs fait l'objet de la section qui suit.

2.4.1 Généralités

L'adsorption des impuretés et leur effet spécifique sur la croissance cristalline peuvent être explorés dans le cadre du modèle de Kossel expliqué dans la section précédente.

Comme point de départ, la nature des liaisons « chimiques » qui se forment entre l'impureté, le solvant et le cristal, détermine le site d'adsorption de l'impureté (terrasse, gradin ou nœud). D'une façon plus générale, le mécanisme d'adsorption de l'impureté, i.e. sa diffusion puis son

intégration, est similaire à celui du soluté lors du processus de croissance cristalline. En conséquence, la mobilité relative de l'impureté sur la surface cristalline et sa tendance à s'incorporer dans la maille cristalline dépendent d'un certain nombre de facteurs tels que la température, la concentration en impuretés et la sursaturation. Il est admis que l'efficacité ou le degré d'adsorption d'une impureté ou d'un additif, diminue avec la vitesse de croissance et la température [67]. D'autres facteurs qui déterminent l'efficacité de l'adsorption des impuretés relèvent directement de la structure et de la chimie de l'interface cristalline (rugosité atomique et nature des atomes exposés en surface). Les paramètres thermodynamiques qui affectent le degré d'incorporation des impuretés adsorbées au sein de la maille cristalline seront abordés dans une autre section.

L'adsorption d'impuretés à la surface d'un cristal abaisse sa vitesse de croissance en affectant directement le mouvement des marches sur la surface du cristal (réduction ou arrêt du mouvement). En fonction de la quantité et de l'énergie d'attachement lors de l'adsorption (physique ou chimique), l'effet sur la croissance cristalline peut être important ou à peine visible. Ces deux cas limites peuvent être quantitativement reliés au mécanisme d'adsorption limitant :

- Impuretés complètement immobiles, qui se fixent et demeurent au niveau du premier site qu'elles ont rencontré à la surface du cristal.
- Impuretés mobiles, qui s'adsorbent puis diffusent de façon bidimensionnelle sur la surface.

La différence entre les impuretés mobiles et immobiles sur la vitesse d'avancement des marches peut être résumée de la façon suivante :

- Les impuretés immobiles empêchent le mouvement des marches et peuvent s'incorporer à condition que les marches s'incurvent puis les dépassent.
- Les impuretés mobiles peuvent quant à elles être balayées de chaque marche en mouvement.

D'une façon générale, les impuretés les plus fortement liées sont celles dont on attend un effet important sur la vitesse de croissance. Du point de vue de la cristallisation industrielle, les impuretés fortement liées sont retrouvées incorporées au sein des cristaux de façon beaucoup plus importante que les impuretés faiblement liées. Cependant, ces dernières peuvent avoir un effet tout aussi important sur la vitesse de croissance si elles empoisonnent sélectivement des nœuds puisque la vitesse d'avancement des marches dépend de la densité des nœuds. En effet, un certain nombre d'impuretés, dont les impuretés mobiles ou faiblement liées, peuvent complètement inhiber la croissance à de très faibles concentrations si elles s'adsorbent sur des sites clefs de la croissance cristalline. A titre d'exemple, la croissance des cristaux de sulfate de Baryum est totalement inhibée par le nitrilotri (méthylène phosphoacide) pour un taux de recouvrement de la surface cristalline de l'ordre de 4.5 %. [68]

Avant de détailler les différents modes d'action des impuretés, intéressons nous tout d'abord au phénomène d'adsorption.

2.4.2 Les isothermes d'adsorption des impuretés

Puisque l'adsorption des impuretés sur la surface cristalline affecte la croissance, il est important de la quantifier. L'objectif à travers ce paragraphe est la description des méthodes

de mesures quantitatives macroscopiques et la modélisation mathématique de cette adsorption sur la surface cristalline. Cependant, il faut signaler que des mesures directes du phénomène d'adsorption est très difficile à mettre en œuvre expérimentalement et que cela a été rapporté uniquement pour quelques systèmes où il a été nécessaire d'utiliser des marqueurs radio isotopiques [69],[68] associés à des techniques électro phorétiques [69].

Une revue détaillée des expériences de mesures directes de l'adsorption ont été résumées par Davey [70].

Les modèles d'adsorption macroscopiques sont probablement les plus utiles pour donner des informations sur la nature des sites d'adsorption et permettent de relier facilement la concentration des impuretés adsorbées à leur concentration en solution.

D'ordinaire, les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich sont utilisées pour décrire et analyser les données sur la cinétique de croissance en présence d'impuretés, mais à cause de sa simplicité, l'isotherme d'adsorption de Langmuir est traditionnellement employée.

Ces isothermes sont fréquemment utilisées pour décrire l'adsorption chimique, qui est fortement localisée et est limitée à la couche monomoléculaire d'adsorption. Cependant, elles sont aussi valables pour des processus d'adsorption physique.

Nous présenterons dans ce qui suit, le principe de l'isotherme de Langmuir.

2.4.2.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est basée sur le postulat suivant lequel les sites d'adsorption ont la même activité et la chaleur différentielle d'adsorption Q_{diff} ne dépend pas du taux de couverture superficielle. L'isotherme de Langmuir (1918) se présente sous la forme générale suivante :

$$q_1^{ads} = q_1^{mono} \left(\frac{Kx_{l,liq}}{1+Kx_{l,liq}} \right) \quad \text{Equation 2- 23}$$

Où : q_1^{ads} est la concentration surfacique (mol/cm^2) des impuretés adsorbées, q_1^{mono} est la concentration surfacique (mol/cm^2) des impuretés adsorbées selon un mécanisme monomoléculaire et recouvrant entièrement une couche de surface, $x_{l,liq}$ est la fraction molaire des impuretés dans la phase liquide et K est la constante de Langmuir définie par :

$$K = \exp \left(\frac{Q_{diff}}{RT} \right) \quad \text{Equation 2- 24}$$

Où, Q_{diff} est la chaleur différentielle d'adsorption.

La concentration surfacique des impuretés adsorbée peut être facilement calculée si l'on dispose de la surface spécifique des cristaux, de la façon suivante :

$$q_1^{ads} = \frac{V\Delta C_{l,liq}}{m a_s} \quad \text{Equation 2- 25}$$

$$\text{Avec: } \Delta C_{l,liq} = C_{l,liq}^0 - C_{l,liq} \quad \text{Equation 2- 26}$$

Où, $C_{l,liq}^0$ et $C_{l,liq}$ sont les concentrations molaires (mol/l) des impuretés en solution avant (0) et après l'adsorption, a_s est la surface spécifique des cristaux en (cm^2/g), m (g) est la masse des cristaux et V (L) est le volume de la phase liquide.

Une présentation graphique de l'évolution de $1/q_1^{\text{ads}}$ en fonction de $1/x_{1,\text{liq}}$ nous permettrait d'accéder à la constante K et q_1^{mono} .

Une autre expression peut être utilisée si la surface spécifique du cristal est inconnue :

$$n_1^{\text{ads}} = n_1^{\text{mono}} \left(\frac{Kx_{1,\text{liq}}}{1+Kx_{1,\text{liq}}} \right) \quad \text{Equation 2- 27}$$

La quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse des cristaux est donnée par:

$$n_1^{\text{ads}} = \frac{V\Delta C_{1,\text{liq}}}{m} \quad \text{Equation 2- 28}$$

A partir de cette dernière expression, nous retrouvons le taux de recouvrement ou d'adsorption couramment employé et défini par :

$$\theta = \frac{n_1^{\text{ads}}}{n_1^{\text{mono}}} \quad \text{Equation 2- 29}$$

D'où l'expression générale suivante :

$$\theta = \frac{KC_i}{1+KC_i} \quad \text{Equation 2- 30}$$

Pour une faible concentration en impuretés, $KC_i \ll 1$, et on parlera de la relation de Henry.

2.4.3 Les modèles d'inhibition de la cinétique de croissance faisant suite à l'adsorption d'impuretés

2.4.3.1 Modèle de Bliznakov

Afin d'expliquer la diminution de la vitesse de croissance R des faces d'un cristal en présence d'impuretés, Bliznakov [41] a considéré que pendant la croissance, une partie des sites de surface favorable à l'adsorption était occupée par des particules d'impureté tandis que les sites restants demeuraient inoccupés.

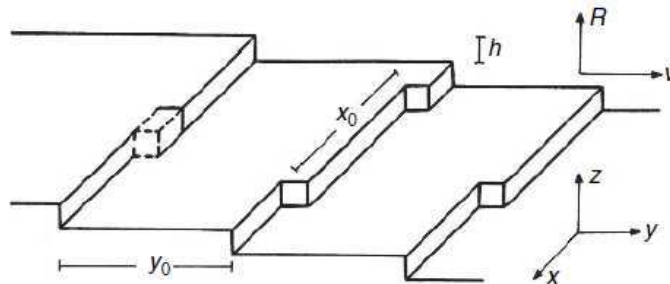


Figure 2- 4: Représentation schématique des vitesses de croissance R et V .

Soient R_0 et R_i les vitesses de croissance en absence et en présence d'impureté. En supposant que $0 < R_i < R_0$, la vitesse de croissance globale R qui en résulte en présence d'une impureté dont le taux de recouvrement est θ , est donnée par la relation suivante:

$$R = R_0 (1 - \theta) + R_i \theta \quad \text{Equation 2- 31}$$

Chernov [71],[72], a traité l'adsorption de substances étrangères en termes de densité de nœuds dans une marche. Selon lui, quand les particules d'impureté s'adsorbent au niveau des nœuds, elles les rendent inefficaces. Ainsi, la distance moyenne x_0 entre deux nœuds est augmentée (C'est-à-dire leur densité est diminuée), ce qui mène à une diminution de la vitesse de déplacement d'une marche V ainsi que la vitesse de croissance linéaire R (d'une face). D'après les mêmes arguments que ceux de Bliznakov, on peut écrire :

$$V = V_0 (1 - \theta) + V_i \theta \quad \text{Equation 2- 32}$$

Les deux expressions se valent si l'on considère R proportionnelle à V , ce qui est le cas lorsqu'il s'agit d'un mécanisme de croissance par spirale à des sursaturations relativement élevées [52].

2.4.3.2 Modèle de Cabrera et Vermilyea : adsorption des impuretés au niveau de la surface d'une terrasse

Les auteurs formulent l'hypothèse selon laquelle les impuretés fortement adsorbées (immobiles) au niveau d'une terrasse peuvent entraver l'avancement des marches par « épingleage ou pinning mechanism ». Elles altèrent le mouvement des marches et réduisent ainsi considérablement leur vitesse d'avancement.

Ces auteurs ont suggéré que le mouvement des marches est complètement interrompu lorsque la distance séparant deux impuretés adjacentes sur la surface cristalline est inférieure à deux fois le rayon de courbure moyen d'une marche. Pour un espacement plus important, la marche pourra passer outre l'impureté et avancer, cependant, elle perd sa géométrie caractéristique et sa vitesse d'avancement en est réduite, [73].

Le modèle proposé fût validé par la suite par des observations expérimentales [74]. Un exemple frappant est celui qui traite de l'effet d'adsorption des ions Al^{3+} sur les faces $\{010\}$ des cristaux de KAP (potassium hydrogen phthalate). Ces cristaux croissent normalement par un mécanisme de croissance en spirales polygonales. En présence des ions aluminium, ces spirales deviennent plus arrondies avec une plus faible vitesse d'avancement des marches. L'addition des ions Cr^{3+} à une concentration aussi faible que 16 ppm, bloque complètement la croissance. Ces observation accréditent la thèse de Cabrera et Vermilyea.

Pour décrire l'effet de l'adsorption de particules d'impureté sur la cinétique de croissance, nous considérerons un train de marches parallèles avec une distance moyenne de marche y_0 et une distance moyenne x_0 entre les nœuds de cette marche (voir la figure 2-5).

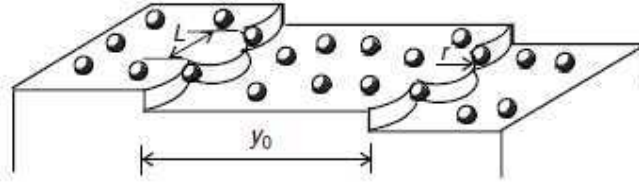


Figure 2- 5: Représentation schématique de l'action des impuretés sur l'avancement d'un train de marches

Lorsqu'une marche s'avance et qu'elle rencontre une particule d'impureté, elle a tendance à s'incurver autour de celle-ci. La marche ne pourra plus avancer lorsque la distance moyenne entre deux impuretés adsorbées (L) est inférieure au diamètre du germe critique bidimensionnelle ($L < 2r_{2D}^*$), tandis que la marche passera entre une paire de particules d'impureté voisines quand $L > 2r_{2D}^*$.

La configuration d'avancement des marches est ainsi modifiée en présence d'impuretés adsorbées et leur vitesse moyenne V en présence de l'impureté devient inférieure à la vitesse V_0 en absence de l'impureté.

En supposant que la source génératrice de nouvelles marches est un défaut cristallin de type spirale, d'après Burton [52] :

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{r_{2D}^*}{r} \quad \text{Equation 2- 33}$$

$$\text{Avec : } r_{2D}^* = \frac{a\gamma_1}{T\sigma k_B} \quad \text{Equation 2- 34}$$

V_0 est la vitesse linéaire d'avancement de la marche. γ_1 est l'énergie libre linéaire de l'arrêt ($\gamma_1 = \gamma a^2$ avec γ l'énergie libre interfaciale et, a , paramètre de maille $\approx \Omega^{1/3}$, Ω étant le volume moléculaire).

Quand la marche arrive à passer entre deux particules d'impureté voisines adsorbées à une distance moyenne L , son rayon de courbure change avec le temps. Cela mène à une diminution de la vitesse instantanée de la marche avec le temps. La vitesse minimale V_{\min} qui correspond à la courbure $r = L/2$ est donnée par :

$$\frac{V_{\min}}{V_0} = 1 - \frac{2r_{2D}^*}{L} \quad \text{Equation 2- 35}$$

En absence d'impuretés, i.e. $L \rightarrow \infty$, la vitesse maximale d'avancement de la marche étant V_0 , il existe une vitesse d'avancement moyenne de marche en présence d'impuretés qui, selon l'approche adoptée par Cabrera et Vermilyea [73] est considérée comme une moyenne géométrique du type :

$$V = (V_{\min} V_0)^{1/2} \quad \text{Equation 2- 36}$$

D'où l'expression générale :

$$V = [V_0^2 (1 - 2r_{2D}^* / L)]^{1/2} \quad \text{Equation 2- 37}$$

L'hypothèse selon laquelle une impureté peut significativement réduire la vitesse de croissance a été confirmée dans la pratique industrielle. Ceci se manifeste généralement par la production d'un grand nombre de particules fines et une diminution du rendement de l'opération.

Le modèle de Cabrera et Vermilyea implique également l'existence d'une sursaturation critique en dessous de laquelle la croissance des cristaux en présence d'impuretés est complètement inhibée. Ceci se traduit par la condition $V=0$.

De plus, en supposant que les particules adsorbées ont une distance de séparation moyenne L et que les sites d'adsorption possibles sont caractérisés par une distance de séparation moyenne λ , on peut alors exprimer le taux de recouvrement superficiel de la surface en croissance θ_s par la relation suivante [75],[76] :

$$\theta_s = n_{ads} / n_{max} = (\lambda / L)^2 \quad \text{Equation 2- 38}$$

En considérant l'expression de la vitesse moyenne d'avancement proposée par Cabrera et Vermilyea, nous obtenons alors l'expression suivante :

$$V/V_0 = (1 - 2 \alpha_s \theta_s^{1/2})^{1/2} \quad \text{Equation 2- 39}$$

Cette expression fait apparaître le facteur d'efficacité d'adsorption α_s qui peut être facilement déduit en fonction de l'isotherme d'adsorption choisie.

Bien que ce modèle ait été validé expérimentalement à de nombreuses reprises [77],[78], les cinétiques de croissance en présence d'impuretés qu'il décrit peuvent également être expliquées par des variations locales de la tension de surface causées par des effets cinétiques. Ce fut l'objet du travail réalisé par Mark. R Anklam et ses collaborateurs [79], où un modèle unifié, basé sur la thermodynamique des interfaces, permet une bonne description de l'effet inhibiteur des impuretés sur la croissance cristalline.

Enfin, ce modèle décrit l'action d'impuretés dites immobiles ou fortement adsorbées à la surface des terrasses, laisse sous entendre, qu'elles sont engluées dans le cristal et en font partie intégrante à la fin de la croissance. Cependant, le modèle de Cabrera et Vermilyea ne tient pas compte d'une éventuelle incorporation des impuretés. De plus, de nombreux travaux mettent en évidence un effet inhibiteur certain sur la croissance cristalline, sans retrouver au niveau des cristaux produits, ne serait-ce que des traces d'impuretés qui s'y seraient incorporées [80]. Afin de remédier à cette limitation, le concept d'impuretés mobiles a été introduit par Kubota et Mullin [61], [81].

2.4.3.3 Adsorption d'impuretés au niveau des nœuds: Modèle de Kubota-Mullin

Dans ce cas, la vitesse moyenne d'avancement de la marche en présence d'impuretés est la moyenne arithmétique entre V_{min} et V_{max} et V s'exprime par :

$$V = (V_0 + V_{min}) / 2 \quad \text{Equation 2- 40}$$

D'après l'équation (2-35) :

$$V / V_0 = 1 - (r_{2D}^* / L) \quad \text{Equation 2- 41}$$

De plus, Kubota et Mullin [61],[81] postulent l'hypothèse d'impuretés mobiles qui diffusent et s'adsorbent au niveau des nœuds.

Lorsque l'adsorption a lieu au niveau des nœuds, le taux de recouvrement linéaire θ_1 des nœuds au niveau des arrêtes est proportionnel au taux de recouvrement de la surface θ_s et peut être exprimé par :

$$\theta_1 = x_0 / L \quad \text{Equation 2- 42}$$

Par ailleurs, le nombre maximum n_{\max} et le nombre de molécules adsorbées n_{ads} peuvent être exprimés de la façon suivante :

$$n_{\text{ads}} = a / x_0 \quad \text{Equation 2. 43}$$

$$n_{\max} = a / L \quad \text{Equation 2- 44}$$

De ce fait, l'équation (2-33) peut s'écrire de la façon suivante:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{r_{2D}^*}{L} = 1 - \frac{r_{2D}^*}{x_0 \frac{n_{\text{ads}}}{n_{\max}}} = 1 - \theta_1 \left(\frac{a \gamma_1}{T \sigma_{k_B} x_0} \right) = 1 - \theta_1 \alpha_1 \quad \text{Equation 2- 45}$$

Si l'on décrit l'adsorption par l'isotherme classique de Langmuir, cela revient à dire que :

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \alpha_1 \frac{K C_i}{1 + K C_i} \quad \text{Equation 2- 46}$$

Où : α_1 représente le facteur d'efficacité d'adsorption de l'impureté donné par :

$$\alpha_1 = \left(\frac{a \gamma_1}{T \sigma_{k_B} x_0} \right) \quad \text{Equation 2- 47}$$

Ce modèle est similaire au modèle de Bliznakov, si l'on considère $\alpha_1 = (R_0 - R_i) / R_0$, ce qui fait du modèle de Bliznakov, un cas particulier du modèle de Kubota-Mullin (KM) impliquant l'adsorption de particules d'impuretés sur des nœuds au niveau des arrêtes (rebords) d'une face cristalline de type F.

Par ailleurs, les modèles de Kubota-Mullin et de Cabrera-Vermilyea sont également similaires, la différence porte sur le calcul de la vitesse de croissance en présence d'impuretés en fonction de sites privilégiés d'adsorption. Le modèle de Cabrera-Vermilyea prévoit cependant une action inhibitrice plus forte pour les mêmes conditions opératoires.

Tous ces modèles prévoient également l'existence d'une sursaturation critique (cf. Eq. 2-34 & 2-47) en dessous de laquelle la croissance est complètement inhibée en présence d'impureté, réalisée par la condition $V=0$.

En effet, si l'on considère une adsorption instantanée des impuretés, deux courbes typiques de la cinétique de croissance peuvent être rencontrées et sont représentées sur la figure suivante :

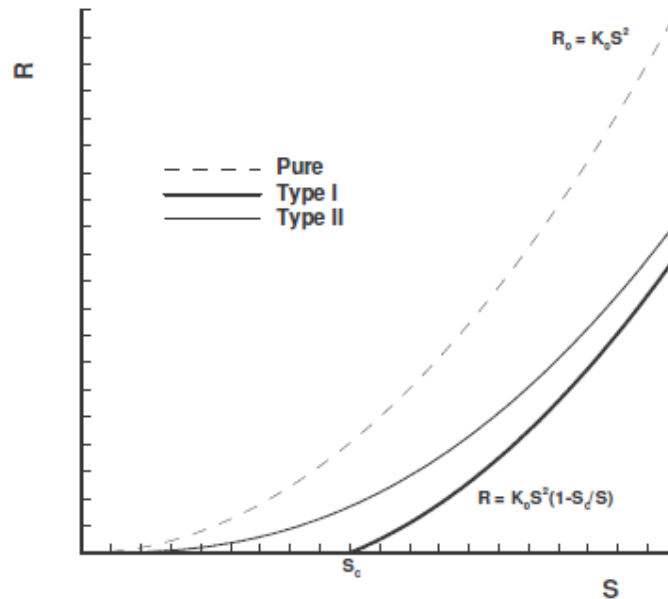


Figure 2- 6: Cinétique de croissance en présence d'impuretés [82]

La courbe de type I représente l'influence théorique d'une impureté active sur la cinétique de croissance cristalline telle qu'elle est définie par l'approche de l'adsorption instantanée de Kubota-Mullin. Le cristal commence à croître à partir d'une sursaturation critique S_c , et pour les sursaturations $(S - S_c)$, la vitesse de croissance est pratiquement parallèle à celle du produit pur, laquelle est représentée dans cet exemple par une loi en puissance d'ordre 2. Ce type de comportement est largement connu et commenté [83].

Un autre type de comportement est également rapporté dans la littérature [84],[85],[86] et qui est représenté par la courbe de type II. Dans ce cas, bien qu'un effet inhibiteur marqué sur la croissance existe, il est difficile de définir la sursaturation critique en dessous de laquelle la croissance est totalement bloquée, ce qui implique que $S_c = 0$. Selon le modèle de Kubota-Mullin, une sursaturation critique nulle induirait systématiquement l'absence d'effet inhibiteur sur la croissance, ce qui n'est visiblement pas le cas. Ce type de comportement marque les limites de la théorie classique du « pinning mechanism ».

2.4.3.4 Le modèle CAM « Competitive Adsorption Mechanism »

Afin de pallier l'inadéquation de la théorie classique du « pinning mechanism » à décrire certains résultats expérimentaux relatifs à la croissance cristalline en milieux impurs, Martins et al. (2006) [82] ont développé le modèle « CAM » pour « Competitive Adsorption Model », qui est basé sur l'adsorption compétitive entre des molécules de soluté et des molécules d'impureté pour décrire la cinétique de croissance.

En fait, le concept d'adsorption compétitive a été utilisé plus tôt pour décrire la ségrégation d'impuretés dans des cristaux en croissance [4],[87], Cependant, aucune expression analytique tenant compte de l'effet du soluté n'a été développée pour décrire l'effet des impuretés sur la cinétique de croissance.

Dans ce modèle, les sites d'adsorption sont disputés par les molécules de soluté pur et par les molécules d'impureté. A l'équilibre, le taux de recouvrement de la surface cristalline occupée

par les impuretés est donné par une extension du modèle de base de Langmuir relatif à l'adsorption compétitive :

$$\theta_s = \frac{K_i c_i}{K_i c_i + Kc + 1} = \frac{k_i c_i}{k_i c_i + kS + 1} \quad \text{Equation 2- 48}$$

Où S est le degré de sursaturation et c la concentration en soluté.

La vitesse de croissance en présence d'impuretés est exprimée dans ce cas par la relation suivante :

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \beta \frac{k_i c_i}{1 + k_i c_i + kS} \quad \text{Equation 2- 49}$$

Où β est le facteur d'efficacité de l'impureté, qui a exactement la même expression que le facteur α défini par Kubota et Mullin.

La figure 2-7 ci-dessous illustre les nouvelles perspectives apportées par le modèle CAM (équation (2-49)) concernant le rôle des différentes variables telles que la sursaturation ou la concentration en impuretés sur la croissance cristalline.

A partir de l'équation 2-49, deux situations peuvent être distinguées :

- Le cas où l'impureté est fortement adsorbée (le produit Kc_i élevé) et est fortement active ($\beta > 1$), la sursaturation critique S_c est positive.
- Le cas où l'impureté est peu active ($\beta < 1$), S_c est négative.

Le premier cas correspond à la courbe de type I de la figure 2-6. Cependant, le modèle CAM diffère de celui de Kubota-Mullin puisque le premier prédit une augmentation plus progressive de R à mesure que la sursaturation diminue alors que le second prévoit une augmentation linéaire.

Les deux modèles CAM et KM sont représentés sur la figure 2-7 pour la croissance des cristaux de chlorure de Sodium en présence de plomb (II).

Le modèle CAM diffère de celui de Kubota-Mullin dans la définition de la sursaturation critique S_c correspondant aux impuretés à faible effet.

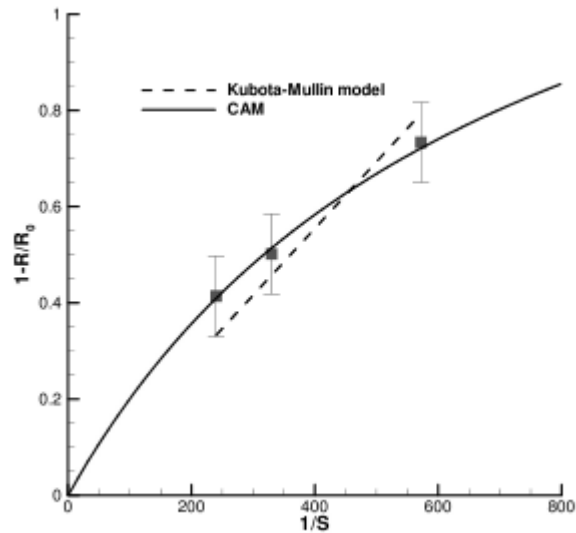


Figure 2- 7: Illustration de l'adéquation des modèles CAM et Kubota-Mullin pour la description de la cinétique de croissance des cristaux de NaCl en présence d'ions $[Pb^{2+}] = 0.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ à 35°C . Données expérimentales issues de Kubota [6].

D'après l'auteur, cela indique que la croissance cristalline aura toujours lieu malgré la présence d'impuretés dès l'instant où la sursaturation est positive, comme on peut le voir sur la courbe de type II de la figure 2-6 et l'exemple présenté par la figure 2-7. Comme précisé auparavant, ce type de comportement n'est pas représenté par la théorie classique du pinning.

L'exemple de la figure 2-7 n'est pas isolé, puisque d'autres systèmes sont parfaitement décrits par le modèle CAM, tels que la croissance du chlorure de sodium en présence d'impuretés telles que $MgCl_2$, $PbCl_2$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot H_2O$, [84], où le cas des cristaux de sulfate de potassium en présence de chrome (III) [46], la croissance de la face (0001) de l'hydroxyapatite en présence de magnésium et de zinc [86], ou encore, la croissance du sucre en présence de plusieurs impuretés faiblement actives [88].

2.4.4 Facteur d'efficacité d'adsorption des impuretés

Comme nous venons de le voir dans le contexte du modèle KM, le facteur d'efficacité de l'impureté rend compte de l'effet de cette dernière sur la vitesse de croissance en fonction de la concentration d'impureté utilisée. Afin d'illustrer le rôle du facteur d'efficacité, nous considérerons d'abord la nature de la relation v/v_0 en fonction de C_i pour des valeurs différentes de α_i .

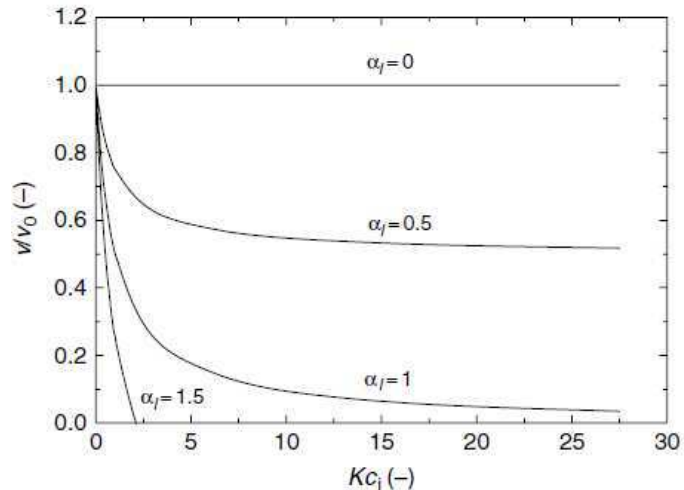


Figure 2- 8: Evolution de la vitesse de croissance relative en présence d'impuretés en fonction du produit KC_i pour différentes valeurs de α_i d'après le modèle KM. [89]

D'après la figure 2-8, trois situations peuvent être distinguées :

- Quand $\alpha_i > 0$, la vitesse d'avancement de la marche diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration d'impureté, atteignant zéro même aux valeurs basses de concentration d'impureté.
- Lorsque $\alpha_i = 1$, la vitesse d'avancement de la marche tend asymptotiquement vers zéro.
- Cependant, pour des valeurs de $\alpha_i < 1$, cette vitesse n'est jamais nulle même pour d'importantes concentrations en impureté ($\theta_1 = 1$), alors que pour des valeurs de $\alpha_i > 1$, la vitesse peut atteindre zéro même pour de faibles concentration en impuretés et un $\theta_1 < 1$.

Par ailleurs, le facteur d'efficacité augmente lorsque la sursaturation et / ou la température diminuent. Il a été démontré [90] (Sangwal 1999) que le produit $\alpha_i T$ est constant pour une sursaturation donnée alors qu'à température fixe, l'évolution du facteur d'efficacité en fonction de la sursaturation n'est pas toujours linéaire (à l'exception du système sucre contenant du raffinose comme impureté). Ceci suggère que pour les autres systèmes étudiés, γ_1 augmente à mesure que la sursaturation augmente.

Intéressons nous maintenant à la comparaison de l'effet du facteur d'efficacité d'adsorption de l'impureté proposé par Kubota- Mullin (adsorption au niveau des nœuds) à celui proposé par Cabrera et Vermilyea (adsorption au niveau des terrasses).

D'après le paragraphe précédent, nous constatons que l'adsorption d'impuretés sur une terrasse superficielle (le modèle de Cabrera-Vermilyea représenté par les facteurs d'efficacité α_s dans l'équation (2-39)) prévoit une réduction plus prononcée de V/V_0 en comparaison avec l'adsorption au niveau des nœuds sur les marches (le modèle de Kubota-Mullin représenté par le facteur d'efficacité α_i dans l'équation (2-47)). Ceci signifie que l'adsorption au niveau des terrasses est plus efficace.

De plus, dans le cas du modèle de Cabrera-Vermilyea, l'hypothèse d'une vitesse d'avancement de marche calculée sur la base d'une moyenne géométrique prévoit un effet inhibiteur sur la croissance plus important que dans le cas où la moyenne est calculée sur une base arithmétique.

Enfin, l'adsorption des impuretés a été traitée dans cette section selon des considérations thermodynamiques (équilibre et efficacité d'adsorption). L'aspect cinétique de l'adsorption des impuretés fait l'objet du paragraphe suivant.

2.4.5 Une adsorption d'impuretés « Temps-dépendante » ou en « régime transitoire »

Les mécanismes d'adsorption des impuretés développés précédemment sont basés sur l'hypothèse selon laquelle la surface cristalline dans sa totalité est exposée aux molécules d'impureté. Cela signifie que l'adsorption de l'impureté est uniforme sur la surface disponible. Ce type d'adsorption est qualifié d'adsorption à l'équilibre et le taux de recouvrement de la surface (θ_i et θ_s) devrait être remplacé par θ_{eq} .

Cette configuration est envisageable dans le cas d'une croissance à faible sursaturation lorsque la distance moyenne entre les marches est grande et que la vitesse de déplacement v de la marche est petite. Cependant, quand la vitesse d'avancement de la marche devient élevée dans le cas d'une sursaturation croissante, la concentration de molécules d'impureté adsorbées entre deux marches qui avancent devient non uniforme parce que la surface de la terrasse au-dessus de la marche reste exposée aux impuretés plus longtemps que la surface de terrasse au-dessous de la marche. Ce type d'adsorption est qualifié de « temps- dépendant ».

Avec une augmentation plus importante de la sursaturation, lorsque la distance moyenne entre les marches devient faible, la concentration en impuretés peut être considérée comme uniforme et on parle dans ce cas d'une adsorption indépendante du temps.

L'adsorption instantanée ou à l'équilibre se réfère essentiellement à des surfaces statiques et toutes les isothermes d'adsorption vues précédemment s'appliquent à ce type d'adsorption.

Le concept de l'adsorption transitoire est bien connu. Il a été introduit par Burton [52] et employé par Frank puis par Cabrera et Vermilyea [73] pour expliquer l'origine des vagues cinématiques et le chevauchement des marches (step bunching). Il a ensuite été repris par Putte (1978) [91] pour expliquer le lissage de surfaces rugueuses en présence de taux élevés d'impuretés. Cependant, ce sont Kubota et Mullin [81], qui utilisent ce concept pour l'appliquer à la croissance des cristaux.

2.4.5.1 Modèle de Kubota

Kubota suppose une cinétique d'adsorption du premier ordre et exprime le taux de recouvrement de la surface à un instant (t) par la relation suivante :

$$\theta = \theta_{eq} (1 - \exp(-t / \tau)) \quad \text{Equation 2- 50}$$

Où τ est la constante de temps caractéristique de l'adsorption de l'impureté à une concentration donnée C_i . La vitesse de l'avancement de la marche est donnée par la relation suivante :

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \alpha_1 \theta_{eq} (1 - \exp(-t / \tau)) \quad \text{Equation 2- 51}$$

$$\text{Où : } \alpha_1 \theta_{eq} = \frac{a\gamma_1}{T x_0 k_B \sigma} \quad \text{Equation 2- 52}$$

$$\alpha_1 \theta_{eq} = \frac{\sigma_d}{\sigma} \quad \text{Equation 2- 53}$$

$$\sigma_d = \frac{a\gamma_1}{T x_0 k_B} \quad \text{Equation 2- 54}$$

D'où:

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \alpha_1 \theta_{eq} (1 - \exp(-t/\tau)) \quad \text{Equation 2- 55}$$

$$= 1 - \frac{\sigma_d}{\sigma} (1 - \exp(-t/\tau)) \quad \text{Equation 2- 56}$$

$$= 1 - \frac{\sigma_c}{\sigma} \quad \text{Equation 2- 57}$$

Dans le cas d'impuretés faiblement adsorbées ($\alpha_1 \leq 1$) , l'équation (2-51) est valable pour t variant de 0 à ∞ . Cependant, dans le cas d'impuretés fortement adsorbées, cette équation est valable jusqu'au temps caractéristique t_c défini comme le temps pour lequel la vitesse de croissance en présence d'impuretés est nulle :

$$t_c = \ln \left(\frac{\alpha_1 \theta_{eq}}{\alpha_1 \theta_{eq} - 1} \right) \tau \quad \text{Equation 2- 58}$$

Avec une augmentation de la sursaturation, l'adsorption d'impuretés passe d'un régime d'absorption permanent (équilibre instantané) à un régime transitoire avec une constante de temps d'adsorption τ .

Concernant la relation qui existe entre la sursaturation et la vitesse d'avancement de la marche, trois cas particuliers peuvent être distingués suivant la valeur de τ et qui sont représentés dans les figures 2-9 (a), (b) et (c).

Pour des raisons de simplicité, nous considérerons un modèle de croissance linéaire de la forme : $G = k \sigma$, pour le système pur.

La figure 2-9 (a) représente le cas où l'effet inhibiteur de l'impureté est observé sur une large gamme de sursaturation. Dans ce cas, l'équilibre d'adsorption est atteint instantanément ($\tau = 0$). La droite représentant la cinétique de croissance en milieu impur est parallèle à celle du milieu pur avec un décalage correspondant à la sursaturation critique en dessous de laquelle la croissance ne se produit pas. Un autre cas extrême est représenté sur la même figure, où la constante de temps d'adsorption est infinie et où l'impureté n'a aucun effet sur la croissance cristalline.

Entre ces deux configurations extrêmes, nous retrouvons le cas où la vitesse d'adsorption de l'impureté diminue et passe graduellement d'un régime instantané à faibles sursaturations au dessus d'un certain seuil σ_0 , à un régime d'adsorption lente, à plus fortes sursaturations. La vitesse de croissance rejoint graduellement celle du système pur ($\tau = \infty$). Figures 2-9 (b&c).

L'évolution de la vitesse de croissance en présence d'impuretés en fonction de la sursaturation vient conforter l'idée selon laquelle il s'agit bel et bien d'un mécanisme compétitif entre les molécules de soluté et celles de l'impureté, comme le revendique le modèle CAM.

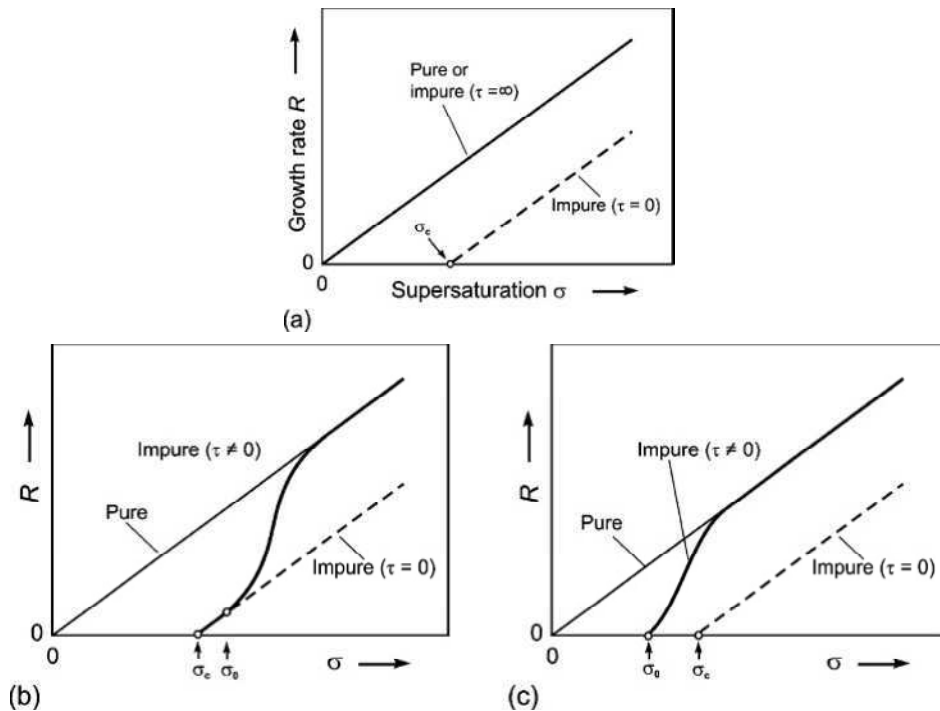


Figure 2- 9: Vitesse de croissance théorique d'une face cristalline en présence d'impuretés en fonction de la sursaturation et de la constante de temps d'adsorption (Kubota, 2000) [92]

A titre d'exemple, la croissance de la face (100) des cristaux de sulfate d'ammonium en présence d'ions chromiques (Cr^{3+}) en fonction de la sursaturation, illustre bien ce type de comportement [92].

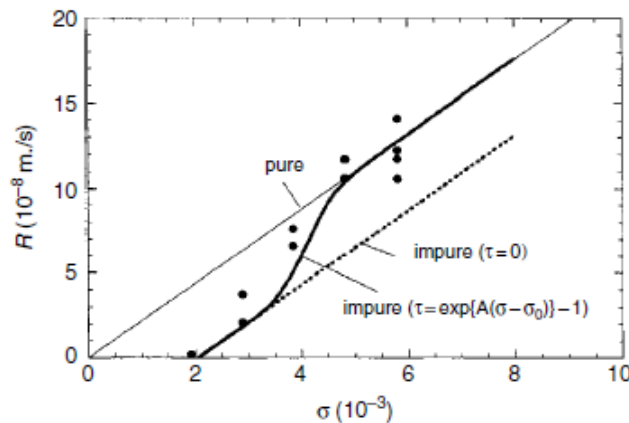


Figure 2- 10: Vitesse de croissance de la face (100) des cristaux de sulfate d'ammonium en présence d'impuretés (Cr^{3+}) en fonction de la sursaturation et de la constante de temps d'adsorption (Kubota, 2000) [92]

D'après la figure 2-10, les résultats expérimentaux, représentés par la courbe en gras s'ajustent parfaitement à la vitesse de croissance simulée. Cependant l'équation reliant la constante de temps d'adsorption à la sursaturation n'a pas de fondement théorique. Elle a été déterminée de façon à ce que les résultats expérimentaux et la simulation s'ajustent. Cependant, le modèle d'adsorption transitoire semble bien expliquer à la fois le caractère transitoire de la vitesse de croissance à sursaturation constante et la vitesse de croissance en fonction de la sursaturation pour une quantité donnée d'impureté

Une des conséquences du phénomène d'adsorption transitoire est le phénomène d'hystérésis de croissance.

En effet, la plupart des traitements théoriques de la vitesse de croissance cristalline en présence d'impuretés portent sur des expériences réalisées à sursaturation constante. Cependant, un phénomène intéressant apparaît lorsque la sursaturation varie au cours de la croissance cristalline. Il s'agit du « Growth Hysteresis » [87],[93]. Autrement dit, deux vitesses de croissance différentes sont observées pour la même sursaturation selon que cette dernière ait été atteinte par une augmentation ou une diminution d'une sursaturation initiale, autrement dit par refroidissement ou par chauffage. Le phénomène d'hystérésis de croissance n'est pas très connu mais il se peut qu'il s'agisse d'un phénomène général.

Ce phénomène peut être expliqué en supposant un mécanisme d'adsorption transitoire. Si la sursaturation est diminuée à partir d'une valeur initialement plus élevée, un cristal peut croître avant que les impuretés ne bloquent des sites actifs. Si la sursaturation était augmentée à partir d'une valeur initiale plus faible, les sites actifs sont préalablement bloqués par les impuretés présentes dans le milieu. De façon, le cristal ne peut continuer à croître ou croît plus difficilement que dans le premier cas.

Outre le caractère transitoire et lent de l'adsorption, l'explication avancée s'appuie sur le fait que la constante de temps d'adsorption des impuretés dépend de la sursaturation, ce qui revient à dire qu'il existe une compétition entre les molécules d'impureté et de soluté quant au phénomène d'adsorption. A la différence de la théorie CAM qui prend en compte cette compétition dans l'expression de l'équilibre d'adsorption, la théorie de Kubota, considère cette compétition d'un point de vue cinétique en reliant la constante de temps d'adsorption à la sursaturation.

2.4.5.2 Modèle CAMUS de Martins

Dans cette même optique, Martins et al. (2011) [94] proposent un nouveau modèle : la CAM US pour Competitive Adsorption Model for Unsteady State adsorption. Ce modèle s'appuie sur le caractère transitoire de l'adsorption des impuretés et sur la compétition entre les molécules d'impuretés et de soluté dans le processus de croissance. Il a été développé dans l'objectif d'expliquer des cinétiques de croissance observées expérimentalement, que les théories classiques ne sont pas en mesure de décrire. Il s'agit de la croissance intermittente, de la croissance en cloche (augmentation de la vitesse puis sa diminution) ou encore d'une croissance dont la vitesse augmente avec le temps [95-97].

Le modèle décrit un équilibre dynamique entre les molécules de soluté et d'impureté, avec des impuretés d'abord adsorbées à la surface cristalline puis graduellement remplacées par les molécules de soluté jusqu'à l'avènement du régime permanent.

Par rapport au modèle CAM, les cinétiques d'adsorption des molécules d'impureté et de soluté sont décrites de la façon suivante, les indices 1 et 2 sont relatifs au soluté et à l'impureté respectivement.

$$\frac{d\theta_1}{dt} = k_1\sigma(1 - \theta_1 - \theta_2) - k_{-1}\theta_1 \quad \text{Equation 2- 59}$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = k_2c_i(1 - \theta_1 - \theta_2) - k_{-2}\theta_2 \quad \text{Equation 2- 60}$$

θ_1, θ_2 , sont les taux de recouvrement de la surface par les molécules de soluté et d'impureté respectivement.

k_1 et k_{-1} sont les constantes cinétiques d'absorption et de désorption du soluté.

k_2 et k_{-2} sont les constantes cinétiques d'absorption et de désorption de l'impureté.

σ est la sursaturation et c_i la concentration en impureté.

En supposant le facteur d'efficacité de l'adsorption β constant, la vitesse de croissance relative est exprimée de la façon suivante :

$$\frac{R}{R_0} = 1 - \beta\theta_2 \quad \text{Equation 2- 61}$$

Ce modèle décrit de façon satisfaisante certaines cinétiques de croissance intéressantes, habituellement non étudiées, notamment la cinétique de croissance au cours d'expériences de désursaturation.

Cependant, force est de constater que, moyennant l'identification de paramètres différents, le modèle d'adsorption transitoire de Kubota –Mullin peut décrire exactement les mêmes phénoménologies.

2.5 Equations de base usuelles des cinétiques de croissance en présence d'impuretés en fonction de la sursaturation

En présence d'impuretés adsorbées, la vitesse linéaire V d'avancement des marches en fonction de la sursaturation est donnée par les expressions suivantes, où β_{10} est le facteur cinétique de croissance en milieu pur :

$$v = \beta_{10}(\sigma - \sigma_d) \quad \text{pour } \sigma_d < \sigma < \sigma^* \quad \text{Equation 2- 62}$$

Où la cinétique de croissance est contrôlée par l'adsorption instantanée de l'impureté.

$$v = \beta_{10} (\sigma - \sigma_d) \exp(-t/\tau) \text{ pour } \sigma^* < \sigma < \sigma^{**} \quad \text{Equation 2- 63}$$

Où la cinétique de croissance est contrôlée par l'adsorption transitoire ou temps-dépendante de l'impureté.

Cependant, les données expérimentales figurant dans la littérature portent essentiellement sur la vitesse de croissance R (normale à la marche) car c'est la différence portant sur R pour les différentes faces d'un cristal qui conditionne sa morphologie. C'est pourquoi il a été nécessaire de décrire l'évolution de R en fonction de la sursaturation et de la concentration d'impuretés. Nous considérerons des mécanismes de croissance au niveau d'une face F. Cette face est lisse par définition et nécessite un mécanisme de genèse de marches et de nœuds, lesquels sont supposés résulter d'un mécanisme de croissance par dislocation vis ou par nucléation 2D, souvent rencontrés en absence et en présence d'impuretés.

Dans le cas d'une croissance par dislocation vis, la vitesse de croissance R d'une face F est donnée par la relation suivante :

$$R = \sigma^2 / (X + Y \sigma) \quad \text{Equation 2- 64}$$

Avec:

$$Y = (2 l a) / (i h N_0 \beta_1 \Omega) \quad \text{Equation 2- 65}$$

$$X = (19 a \Omega \gamma) / (k_B T i h N_0 \beta_1 \Omega) \quad \text{Equation 2- 66}$$

i est le nombre de dislocations participant à la croissance, h est la hauteur des marches élémentaires, N_0 est la concentration des unités de croissance sur la surface, Ω est le volume moléculaire, γ l'énergie libre de surface linéaire, a est la dimension caractéristique de l'unité de croissance perpendiculaire à la marche, k_B est la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin, et β_1 le coefficient cinétique de la croissance.

Sangwal [98] propose une autre expression de R de la façon suivante :

$$R = A \sigma^n \quad \text{Equation 2- 67}$$

Où n varie entre 11/12 et 2 et A est reliée à l'énergie d'activation de la croissance.

Lorsque le modèle BCF pour la croissance est valable :

$$R = C \sigma^2 \quad \text{Equation 2- 68}$$

Lorsque le modèle de croissance par nucléations multiples s'applique, R est alors donné par l'expression suivante :

$$R = C \sigma^{5/6} \exp(-F/\sigma) \quad \text{Equation 2- 69}$$

Si l'on se réfère à l'expression de la vitesse d'avancement de la marche V et en admettant que R est proportionnelle à V , il s'en suit que R peut également s'exprimer de la manière suivante :

$$R = R_0 (1 - \sigma_d / \sigma) \quad \text{Equation 2- 70}$$

Où R_0 est la vitesse de croissance en absence d'impuretés.

Cette même équation peut être appliquée aux équations précédemment exposées. A titre d'exemple, si l'on venait à l'appliquer au cas classique du modèle BCF et pour une adsorption instantanée ou transitoire des impuretés, on obtiendrait, respectivement, les deux expressions suivantes :

$$R = C \sigma (\sigma - \sigma_d) \quad \text{Equation 2- 71}$$

$$R = C \sigma (\sigma - \sigma_d) [1 - \exp(-t/\tau)] \quad \text{Equation 2- 72}$$

Dans le cadre de la pratique expérimentale, différentes corrélations $R = f(\sigma)$ ont été employées en fonction des seuils de sursaturation critiques [98].

Simons et al (1974) [99] décrivent la vitesse de croissance de la face (110) des cristaux de paraffine dans de l'éther de pétrole en présence de concentrations croissantes de dioctadecylamine (impureté). Ils remarquèrent que les modèles de croissance classiques suffisaient à décrire l'évolution de R en fonction de la sursaturation en remplaçant σ par $(\sigma - \sigma_d)$.

De la même façon, d'autres auteurs ont utilisé ce terme de sursaturation corrigée en prenant en compte les sursaturations critiques pour la croissance [122].

Revenons à la figure 2-10 qui montre l'effet des ions Cr^{3+} sur la vitesse de croissance R de la face (100) d'un cristal de sulfate d'ammonium en fonction de la sursaturation [92].

Notons l'existence de trois régimes de croissance et de trois seuils de sursaturation :

- Un premier intervalle variant de 0 à $\sigma_d = 2 \cdot 10^{-3}$ où la croissance n'a pas lieu.
- Un deuxième intervalle variant de σ_d à $\sigma^* = 3.5 \cdot 10^{-3}$ où la croissance démarre, demeure inférieure, mais évolue de façon parallèle à celle du produit pur avec une adsorption d'impuretés instantanée.
- Un troisième intervalle variant de $\sigma^* = 3.5 \cdot 10^{-3}$ à $\sigma^{**} = 5 \cdot 10^{-3}$ où la vitesse de croissance augmente et tend à s'approcher de celle du système pur et où l'adsorption des impuretés suit un régime transitoire.
- Enfin, au-delà de σ^{**} , le système devient insensible à la présence d'impuretés et la vitesse de croissance est identique à celle du produit pur.

Ce type d'observation a été fait pour d'autres systèmes dont la croissance de la face (100) des cristaux de KDP en présence de Fe^{3+} [100] et les cristaux d'oxalate d'ammonium en présence de Mn^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} [5].

2.6 Effet promoteur sur la croissance

L'effet d'impuretés généralement constaté sur la croissance des faces F de cristaux est un effet inhibiteur. Les impuretés retardent d'une part la vitesse d'avancement des marches en s'adsorbant sur des nœuds ou à la surface et on parle dans ce cas d'effet cinétique. Elles diminuent d'autre part la valeur de l'énergie libre superficielle en s'adsorbant sur la surface en croissance et on parle dans ce cas d'effet thermodynamique.

Cependant, certains additifs promeuvent la croissance des cristaux et ce par différents mécanismes. Une même impureté peut avoir un effet inhibiteur sur certaines faces cristallines et un effet promoteur sur d'autres faces.

L'ajout d'une impureté dans le milieu de croissance change les propriétés thermodynamiques de la solution, dont la tension interfaciale. Cette modification aura un impact sur la cinétique de nucléation, sur la cinétique de croissance suivant un modèle de nucléation 2D et sur l'espacement des marches en spirales du modèle BCF.

Comme l'effet le plus souvent observé est un effet retard sur la nucléation et la croissance, il est admis que l'ajout d'impuretés augmente l'énergie de surface. Cependant, la prise en compte des cinétiques d'adsorption et de désorption des impuretés démontre l'effet inverse, à savoir, une diminution de l'énergie interfaciale laquelle conduit à une augmentation de R [101].

La figure 2-11 montre l'évolution de la vitesse de croissance R des faces (100) et (111) des cristaux de nitrate de plomb en présence du bleu-méthyle comme impureté.

Nous observons que pour les faibles concentrations en impuretés, la vitesse de croissance est supérieure à celle du soluté pur et qu'elle atteint un maximum pour C_i donnée, puis diminue quand C_i augmente. Ce type de comportement est également observé pour les faces (100) des cristaux de KDP [102].

La concentration en impuretés pour laquelle la vitesse de croissance est maximale dépend de la sursaturation, de la température et de la nature chimique de l'impureté. Barsukova et al. [102] ont suggéré que l'augmentation initiale de la vitesse de croissance fait probablement suite à la formation de complexes inactifs (impureté – soluté) dans la solution et que ce comportement ne concernerait que des impuretés s'adsorbant de façon non sélective à la surface des cristaux. En effet, dans le cas d'additifs s'adsorbant de façon sélective à la surface cristalline (Taylor Made Additives), ce type de comportement n'apparaît pas.

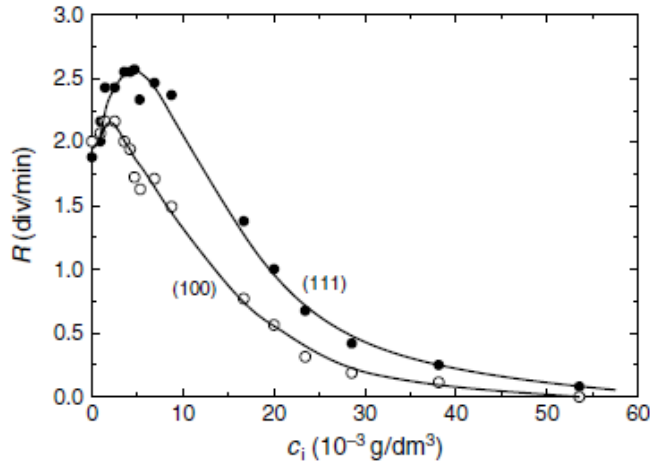


Figure 2- 11 : Vitesse de croissance R des faces (100) et (111) des cristaux de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en fonction de la concentration de bleu de méthylène (impuretés). D'après [89]

Dans le cas précédent, les expériences ont été réalisées à sursaturation constante. Quelle serait donc l'effet combiné de la sursaturation et de la concentration en impuretés ?

Pour y répondre, la figure 2-12 suivante illustre une expérience réalisée par Sangwal et Mielniczek-Brzóska [100], sur les cristaux d'oxalate d'ammonium monohydrate en présence de concentrations variables de Fe^{3+} .

L'examen de la vitesse de croissance R en fonction de la sursaturation pour différentes concentrations en impureté montre que l'évolution de R est essentiellement linéaire pour $C_i = 5.55 \times 10^{-4}$ et 9.75×10^{-4} (fraction molaire). Par ailleurs, nous observons que R augmente avec C_i et σ jusqu'à atteindre un maximum, puis diminue quand σ augmente. Les auteurs ont analysé les données relatives à R en s'appuyant sur différents modèles de croissance (BCF, source complexe de dislocations vis et le modèle de nucléations multiples).

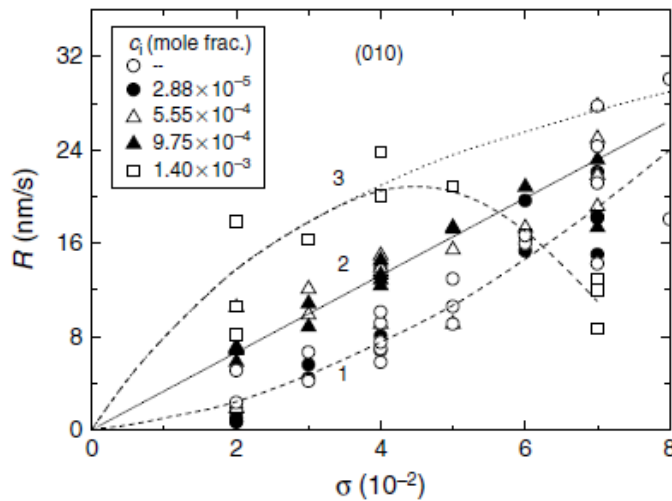


Figure 2- 12 : Vitesse de croissance R de la face (010) des cristaux d'oxalate d'ammonium monohydrate (AO) en fonction de la sursaturation pour différentes concentrations d'ions Fe^{3+} . La courbe N°3 illustre les vitesses de croissance typiques des faces (100) et (001) des cristaux d'AO purs. [100]

Ils ont pu attribuer l'effet observé aux raisons suivantes :

- A faible concentration, certaines impuretés facilitent la formation des nœuds et augmentent leur densité (nombre de nœuds par unité de longueur), conduisant à un abaissement de la tension interfaciale. La densité des nœuds atteint une valeur maximale pour une concentration donnée en impuretés. La concentration en impuretés pour laquelle R est maximum, détermine les conditions (sursaturation critique) de « la transition rugueuse ».
- A plus forte concentration, les impuretés commencent à inhiber la formation des nœuds et entraînent un chevauchement de marches (bunching) émises à partir des sources de dislocation. Comme la vitesse d'avancement des marches en chevauchement est inférieure à celle des marches non chevauchées, la vitesse de croissance des faces diminuent lorsque la sursaturation augmente.

D'autres équipes, proposent d'autres mécanismes pour expliquer l'effet promoteur de certaines impuretés sur la croissance cristalline. Kirkova et ses collaborateurs [89] imputent cet effet à la capacité de l'impureté à former, à faible concentration, des clusters localisés favorisant la formation de nœuds (croissance des cristaux de NaNO_3 en présence de Cobalt).

Radenovic et ses collaborateurs [103] postulent la formation de couches d'adsorption bidimensionnelles à effet stabilisateur pour la face étudiée (croissance des cristaux de NaCl en présence de cadmium, urée et formamide).

2.7 Incorporation des impuretés

2.7.1 Aspects thermodynamiques

La cristallisation est une opération unitaire de séparation, généralement utilisée pour des fins de purification des matériaux. Ceci est rendu possible du fait de la nature très ordonnée de la maille d'un matériau cristallin. Afin qu'une impureté puisse s'incorporer dans une maille cristalline par un mécanisme de substitution, elle doit impérativement remplacer une molécule hôte de structure similaire (isomorphe). Si l'impureté est significativement différente de la molécule hôte en termes de taille, de forme ou de nature chimique, cette substitution se fait aux dépens d'une dépense énergétique considérable et d'une distorsion importante de la maille cristalline [104]. Pour cette raison, les solutions solides vraies pour des produits organiques sont très rares à l'exception de quelques cas pour des acides organiques isomorphes tels que le couple acide caproïque, acide adipique [105].

La quantité d'impuretés pouvant s'incorporer au sein de la phase cristalline est reliée de façon quantitative à la différence des énergies d'attachement « impuretés- soluté » et « soluté – soluté ». Cette notion d'énergie d'attachement est une notion centrale en termes de modélisation moléculaire des effets des additifs et solvants sur la morphologie des cristaux [106][107]. A titre d'exemple, le taux d'incorporation de l'acide cinnamique dans les cristaux de cinnamide ne peut

excéder les 0.5% du fait d'une perte de stabilité au niveau des liaisons hydrogène amide-amide [108], alors que le taux d'incorporation de l'acide aspartique dans les cristaux d'asparagine peut atteindre les 20% du fait de l'établissement de liaisons hydrogènes supplémentaires stabilisantes [109].

Lorsque des molécules de structures similaires (impuretés) s'incorporent à de faibles taux, il est possible d'en estimer la ségrégation au niveau de la région interfaciale sur la base de l'équilibre thermodynamique des deux phases à une température donnée. L'incorporation peut être caractérisée par un coefficient de ségrégation K , défini comme suit :

$$K = \frac{x_{sol}}{x_{liq}} \quad \text{Equation 2- 73}$$

Où : x_{sol} représente la concentration de l'impureté dans le solide cristallin (fraction massique ou molaire) et x_{liq} celle de l'impureté en solution (fraction massique ou molaire).

Pour des valeurs de K inférieures à l'unité, la purification est atteinte. Pour des valeurs supérieures à l'unité, le solide cristallin est enrichi en impuretés.

Un certain nombre d'auteurs ont examiné la ségrégation des impuretés entre la phase liquide et la phase cristalline à l'équilibre [110], [111] . Le cas le plus simple à considérer d'un point de vue théorique est le cas d'un mélange binaire dilué d'un composé B dans un autre composé quasi pur A. En supposant que les deux phases sont idéales, il s'en suit que la distribution à travers les deux phases à l'équilibre pour une température déterminée est donnée par la relation suivante :

$$\ln K_B = \ln \frac{x_{Bsol}}{x_{Bliq}} = \frac{\Delta H_B^{fus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) \quad \text{Equation 2- 74}$$

Où : x_{Bsol} et x_{Bliq} représentent la concentration de l'impureté dans le solide cristallin (fraction molaire ou massique) et la phase liquide respectivement. ΔH_B^{fus} est l'enthalpie de fusion de l'impureté B et T_B est la température de solidification.

L'équation (2-74) suggère que seules les informations relatives à l'impureté (température de solidification et enthalpie de fusion) suffisent à déterminer le coefficient de ségrégation. Elle ne tient pas compte des effets stériques et de la complémentarité chimique des molécules (impuretés et soluté) et de leurs interactions dans la phase cristalline. C'est la raison pour laquelle, un nombre restreint de systèmes obéit à cette relation élémentaire.

Afin de rendre compte du comportement « régulier » des deux phases, Rosenberger et Riveros [112], proposent la relation suivante :

$$\ln K_B = \frac{\Delta H_{Bliq}^{dis}}{RT} - \frac{\Delta H_{Bsol}^{dis}}{RT} + \frac{\Delta H_B^{fus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) \quad \text{Equation 2- 75}$$

Où : ΔH_{Bsol}^{dis} et ΔH_{Bliq}^{dis} sont les enthalpies de mélange dans les phases solide et liquide respectivement.

A partir de l'équation (2-75), il est aisé de constater que l'incorporation de l'impureté dans la phase cristalline est réduite lorsque l'enthalpie de mélange dans la phase solide augmente. Autrement dit, en fonction des valeurs des enthalpies de mélange dans les deux phases, l'impureté aura tendance à s'accumuler dans la phase (solution ou cristalline) où elle engendrera le moins de perturbation (élévation moindre de l'enthalpie de mélange).

D'autres modèles de calculs du coefficient de ségrégation, basés sur l'hypothèse non idéalité des phases liquide et solide, ont spécifiquement été développés pour tenir compte de la croissance cristalline. Dans ce cas, le coefficient de ségrégation interfaciale est défini de la façon suivante :

$$K = \frac{x_{I,sol}/x_{H,sol}}{x_{I,liq}/x_{H,liq}} \approx \frac{x_{I,sol}x_{H,liq}}{x_{I,liq}} \quad \text{Equation 2- 76}$$

$x_{I,sol}$ est la fraction molaire de l'impureté dans la phase solide ;

$x_{H,sol}$ est la fraction molaire du soluté dans la phase solide, généralement proche de 1 ;

$x_{I,liq}$ est la fraction molaire de l'impureté dans la phase liquide ;

$x_{H,liq}$ est la fraction molaire du soluté dans la phase liquide.

Sur la base de la thermodynamique des solutions (liquides, solides), une expression générale a été proposée par Rosenberger et Riveros [112] pour déterminer la ségrégation d'impuretés dans des cristaux qui croissent en solution :

$$K = \left(\frac{\gamma_{I,liq}}{\gamma_{I,liq}^{sat}} \right) \left(\frac{x_{H,liq}^{sat}}{x_{I,liq}^{sat}} \right) \exp \left(\frac{-\Delta H_{I,sol}^{dis} + T\Delta S_{I,sol}^{vib}}{RT} \right) \quad \text{Equation 2- 77}$$

$\gamma_{I,liq}^{sat}$ et $\gamma_{I,liq}$ représentent le coefficient d'activité de l'impureté à l'équilibre (solubilité) et à un instant donné dans la solution, respectivement.

$x_{H,liq}^{sat}$ et $x_{I,liq}^{sat}$ représentent la solubilité du soluté et de l'impureté dans la solution, exprimée en fraction molaire.

Le terme entropique $\Delta S_{I,sol}^{vib}$ représente la variation de l'entropie de vibration lors du transfert de l'impureté de la solution vers la phase cristalline. Sa variation est considérée [113] négligeable en comparaison avec la variation du terme enthalpique $\Delta H_{I,sol}^{dis}$.

Le terme $\Delta H_{I,sol}^{dis}$, peut être calculé à partir d'une expression analytique proposée par Weiser [113], et applicable à des cristaux dont la structure cristalline demeure relativement simple.

Le rapport des coefficients d'activité de l'impureté dans les solutions saturées et sous-saturées peut être considéré comme proche ou égal à l'unité.

L'ensemble de ces simplifications permet d'exprimer le coefficient de ségrégation sous la forme :

$$K = \left(\frac{x_{I,liq}}{x_{H,liq}} \right) \left(\frac{x_{H,liq}^{sat}}{x_{I,liq}^{sat}} \right) \exp \left(\frac{-\Delta H_{I,sol}^{dis}}{RT} \right) \quad \text{Equation 2- 78}$$

Cette expression permet une compréhension quantitative de l'incorporation d'impuretés présentes en solution dans le solide cristallin, autrement dit, les facteurs affectant l'incorporation peuvent être divisés en deux groupes. Le premier concerne tout ce qui pourrait affecter le comportement

en solution du soluté ou de l'impureté, tel que la température qui agit sur la solubilité. Le deuxième concerne ce qui pourrait affecter les interactions impureté – soluté dans le solide et qui relève de la nature et des propriétés chimiques de l'impureté et du soluté (volume moléculaire, charge, effet stérique, etc.).

Les conséquences pratiques qui en découlent, en termes de cristallisation industrielle en solution, sont les suivantes :

- Une meilleure purification est atteinte avec un solvant de cristallisation pour lequel la solubilité de l'impureté est plus importante que celle du soluté sur une large gamme de températures.
- Une meilleure purification est atteinte en minimisant la quantité d'impuretés.
- Une meilleure purification est atteinte en augmentant la concentration du soluté.

2.7.2 Equilibre de séparation : entre la théorie et la pratique expérimentale

Afin de vérifier la validité des expressions et définitions présentées dans la section précédente, il est intéressant d'exposer le travail de Rimstidt et ses collaborateurs [114].

La figure 2-13 présente l'évolution du logarithme du coefficient de ségrégation pour différents cations bivalents dans la calcite en fonction du logarithme du rapport des produits de solubilité de la calcite et des impuretés respectivement, i.e., $\ln k = \text{fonction} (\ln (K_{\text{calcite}}/K_{\text{imp}}))$.

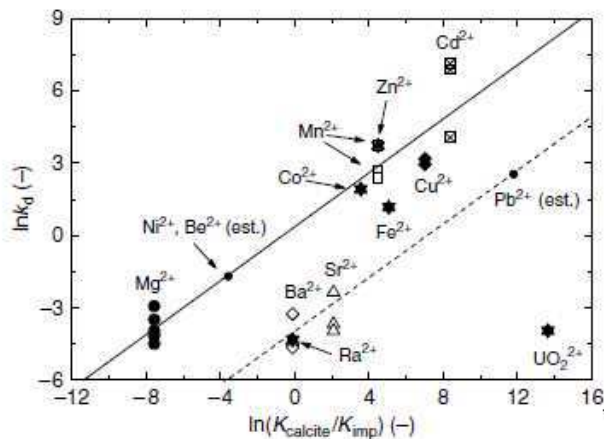


Figure 2-13 : L'évolution de $\ln K$ pour différents cations bivalents dans la calcite en fonction de $\ln (K_{\text{calcite}}/K_{\text{imp}})$ en présence de carbonates cationiques [114].

L'analyse du graphe permet de déceler deux tendances. Les cations Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} dont le rayon ionique est inférieur à celui du Ca^{2+} et qui forment des carbonates rhomboédriques s'ajustent pour les grandes valeurs du coefficient de ségrégation k alors que les cations Sr^{2+} , Ra^{2+} et Ba^{2+} , dont le rayon ionique est supérieur à celui de Ca^{2+} et qui forment des carbonates orthorhombiques s'ajustent pour les faibles valeurs de k .

La dérive croissante des ions de grand rayon ionique a été attribuée au stress mécanique généré au sein de la maille de la calcite par les ions de grand rayon lors de leur incorporation. De plus,

La pente de la droite noire est de 0.6 au lieu de la valeur 1 attendue d'une stœchiométrie 2:2. Cette différence a été attribuée à la méthode expérimentale employée pour la mesure du coefficient de ségrégation. En effet, la détermination du coefficient de ségrégation a lieu pendant la croissance des cristaux et non à l'état d'équilibre. Ainsi, l'incorporation d'impuretés est affectée par la cinétique de croissance cristalline.

2.7.3 Séparation en dehors de l'équilibre (Non Equilibrium separation)

Dans les cristallisoirs industriels, le taux d'impuretés incorporé dans le solide cristallin est significativement plus important que ce que prédit la thermodynamique. Ceci résulte d'un certain nombre de facteurs, tels que la formation de défauts ou de dislocations, reliés à leur tour à la cinétique de croissance cristalline. D'une façon générale, la capture d'impuretés par des cristaux en cours de croissance est d'autant plus importante que la vitesse de croissance est importante du fait de l'augmentation de la formation de dislocations, d'inclusions et d'autres défauts de la maille cristalline.

Les impuretés contenues dans un cristal peuvent provenir de différentes sources :

- Impuretés de substitution
- Impuretés adsorbées à la surface cristalline
- Impuretés emprisonnées dans des inclusions
- Impuretés incorporées dans des plans de dislocation et d'autres sites « défauts »
- Impuretés dissoutes dans la liqueur mère qui adhère à la surface des cristaux

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à l'effet de la cinétique de cristallisation sur l'incorporation d'impuretés et exposerons brièvement les différents modèles.

2.7.3.1 Modèle de diffusion en volume

L'analyse thermodynamique de la ségrégation précédemment présentée considère le cas d'un cristal parfait et l'effet de distorsion de la maille par le remplacement d'une molécule de soluté (hôte) par une molécule d'impureté. Ce type d'incorporation par substitution peut être fortement affecté par la vitesse de croissance du cristal [115]. Le mécanisme par lequel l'incorporation d'impuretés augmente avec la vitesse de croissance a été étudié par J.A Burton [115] puis plus tard par d'autres auteurs [116],[117].

Pour tenir compte de l'effet de la cinétique de croissance cristalline sur l'incorporation d'impuretés, Burton [115], propose une nouvelle expression pour le coefficient de ségrégation dit « effectif », K_{eff} , qui relie le coefficient de ségrégation à l'équilibre K et la vitesse de croissance G :

$$K_{\text{eff}} = \frac{K}{K + (1-K) \exp\left(-\frac{\delta G}{D}\right)} \quad \text{Equation 2- 79}$$

Où D est le coefficient de diffusion moléculaire de l'impureté dans la solution et δ l'épaisseur de la couche de diffusion qui dépend très fortement de l'hydrodynamique au niveau de l'interface cristalline et dont la valeur diminue quand la vitesse d'agitation augmente.

Si $K \ll 1$, l'Equation (2-79) peut se simplifier en :

$$K_{\text{eff}} = K \exp\left(\frac{G\delta}{D}\right) \quad \text{Equation 2- 80}$$

Cependant, lorsque $\frac{G\delta}{D} \ll 1$, l'équation (2-79) se simplifie en :

$$K_{\text{eff}} = K + K \left(\frac{G\delta}{D}\right) \quad \text{Equation 2- 81}$$

Où D est le coefficient de diffusion moléculaire de l'impureté dans la solution et δ l'épaisseur de la couche de diffusion. L'épaisseur de la couche de diffusion dépend très fortement de l'hydrodynamique au niveau de l'interface cristalline. Le rapport $\frac{\delta}{D}$ diminue quand la vitesse d'agitation augmente diminuant ainsi le coefficient de ségrégation K_{eff} . Pour une vitesse d'agitation donnée, le K_{eff} augmente à mesure que la vitesse de croissance augmente.

2.7.3.2 Approche diffusion – relaxation

L'idée principale de cette approche repose sur la présence d'une couche d'adsorption à l'interface cristal-solution. Cette couche d'adsorption contient ($k_{\text{ads}} x_{iL}$) atomes/molécules par unité de volume. Quand une couche de croissance est déposée, elle enterre complètement la couche adsorbée dans le cristal, mais après l'incorporation, la concentration de l'impureté tend vers l'équilibre estimé par ($k x_{iL}$) jusqu'à ce qu'une nouvelle couche de croissance soit déposée après un temps τ .

2.7.3.3 Approche de la sélection statistique

Le processus de croissance est un processus de construction au niveau des nœuds disposés sur des marches en mouvement. Une impureté est incorporée au niveau d'un nœud si son temps de séjour est supérieur au temps nécessaire à une molécule de soluté pour rejoindre le nouveau nœud formé par l'impureté incorporée. Ce temps de séjour dépend de l'énergie d'adsorption et de désorption de l'impureté au niveau des nœuds et des concentrations de l'impureté et du soluté.

Plus l'énergie d'adsorption de l'impureté est élevée et sa concentration faible et plus la probabilité de capturer une impureté au niveau des nœuds est élevée. Par conséquent, le processus d'incorporation d'une impureté dans un cristal est essentiellement un processus de sélection statistique de l'impureté par les nœuds qui est déterminé par sa probabilité d'attachement et de détachement.

2.7.3.4 Approche de l'adsorption de surface

Dans le but de décrire l'effet conjoint de la sursaturation et de la concentration en impureté sur le coefficient de ségrégation effectif, Sangwal [118],[119] propose un modèle basé sur l'adsorption compétitive entre les impuretés et les molécules de soluté.

Le modèle postule qu'une augmentation de la sursaturation augmenterait la densité des nœuds sur les arrêtes des surfaces cristallines de type F qui vont être occupés par l'adsorption simultanée des impuretés et des molécules de soluté.

2.7.4 Mécanismes d'incorporation des impuretés

2.7.4.1 Incorporation des impuretés au niveau des défauts cristallins

La quantité d'impuretés incorporées au sein du cristal en situation d'équilibre ou non, est fonction de la complémentarité structurelle et chimique du couple soluté – impureté. D'après Cabrera et Vermilyea [73], c'est cette complémentarité qui détermine si l'impureté est adsorbée à la surface du cristal ou si elle est incorporée dans la maille cristalline durant la croissance. Elle conditionne également la façon dont cette incorporation se fait (substitution monomoléculaire, ségrégation le long des défauts cristallins ou agrégations distribuées de façon non homogène).

Les défauts cristallins, réservoirs potentiels à impuretés, sont produits en grand nombre dans les cristalliseurs industriels, à cause de contraintes répétitives endurées par les cristaux (température, sursaturation, agitation mécanique).

La relation entre la capture d'impuretés et la nature des défauts cristallins est évidente pour deux types de défauts : le défaut ponctuel [120] et les dislocations [121].

2.7.4.2 Incorporation des impuretés par le biais d'inclusions liquides

Dans ce cas, les impuretés se retrouvent bloquées dans des « poches » macroscopiques. Les inclusions sont la source majeure d'incorporation d'impuretés dans les cristallisations industrielles.

L'incorporation d'impuretés par le biais d'inclusions liquides a largement été rapportée dans la littérature [122], [123], néanmoins, il arrive fréquemment que l'on attribue à tort l'incorporation des impuretés au sein des cristaux à ce mécanisme. En effet, Zhang [123], montre dans une étude concernant huit couples d'« impureté – soluté », que l'incorporation d'impuretés est plutôt due à la formation d'une solution solide.

Les cristaux qui croissent en solution contiennent tout au plus 1 à 2% (m/m) d'inclusions liquides qui peuvent affecter leur pureté et l'ensemble de leurs propriétés d'usage (propriétés mécaniques rhéologiques, comportement à la filtration, au séchage, au stockage,...).

Les inclusions liquides sont généralement distribuées de façon aléatoire au sein du cristal. Elles peuvent également apparaître sous forme de motifs réguliers. Une revue des types d'inclusions et des mécanismes de formation peut être retrouvée dans [120].

2.8 Discrimination expérimentale des modes de rétention des impuretés

Afin de limiter l'incorporation des impuretés, il est important de comprendre leurs mécanismes d'incorporation. Pour ce faire, il existe une batterie de procédures expérimentales permettant de les typer et de les localiser.

La dissolution sélective des cristaux est une méthode qui permet de distinguer l'incorporation de l'adsorption de surface. L'approche générale est décrite par Narang et Sherwood [105] où les auteurs quantifient l'incorporation de l'acide caproïque au sein de cristaux d'acide adipique.

Il s'agit de dissoudre ou laver progressivement une fraction des cristaux produits en présence d'impuretés avec des petites quantités connues de solution saturée pure puis d'analyser le contenu en impuretés des deux phases (liquide et solide) à chaque lavage. La fraction choisie devra avoir une distribution de taille resserrée afin de s'affranchir de l'effet de taille sur l'incorporation des impuretés. En effet, il existe une relation entre la taille d'un cristal et son contenu en impuretés.

On ne s'attend généralement pas à ce que le contenu en impuretés soit corrélé à la taille des cristaux. Ceci est le cas lorsque l'apparition d'imperfections cristallines est reliée à la taille du cristal, comme c'est souvent le cas pour les inclusions, ou dans le cas du mécanisme d'adsorption qui dépend de la surface spécifique du cristal.

Si l'analyse du contenu des cristaux en impuretés révèle que la quantité d'impuretés est plus importante dans les fractions de faibles tailles, un mécanisme d'adsorption des impuretés se produisant directement à la surface des cristaux, ou par le biais d'une dissolution au sein de la liqueur mère à la surface des cristaux est suggéré. En effet, plus les cristaux sont petits, plus leur surface spécifique est grande, ce qui augmente la quantité d'impuretés ou de liquide pouvant s'y adsorber. Dans le cas contraire, il s'agirait plutôt d'un mécanisme d'incorporation par le biais d'inclusions ou d'autres défauts cristallins. Dans ce cas une technique complémentaire, telle que la microscopie optique pourrait permettre de trancher.

La microscopie optique est un outil sous-exploité pour examiner une large gamme d'imperfections cristallines. Ces imperfections vont des défauts externes bruts (comme des fissurations dues à des gradients thermiques) ou la présence d'inclusions, aux formes plus subtiles de croissance non idéale.

Les techniques d'analyses de surface sont des techniques qui viennent compléter les deux précédentes car il en existe une très large variété permettant de caractériser la surface cristalline à des échelles variables et même de déterminer le type de défauts cristallins et leur localisation au niveau même de la maille cristalline. Une revue exhaustive de ces techniques peut être retrouvée dans [124]. La diffraction aux rayons X ainsi que les différentes techniques d'imagerie telles que SEM (Scanning Electron Microscopy) ou STM (Scanning Tunneling Microscopy) ou encore l'AFM (Atomic Force Microscopy) et l'interférométrie laser sont de plus en plus utilisées dans le domaine de la cristallisation, et de plus en plus, dans le cadre d'expériences réalisées in situ avec une acquisition de données en temps réel. Ainsi, les mécanismes de croissance des cristaux, la mesure des paramètres de maille, la présence de défauts cristallins et le mode d'action des impuretés, ont été quantifiés et évalués pour un certain nombre de systèmes organiques [125], inorganiques [126] et dans le cas des macromolécules [127].

2.9 Conclusions

Cette étude bibliographique nous permet de mieux comprendre la complexité des différents mécanismes mis en jeu lors de la cristallisation en solution et l'effet des impuretés sur ces derniers.

Nous avons également mis en évidence l'importance des aspects cinétiques et thermodynamiques de l'action des impuretés sur la cristallisation, dont l'effet est déterminant dans la pratique industrielle. C'est pourquoi, il est particulièrement important de comprendre, pour anticiper dans un premier temps, puis maîtriser dans un second temps, les propriétés d'usage du produit fini.

Une des voies comptant parmi les plus prometteuses en vue d'une compréhension des différents mécanismes mis en jeu réside dans l'utilisation de capteurs in-situ.

La spectroscopie ATR-FTIR in-situ, semble être un outil particulièrement puissant dans l'étude de la cristallisation. En effet, elle permet de par ses spécificités, le suivi de paramètres fondamentaux des cinétiques de nucléation et de croissance. Toutefois, comme toute technique spectroscopique, la principale difficulté réside dans l'étalonnage, nécessaire à l'obtention d'un suivi quantitatif à partir des variations spectrales.

L'acquisition de données spectrales sera complétée par des mesures granulométriques in-situ. En effet, les sondes d'acquisition d'images in situ, offrent de nouvelles perspectives quant à l'analyse en temps réel de la phase solide. Elles permettent l'accès aux distributions de taille en temps réel ainsi que la visualisation des modifications morphologiques des cristaux en suspension.

La combinaison de ces informations qui portent à la fois sur l'évolution des phases liquide et solide lors d'une opération de cristallisation, et des outils mathématiques de modélisation, apporteront un nouvel éclairage sur la manière dont les impuretés affectent un procédé 'réel' de cristallisation.

Ces différents aspects seront développés dans les prochains chapitres.

Références

- [1] E. Berg, *Physical and Chemical Methods of Separation*, New York: McGraw-Hill, 1963.
- [2] E. Margolis, *Chemical Principles in Calculations of Ionic Equilibria*, New York: Macmillan, 1966.
- [3] Pataki, L., and E. Zapp, *Basic Analytical Chemistry*, Budapest: Akadémiai Kiadó, 1980.
- [4] K. Sangwal, "On the effect of impurities on the metastable zone width of phosphoric acid," *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, Nov. 2010, p. 3316-3325.
- [5] K. Sangwal et E. Mielniczek-Brzóska, "Effect of cationic impurities on solubility and crystal growth processes of ammonium oxalate monohydrate: Role of formation of metal-oxalate complexes," *Crystal Research and Technology*, vol. 42, 2007, p. 531-543.
- [6] A. Eggington, C. Kiang, D. Stauffer, et G. Walker, "Droplet Model and Nucleation of Supersaturated Vapors Near the Critical Point," *Physical Review Letters*, vol. 26, 1971, p. 820-822.
- [7] A.C. Zettlemoyer, *Nucleation*, New York, : Marcel Dekker, 1969.
- [8] P. Paufler, "A. A. Chernov. Modern crystallography III. Crystal growth with contributions by E. I. Givargizov, K. S. Bagdasarov, V. A. Kuznetsov, L. N. Demianets, A. N. Lobachev. Springer-verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984, 517 pages, 244 figs. Price: Cloth, DM 154.—. ISBN 3-540-11516-1," *Crystal Research and Technology*, vol. 20, 1985, p. 274-274.
- [9] J. Mullin, "Allan S. Myerson, Handbook of Industrial Crystallization (2nd edition), Butterworth-Heinemann (2002) ISBN 0-7506-7012-6 313 pp, £65.," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 82, Jan. 2004, p. 116.
- [10] A.S. Myerson et R. Ginde, "Crystals, crystal growth, and nucleation," *Handbook of Industrial Crystallization (Second Edition)*, Woburn: Butterworth-Heinemann, 2002, p. 33-65.
- [11] W. Dreyer et F. Duderstadt, "On the Becker/Döring Theory of Nucleation of Liquid Droplets in Solids," *Journal of Statistical Physics*, vol. 123, 2006, p. 55-87.
- [12] Y. Zeldovich, "Theory of formation of a new phase," *Acta Physicochim*, 1943.
- [13] T.H. Zhang et X.Y. Liu, "How Does a Transient Amorphous Precursor Template Crystallization," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, 2007, p. 13520-13526.
- [14] X.Y. Liu, K. Tsukamoto, et M. Sorai, "New Kinetics of CaCO₃ Nucleation and Microgravity Effect," *Langmuir*, vol. 16, 2000, p. 5499-5502.
- [15] Frostman LM; Ward MD, "Nucleation of Molecular Crystals at Guanidinium Alkylsulfonate Langmuir Monolayers," *Langmuir*, 1997, p. 330.
- [16] S.J. Bonafede et M.D. Ward, "Selective Nucleation and Growth of an Organic Polymorph by Ledge-Directed Epitaxy on a Molecular Crystal Substrate," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, 1995, p. 7853-7861.
- [17] K. Allen, R.J. Davey, E. Ferrari, C. Towler, G.J. Tiddy, M.O. Jones, et R.G. Pritchard, "The Crystallization of Glycine Polymorphs from Emulsions, Microemulsions, and Lamellar Phases," *Crystal Growth & Design*, vol. 2, Nov. 2002, p. 523-527.
- [18] J. Denk et G.D. Botsaris, "Fundamental studies in secondary nucleation from solution," *Journal of Crystal Growth*, vol. 13-14, Mai. 1972, p. 493-499.
- [19] E.G. Denk et G.D. Botsaris, "Mechanism of contact nucleation," *Journal of Crystal Growth*, vol. 15, Juin. 1972, p. 57-60.
- [20] Botsaris G.D, "Secondary nucleation-a review, in Industrial crystallization," 1976, p. p. 3.
- [21] A. Mersmann, *Crystallization Technology Handbook*, CRC Press, 2001.
- [22] N. Kubota, "A unified interpretation of metastable zone widths and induction times measured for seeded solutions," *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, Fév. 2010, p. 548-554.
- [23] R. Qian et G.D. Botsaris, "A new mechanism for nuclei formation in suspension crystallizers: the role of interparticle forces," *Chemical Engineering Science*, vol. 52, Oct. 1997, p. 3429-3440.
- [24] C.Y. Tai, J. Wu, et R.W. Rousseau, "Interfacial supersaturation, secondary nucleation, and crystal growth," *Journal of Crystal Growth*, vol. 116, Fév. 1992, p. 294-306.
- [25] D. Kashchiev, "Induction time in crystallization of gas hydrates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 250, 2003, p. 499-515.
- [26] P. Ayazi Shamlou, A. Jones, et K. Djamarani, "Hydrodynamics of secondary nucleation in suspension crystallization," *Chemical Engineering Science*, vol. 45, 1990, p. 1405-1416.
- [27] K. Taguchi, J. Garside, et N.S. Tavare, "Nucleation and growth kinetics of barium sulphate in batch precipitation," *Journal of Crystal Growth*, vol. 163, Juin. 1996, p. 318-328.
- [28] M. Liiri, T. Koironen, et J. Aittamaa, "Secondary nucleation due to crystal-impeller and crystal-vessel

- collisions by population balances in CFD-modelling,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 237-239, Avr. 2002, p. 2188-2193.
- [29] C. Gahn et A. Mersmann, “Theoretical Prediction and Experimental Determination of Attrition Rates,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 75, Fév. 1997, p. 125-131.
- [30] A. Mersmann, “Design of Crystallizers,” *Chemical Engineering and Processing*, vol. 23, Juin. 1988, p. 213-228.
- [31] A. Mersmann et K. Bartosch, “How to predict the metastable zone width,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 183, Jan. 1998, p. 240-250.
- [32] A.J. Mahajan et D.J. Kirwan, “Nucleation and growth kinetics of biochemicals measured at high supersaturations,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 144, Déc. 1994, p. 281-290.
- [33] F. Févotte et G. Févotte, “A method of characteristics for solving population balance equations (PBE) describing the adsorption of impurities during crystallization processes,” *Chemical Engineering Science*, vol. 65, Mai. 2010, p. 3191-3198.
- [34] C. Lindenberg et M. Mazzotti, “Effect of temperature on the nucleation kinetics of [alpha] l-glutamic acid,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, Fév. 2009, p. 1178-1184.
- [35] J. Schöll, L. Vicum, M. Müller, et M. Mazzotti, “Precipitation of L-Glutamic Acid: Determination of Nucleation Kinetics,” *Chemical Engineering & Technology*, vol. 29, 2006, p. 257-264.
- [36] K. Sangwal, “Recent developments in understanding of the metastable zone width of different solute-solvent systems,” *Journal of Crystal Growth*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [37] J. Nývlt, “Nucleation and growth rate in mass crystallization,” *Progress in Crystal Growth and Characterization*, vol. 9, 1984, p. 335-370.
- [38] N. Kubota, “A new interpretation of metastable zone widths measured for unseeded solutions,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, Fév. 2008, p. 629-634.
- [39] J. Nývlt, R. Rychlý, J. Gottfried, et J. Wurzelová, “Metastable zone-width of some aqueous solutions,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 6, Jan. , p. 151-162.
- [40] R. Boistelle, M. Mathieu, et B. Simon, “Isothermes d'adsorption en solution aqueuse des ions cadmium sur les formes {100} et {111} du chlorure de sodium,” *Surface Science*, vol. 42, Avr. 1974, p. 373-388.
- [41] G. Bliznakov et E. Kirkova, “A Study of the Effect of Sulfate Ions on the Growth of Sodium Chlorate Crystals,” *Kristall und Technik*, vol. 4, 1969, p. 331-336.
- [42] J. Nvlt et J. Ulrich, *Admixtures in Crystallization*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995.
- [43] A. Derylo-Marczewska, M. Jaroniec, J. Os'cik, et A. Marczewski, “Correlations among parameters of Dubinin-Radushkevich and Langmuir-Freundlich isotherms for adsorption from binary liquid mixtures on solids,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 117, Juin. 1987, p. 339-346.
- [44] R. Dhanasekaran et P. Ramasamy, “Variation of interfacial tension with impurity concentration in one-layer adsorption mechanism,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 81, Juin. 1981, p. 543-545.
- [45] E. Mielniczek-Brzóška, K. Gielzak-Kocwin, et K. Sangwal, “Effect of Cu(II) ions on the growth of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions: growth kinetics, segregation coefficient and characterisation of incorporation sites,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 212, Mai. 2000, p. 532-542.
- [46] W. Omar et J. Ulrich, “Influence of crystallization conditions on the mechanism and rate of crystal growth of potassium sulphate,” *Crystal Research and Technology*, vol. 38, 2003, p. 34-41.
- [47] K. Sangwal, “Effect of impurities on the metastable zone width of solute-solvent systems,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, Aoû. 2009, p. 4050-4061.
- [48] A.S. Myerson et P.Y. Lo, “Cluster formation and diffusion in supersaturated binary and ternary amino acid solutions,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 110, Mar. 1991, p. 26-33.
- [49] A.S. Myerson et P.Y. Lo, “Diffusion and cluster formation in supersaturated solutions,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 99, Jan. 1990, p. 1048-1052.
- [50] J. Mullin, “Nucleation,” *Crystallization (Fourth Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001, p. 181-215.
- [51] N. Cabrera et R. Coleman, *The Art and Science of Growing Crystals*, John Wiley & Sons Inc, 1963.
- [52] W.K. Burton, N. Cabrera, et F.C. Frank, “The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 243, Juin. 1951, p. 299 -358.
- [53] O. Soñhnel, *Precipitation : basic principles and industrial applications*, Oxford [England] ;;Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [54] M. Ohara and R.C. Reid, “Modeling Crystal Growth Rates from Solution,” 1973.
- [55] M. Hayashi, “Improved Theory of the Growth of Perfect Crystals,” *Journal of the Physical Society of Japan*,

- vol. 35, 1973, p. 614-614.
- [56] W. Obretenov et V. Bostanov, "Rate of crystal growth by 2D nucleation in the case of electrocrystallization of silver. II," *Journal of Crystal Growth*, vol. 121, Juil. 1992, p. 495-499.
- [57] A.A. Chernov, "Notes on interface growth kinetics 50 years after Burton, Cabrera and Frank," *Journal of Crystal Growth*, vol. 264, Mar. 2004, p. 499-518.
- [58] J. Garside, V.R. Phillips, et M.B. Shah, "On Size-Dependent Crystal Growth," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 15, 1976, p. 230-233.
- [59] N. Kubota et J.W. Mullin, "A kinetic model for crystal growth from aqueous solution in the presence of impurity," *Journal of Crystal Growth*, vol. 152, Juil. 1995, p. 203-208.
- [60] E. Mielniczek-Brzówska, K. Gielzak-Kocwin, et K. Sangwal, "Effect of Cu(II) ions on the growth of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions: growth kinetics, segregation coefficient and characterisation of incorporation sites," *Journal of Crystal Growth*, vol. 212, Mai. 2000, p. 532-542.
- [61] N. Kubota, M. Yokota, et J.W. Mullin, "Supersaturation dependence of crystal growth in solutions in the presence of impurity," *Journal of Crystal Growth*, vol. 182, Déc. 1997, p. 86-94.
- [62] L. Brečević, "Crystal growth kinetics and mechanism," *Encyclopedia of surface and colloid science*, 2002, p. 1289-1299.
- [63] M.C.R. Heijna, W.J.P.V. Enckevort, et E. Vlieg, "Growth Inhibition of Protein Crystals: A Study of Lysozyme Polymorphs," *Crystal Growth & Design*, vol. 8, Jan. 2008, p. 270-274.
- [64] H. Hondoh et T. Nakada, "Impurity effect on defect formation of protein crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, Fév. 2005, p. e1423-e1429.
- [65] I. Dobrianov, K.D. Finkelstein, S.G. Lemay, et R.E. Thorne, "X-ray Topographic Studies of Protein Crystal Perfection and Growth," *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography*, vol. 54, 1998, p. 922-937.
- [66] R.J. Davey, "The effect of impurity adsorption on the kinetics of crystal growth from solution," *Journal of Crystal Growth*, vol. 34, Juin. 1976, p. 109-119.
- [67] Buckley, H. E, "Crystal Growth," 1951, p. p.178.
- [68] W.H. Leung et G.H. Nancollas, "A kinetic study of the seeded growth of barium sulfate in the presence of additives," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 40, 1978, p. 1871-1875.
- [69] P.A. Curreri, G. Onoda, et B. Finlayson, "A comparative appraisal of adsorption of citrate on whewellite seed crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 53, Mai. 1981, p. 209-214.
- [70] R.J. Davey, *Industrial Crystallization'78*, 1979, p. p.169.
- [71] A.A. Chernov, "The spiral growth of crystals," *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 4, 1961, p. 116-148.
- [72] P. Paufler, "A. A. Chernov. Modern crystallography III. Crystal growth with contributions by E. I. Givargizov, K. S. Bagdasarov, V. A. Kuznetsov, L. N. Demianets, A. N. Lobachev. Springer-verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo 1984, 517 pages, 244 figs. Price: Cloth, DM 154.—. ISBN 3-540-11516-1," *Crystal Research and Technology*, vol. 20, 1985, p. 274-274.
- [73] Cabrera N and Vermilyea DA, "Growth of crystals from solution. In: Growth and Perfection of Crystals," *Proceedings*, 1958, p. 393-410.
- [74] M.H.J. Hottenhuis et C.B. Lucasius, "The role of impurities on the process of growing potassium hydrogen phthalate crystals from solution; A quantitative approach," *Journal of Crystal Growth*, vol. 91, Sep. 1988, p. 623-631.
- [75] K. Sangwal, "Effects of impurities on crystal growth processes," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 32, 1996, p. 3-43.
- [76] K. Sangwal, J. Torrent-Burgues, P. Gorostiza, et F. Sanz, "AFM Study of the Behaviour of Growth Steps on the (100) Faces of KDP Crystals and the Tapering Phenomenon," *Crystal Research and Technology*, vol. 34, 1999, p. 667-675.
- [77] Land, T.A., Martin T.L., Potapenko, S., Palmore, G.T. and De Yoreo, J.J., "Recovery of surfaces from impurity poisoning during crystal growth," *Nature*, p. 442.
- [78] C.M. Pina, C.V. Putnis, U. Becker, S. Biswas, E.C. Carroll, D. Bosbach, et A. Putnis, "An atomic force microscopy and molecular simulations study of the inhibition of barite growth by phosphonates," *Surface Science*, vol. 553, Mar. 2004, p. 61-74.
- [79] M.R. Anklam et A. Firoozabadi, "An interfacial energy mechanism for the complete inhibition of crystal growth by inhibitor adsorption," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, 2005, p. 144708.
- [80] T. Vetter, M. Mazzotti, et J. Brozio, "Slowing the growth rate of Ibuprofen crystals using the polymeric additive pluronic F127," *Crystal Growth & Design*, Mar. 2011.
- [81] N. Kubota, H. Otosaka, N. Doki, M. Yokota, et A. Sato, "Effect of lead(II) impurity on the growth of sodium

- chloride crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 220, Nov. 2000, p. 135-139.
- [82] P.M. Martins, F.A. Rocha, et P. Rein, "The Influence of Impurities on the Crystal Growth Kinetics According to a Competitive Adsorption Model," *Crystal Growth & Design*, vol. 6, 2006, p. 2814-2821.
- [83] K. Sangwal et E. Mielniczek-Brzóska, "Effect of Cr(III) ions on the growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions," *Journal of Crystal Growth*, vol. 242, Juil. 2002, p. 421-434.
- [84] S. Al-Jibbouri and J. Ulrich, "the influence of impurities on crystallization kinetics of sodium chloride," *Cryst. Res. Technol*, 2001, p. 1365-1375.
- [85] B. Smythe, "Sucrose crystal growth. II. Rate of crystal growth in the presence of impurities," *Aust. J. Chem.*, vol. 20, Jan. 1967, p. 1097-1114.
- [86] N. Kanzaki, K. Onuma, G. Treboux, S. Tsutsumi and A. Ito, "Inhibitory effect of magnesium and zinc on crystallization kinetics of hydroxyapatite (0001) face.," *J. Phys. Chem.*, 2000, p. 4189-4194.
- [87] L.A. Guzman, K. Maeda, S. Hirota, M. Yokota, et N. Kubota, "Unsteady-state impurity effect of chromium (III) on the growth rate of potassium sulfate crystal in aqueous solution," *Journal of Crystal Growth*, vol. 181, Nov. 1997, p. 272-280.
- [88] B.M. Smythe, "Sucrose crystal growth.I. Rate of crystal growth in the presence of impurities," *Aust. J. Chem*, 1967, p. 1097-1114.
- [89] K. Sangwal, *Additives and crystallization processes : from fundamentals to applications*, Chichester England ;;Hoboken NJ: Wiley, 2007.
- [90] K. Sangwal, "Kinetic effects of impurities on the growth of single crystals from solutions," *Journal of Crystal Growth*, vol. 203, Mai. 1999, p. 197-212.
- [91] P. van der Putte, W. van Enckevort, L. Giling, et J. Bloem, "Surface morphology of HCl etched silicon wafers: II. Bunch formation," *Journal of Crystal Growth*, vol. 43, Juil. 1978, p. 659-675.
- [92] N. Kubota, M. Yokota, et J.W. Mullin, "The combined influence of supersaturation and impurity concentration on crystal growth," *Journal of Crystal Growth*, vol. 212, Mai. 2000, p. 480-488.
- [93] L.A. Guzman et N. Kubota, "Growth rate hysteresis of a potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal in the presence of traces of impurity," *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, Fév. 2005, p. e237-e242.
- [94] P.M. Martins, F. Rocha, A.M. Damas, et P. Rein, "Unsteady-state inhibition of crystal growth caused by solution impurities," *CrystEngComm*, vol. 13, 2011, p. 1103.
- [95] M. Kitamura et T. Ishizu, "Kinetic effect of L-phenylalanine on growth process of L-glutamic acid polymorph," *Journal of Crystal Growth*, vol. 192, Aoû. 1998, p. 225-235.
- [96] P. Martins, A. Ferreira, S. Polanco, F. Rocha, A. Damas, et P. Rein, "Unsteady-state transfer of impurities during crystal growth of sucrose in sugarcane solutions," *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, Juil. 2009, p. 3841-3848.
- [97] N. Sánchez-Pastor, C.M. Pina, L. Fernández-Díaz, et J.M. Astilleros, "The effect of on the growth of barite {0 0 1} and {2 1 0} surfaces: An AFM study," *Surface Science*, vol. 600, Mar. 2006, p. 1369-1381.
- [98] K. Sangwal, "Growth kinetics and surface morphology of crystals grown from solutions: Recent observations and their interpretations," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 36, 1998, p. 163-248.
- [99] B. Simon, A. Grassi, et R. Boistelle, "Cinétique de croissance de la face (110) de la paraffine C36H74 en solution: II. Croissance en présence d'un inhibiteur, la dioctadécylamine (C18H37)2NH," *Journal of Crystal Growth*, vol. 26, Nov. 1974, p. 90-96.
- [100] K. Sangwal et E. Mielniczek-Brzóska, "Effect of Fe(III) ions on the growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions," *Journal of Crystal Growth*, vol. 233, Nov. 2001, p. 343-354.
- [101] M. Ohara, *Modeling crystal growth rates from solution*, Englewood Cliffs N.J.: Prentice-Hall, 1973.
- [102] M.I. Barsukova, V.A. Kuznetsov, T.M. Okhrimenko, V.S. Naumov, O.V. Kachalov, A.Yu. Klimova, M.I. Kolybaeva and V.I. Salo, *Kristallografiya*, 1992, p. p.1003.
- [103] N. Radenovic, W. Vanenckevort, D. Kaminski, M. Heijna, et E. Vlieg, "Structure of the {111} NaCl crystal surface grown from solution in the presence of CdCl," *Surface Science*, vol. 599, 2005, p. 196-206.
- [104] S. Sandler, *Chemical and engineering thermodynamics*, New York: Wiley, 1977.
- [105] R. Narang, J. Sherwood, M. Cliff, et A. Jones, ""Crystallization and impurity incorporation in adipic acid". In *Alternatives to Distillation.*" Manchester: IChemE Symposium, 1978, p. 267-77.
- [106] C.H. Lin, N. Gabas, J.P. Canselier, et G. Pèpe, "Prediction of the growth morphology of aminoacid crystals in solution: I. [alpha]-Glycine," *Journal of Crystal Growth*, vol. 191, Aoû. 1998, p. 791-802.
- [107] B.A. Hendriksen, D.J.W. Grant, P. Meenan, et D.A. Green, "Crystallisation of paracetamol (acetaminophen) in the presence of structurally related substances," *Journal of Crystal Growth*, vol. 183, Fév. 1998, p. 629-640.

- [108] M. Vaida, L.J.W. Shimon, J. Van Mil, K. Ernst-Cabrera, L. Addadi, L. Leiserowitz, et M. Lahav, "Absolute asymmetric photochemistry using centrosymmetric single crystals. The host/guest system (E)-cinnamamide/E-cinnamic acid," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, Fév. 1989, p. 1029-1034.
- [109] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, N. Domb, E. Gati, M. Lahav, et L. Leiserowitz, "Resolution of conglomerates by stereoselective habit modifications," *Nature*, vol. 296, Mar. 1982, p. 21-26.
- [110] B.R. Thomas, A.A. Chernov, P.G. Vekilov, et D.C. Carter, "Distribution coefficients of protein impurities in ferritin and lysozyme crystals Self-purification in microgravity," *Journal of Crystal Growth*, vol. 211, Avr. 2000, p. 149-156.
- [111] K. Sangwal, "Effect of impurities on the metastable zone width of solute-solvent systems," *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, Aoû. 2009, p. 4050-4061.
- [112] F. Rosenberger et H. Riveros, "Segregation in alkali halide crystallization from aqueous solutions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 60, p. 668-673.
- [113] K. Weiser, "Theoretical calculation of distribution coefficients of impurities in germanium and silicon, heats of solid solution," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 7, Nov. 1958, p. 118-126.
- [114] J. Rimstidt, A. Balog, et J. Webb, "Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 62, 1998, p. 1851-1863.
- [115] J. A. Burton, R. C. Prim, and W. P. Slichter, "The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I. Theoretical," *Journal of Chemical Physics*, vol. 21, p. 1987-1991.
- [116] L.O. Wilson, "A new look at the Burton, Prim, and Slichter model of segregation during crystal growth from the melt," *Journal of Crystal Growth*, vol. 44, Nov. 1978, p. 371-376.
- [117] F. Rosenberger, "Inorganic and protein crystal growth - similarities and differences," *Journal of Crystal Growth*, vol. 76, Aoû. 1986, p. 618-636.
- [118] K. Sangwal et T. Palczynska, "On the supersaturation and impurity concentration dependence of segregation coefficient in crystals grown from solutions," *Journal of Crystal Growth*, vol. 212, Mai. 2000, p. 522-531.
- [119] K. Sangwal, E. Mielniczek-Brzóška, et J. Borc, "Study of segregation coefficient of cationic impurities in ammonium oxalate monohydrate crystals during growth from aqueous solutions," *Journal of Crystal Growth*, vol. 244, Oct. 2002, p. 183-193.
- [120] J.W. Mullin, *Crystallization*, London: Butterworth-Heinemann, 1993.
- [121] J.D. Wright, *Molecular crystals*, Cambridge University Press, 1995.
- [122] P. Slaminko et A.S. Myerson, "The effect of crystal size on occlusion formation during crystallization from solution," *AIChE Journal*, vol. 27, 1981, p. 1029-1031.
- [123] G.G.Z. Zhang et D.J.W. Grant, "Incorporation mechanism of guest molecules in crystals: solid solution or inclusion?," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 181, Avr. 1999, p. 61-70.
- [124] D. Brune, *Surface characterization : a user's sourcebook*, [Oslo] ;Weinheim ;;New York: Scandinavian Science Publisher ;;Wiley-VCH, 1997.
- [125] J. A. Last, A. C. Hillier, D. E. Hooks, J. B. Maxson, M. D. Ward, *Chem. Mater.* 10, 422 (1998).
- [126] V. Marinkovic, "Scanning tunneling microscopy of surface structures," 1996, vol. 69, no3, pp. 1039-1052.
- [127] C.M. Yip, M.L. Brader, B.H. Frank, M.R. DeFelippis, et M.D. Ward, "Structural Studies of a Crystalline Insulin Analog Complex with Protamine by Atomic Force Microscopy," *Biophysical Journal*, vol. 78, Jan. 2000, p. 466-473.

Liste des figures

Figure 2- 1 : Effet d'impuretés cationiques bi et trivalentes sur la solubilité de l'oxalate d'ammonium monohydrate à 30°C. [5].....	20
Figure 2- 2: Effet des impuretés sur la largeur de zone métastable (extraite de [53]).....	28
Figure 2- 3: Sites d'intégration des unités : Terrasse (A), Marche (B) et Nœud (C)	31
Figure 2- 4: Représentation schématique des vitesses de croissance R et V.....	38
Figure 2- 5: Représentation schématique de l'action des impuretés sur l'avancement d'un train de marches.....	40
Figure 2- 6: Cinétique de croissance en présence d'impuretés [82].....	43
Figure 2- 7: Illustration de l'adéquation des modèles CAM et Kubota-Mullin pour la description de la cinétique de croissance des cristaux de NaCl en présence d'ions $[Pb^{2+}] = 0.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ à 35°C. Données expérimentales issues de Kubota [6].	45
Figure 2- 8: Evolution de la vitesse de croissance relative en présence d'impuretés en fonction du produit KC_i pour différentes valeurs de α_i d'après le modèle KM. [89]	46
Figure 2- 9: Vitesse de croissance théorique d'une face cristalline en présence d'impuretés en fonction de la sursaturation et de la constante de temps d'adsorption (Kubota, 2000) [92]	49
Figure 2- 10: Vitesse de croissance de la face (100) des cristaux de sulfate d'ammonium en présence d'impuretés (Cr^{3+}) en fonction de la sursaturation et de la constante de temps d'adsorption (Kubota, 2000) [92].....	49
Figure 2- 11 : Vitesse de croissance R des faces (100) et (111) des cristaux de $Pb(NO_3)_2$ en fonction de la concentration de bleu de méthylène (impuretés). D'après [89].....	55
Figure 2- 12 : Vitesse de croissance R de la face (010) des cristaux d'oxalate d'ammonium monohydrate (AO) en fonction de la sursaturation pour différentes concentrations d'ions Fe^{3+} . La courbe N°3 illustre les vitesses de croissance typiques des faces (100) et (001) des cristaux d'AO purs. [100].....	55
Figure 2-13 : L'évolution de $\ln K$ pour différents cations bivalents dans la calcite en fonction de $\ln (K_{calcite}/K_{imp})$ en présence de carbonates cationiques [114].	59

Chapitre 3 :

Suivi expérimental de la
cristallisation de l'oxalate
d'ammonium monohydrate.

3.1 Introduction

La cristallisation en solution met en jeu un grand nombre de mécanismes qui rendent le contrôle de l'opération très délicat. Ces mécanismes sont complexes, concomitants et souvent affectés simultanément par les paramètres opératoires.

La maîtrise du procédé rend donc nécessaire la quantification de chaque mécanisme en fonction des conditions expérimentales et ce par le suivi de la sursaturation et de la distribution de taille des cristaux (DTC).

La détermination de la concentration du soluté peut s'effectuer de différentes manières :

- Des mesures hors ligne précises et peu coûteuses mais qui présentent trois inconvénients majeurs liés à la discontinuité de la mesure (information fractionnaire), la représentativité de l'échantillon prélevé et à la succession de manipulations que subit l'échantillon avant l'analyse et qui sont susceptibles d'en modifier la composition.
- Des mesures en ligne telles que la conductimétrie, la calorimétrie et la spectroscopie dans le moyen infrarouge en mode ATR.

Contrairement aux deux premières méthodes, qui ne s'adaptent pas à tous les systèmes et qui ne sont pas suffisamment précises, la spectroscopie ATR se révèle d'une grande précision, s'adapte à différents composés organiques et n'est pas affectée par la phase solide.

La détermination de la distribution granulométrique fait également appel à deux types de méthodes. Des mesures hors ligne telles que le tamisage, la granulométrie laser ou encore l'analyse d'image sur microscopie optique. Elles présentent les mêmes inconvénients que les techniques de mesure « hors ligne » de la concentration.

Les progrès réalisés durant ces dernières années sur certains types de caméra CCD rendent possible l'acquisition d'image de façon continue lors d'un procédé de cristallisation. De même, les algorithmes récemment développés pour analyser ces images, permettent la restitution d'une distribution de taille en temps réel.

3.2 Montage expérimental

Le dispositif expérimental se compose d'un réacteur en verre d'une capacité de 2.5 L, double enveloppé, muni de contre-pales et d'une agitation mécanique de type Mixell TT (hélice à trois pales profilées et vitesse d'agitation 250 trs/min).

Le réacteur est instrumenté d'une sonde ATR-FTIR et d'une caméra in situ.

Le contrôle de la température est assuré par un cryothermostat Huber CC231. Le contrôle de la température à l'intérieur du réacteur est réalisé par l'intermédiaire d'une sonde Pt100 immergée dans la suspension et reliée à un ordinateur via une connexion RS232 permettant l'enregistrement en continu de la température de la suspension.

Le dispositif expérimental (réacteur muni des deux capteurs de suivi en ligne de la cristallisation) est schématisé sur la figure 3-1 ci-dessous.

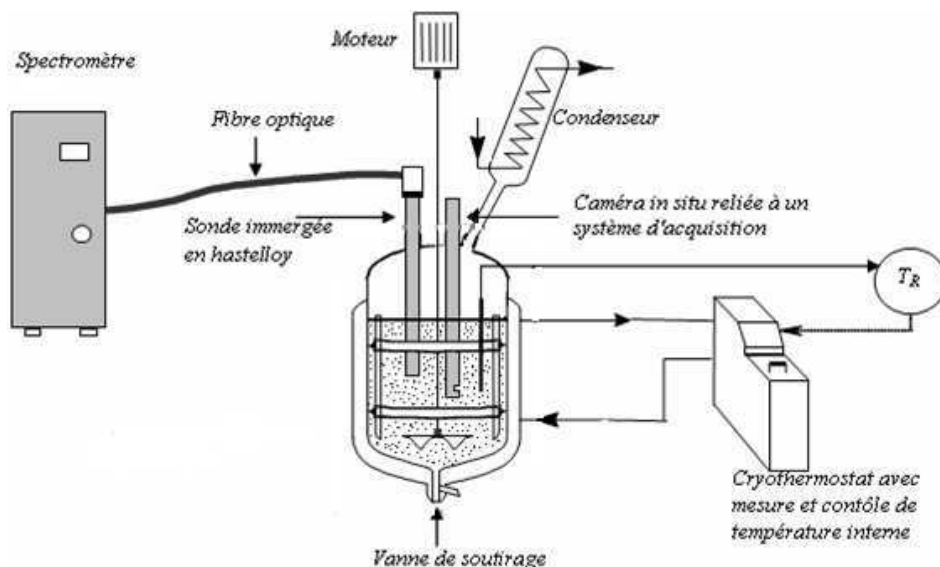


Figure 3- 1 : Représentation schématique du dispositif expérimental avec spectroscopie ATR et sonde d'acquisition d'images in-situ.

Dans le paragraphe qui suit, nous présenterons les principales techniques utilisées pour le suivi en temps réel de la cristallisation, à savoir, la spectroscopie IR et l'acquisition d'images in situ.

3.3 Suivi in situ de la sursaturation par spectroscopie ATR-FTIR

La sursaturation est la force motrice de la cristallisation. On comprend donc aisément la pertinence de mesurer ce paramètre de façon précise et continue.

La technologie ATR- FTIR a été empruntée à la chimie analytique et transposée à la cristallisation au début des années 1990 [1], [2].

La mesure de la sursaturation par spectroscopie ATR-FTIR est une mesure indirecte. Elle nécessite un étalonnage préalable qui relie le spectre d'absorption infrarouge et plus précisément l'intensité d'une bande d'absorption à la concentration en soluté présent dans l'échantillon analysé.

L'étalonnage consiste en l'enregistrement de spectres d'absorption de solutions de concentrations exactement connues dans différentes conditions. Les données sont ensuite traitées afin d'obtenir une loi reliant l'intensité d'absorption d'une ou de plusieurs bandes à la concentration du soluté.

L'étalonnage implique un échantillonnage préalable, la construction du modèle mathématique d'étalonnage puis sa validation sur des solutions claires puis sur des suspensions.

Le principe de la méthode ATR-FTIR, l'appareillage utilisé, la procédure d'étalonnage et la validation du modèle obtenu sont présentés en annexe 3.

3.3.1 Principaux résultats

Le modèle d'étalonnage retenu a été obtenu par application de la méthode PLS (Partial Least Squares). Ce modèle est le résultat d'un compromis entre le nombre de rangs et la précision voulue. Ce modèle ainsi que les constantes statistiques qui en résultent sont présentées sur la Figure 3-2.

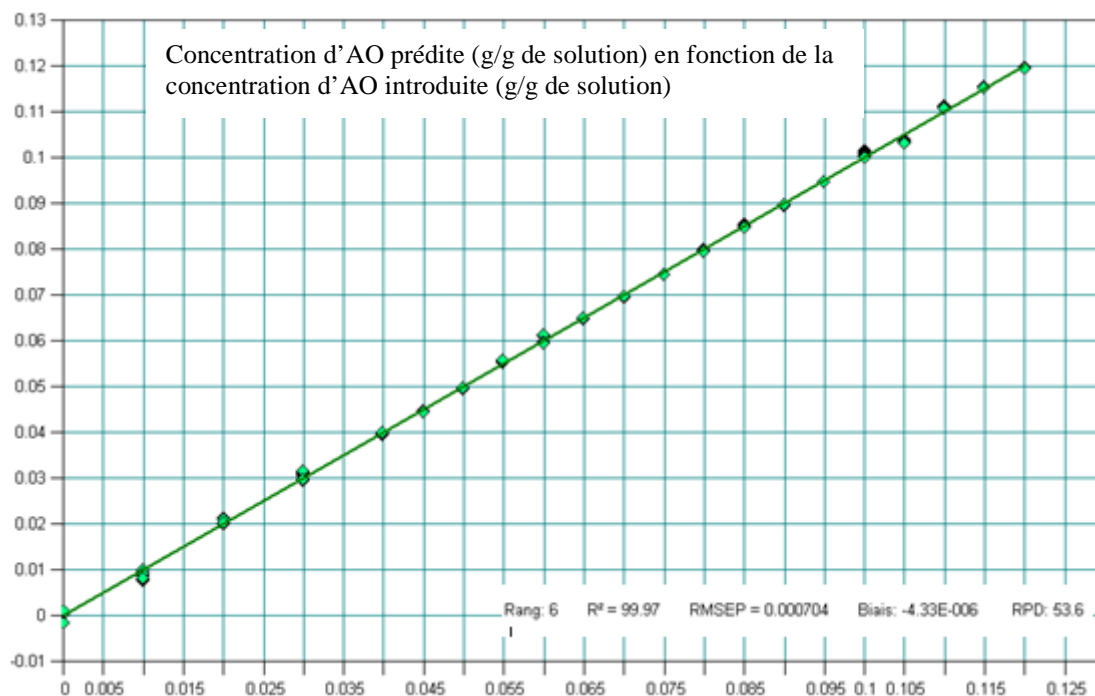


Figure 3- 2: Modèle d'étalonnage retenu pour l'étude de l'évolution des concentrations de l'oxalate d'ammonium monohydrate dans différentes conditions opératoires

Le modèle d'étalonnage obtenu est très satisfaisant puisque pour un nombre de rangs réduit (6), le coefficient de régression est de 99.97%.

Ce modèle, obtenu sur des solutions claires, a ensuite été utilisé pour la mesure de la solubilité de l'oxalate d'ammonium monohydrate (AO) en suspension selon deux protocoles distincts.

Le premier est basé sur des opérations de cristallisation successives et de dissolutions successives alors que le second est effectué par suivi d'une opération de cristallisation par refroidissement à faible vitesse de refroidissement (-2°C/h).

Le protocole détaillé de mesure de la solubilité sera abordé dans le chapitre 4 relatif aux résultats expérimentaux.

La validation dans ce cas précis se fait par comparaison de la mesure avec les données de la littérature. Les résultats sont présentés dans la figure 3-3 ci-dessous.

Notons que la mesure de solubilité par spectroscopie infrarouge donne les mêmes résultats quelle que soit la méthode employée, ce qui indique la robustesse du modèle. D'autre part, l'adéquation

parfaite de la mesure de solubilité avec les données de la littérature [3-7] nous conforte quant à la fiabilité du modèle d'étalonnage.

Enfin, le modèle d'étalonnage ayant été utilisé sur une période de plus de 8 mois pour le suivi des opérations de cristallisations de l'AO pur et en présence d'impuretés, nous avons vérifié que les valeurs quantitatives données par l'étalonnage n'étaient pas affectées par une dérive de l'appareillage.

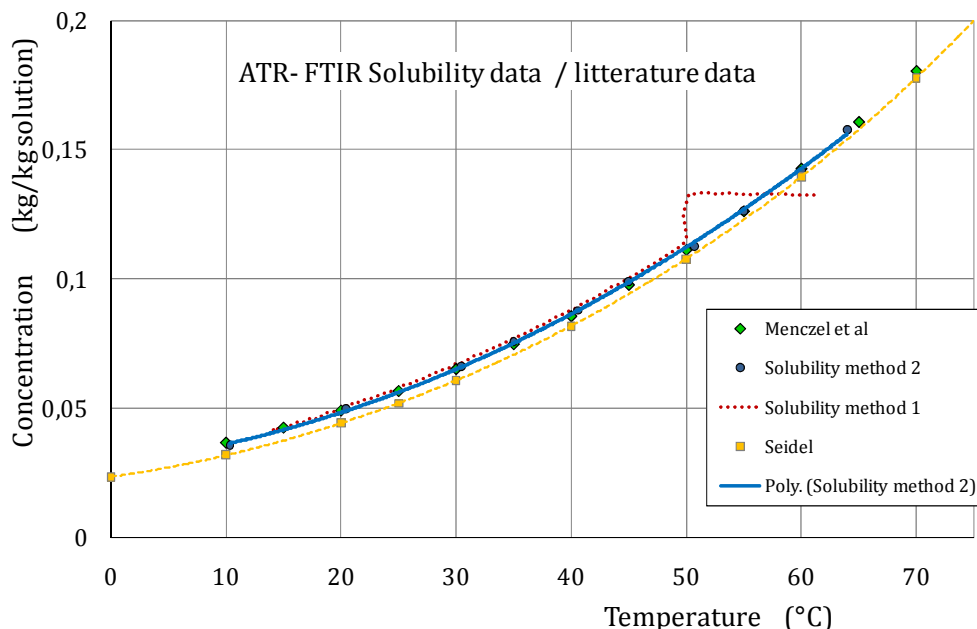


Figure 3- 3: Validation de l'étalonnage dans des suspensions par mesure continue (Solubility method 1) et discontinue (Solubility method 2) de la solubilité et comparaison avec la littérature.[3], [7]

3.3.2 Conclusion

L'apparition récente des sondes *in situ*, de type RTA (réflexion totale atténuée), permet d'envisager l'application de la spectroscopie infrarouge pour le suivi des espèces chimiques présentes dans une suspension, et ce sans qu'une quelconque séparation de phases soit nécessaire. Doyle [8] présente une revue des applications de l'IRTF en contrôle de procédés. La technique RTA permet de ne « voir » que les molécules en solution au voisinage immédiat du cristal, et n'est donc pas sensible à la présence des particules solides en suspension.

De façon évidente, les sondes ATR présentent trois avantages importants :

- Grâce à la faible pénétration de l'onde évanescente la mesure est insensible à la présence des particules.
- Pour la même raison, il est possible de travailler avec des liquides très absorbants, tels que l'eau, ce qui est totalement exclu avec les mesures en transmission.
- De plus, la mesure *in situ* permet de s'affranchir de tout dispositif de prélèvement et donne théoriquement accès à toutes les espèces chimiques présentes en solution notamment les impuretés [9].

La technique pourrait permettre d'envisager des stratégies innovantes de contrôle des cristallisoirs prenant en compte la pureté chimique des solutions, jusqu'ici peu envisageables. Les possibilités de la technique ont été évaluées sur divers systèmes solvant-soluté [10]. Les mesures effectuées permettent de déterminer les courbes de solubilité et de limite de zone métastable, ainsi que les trajectoires de sursaturation obtenues en appliquant diverses stratégies de refroidissement.

En raison des avantages décisifs qu'elle présente, l'utilisation de la spectrométrie ATR- FTIR est probablement la solution d'avenir au problème du suivi et de la commande de la sursaturation en cristallisation.

La méthode permet une mesure assez précise (0.2% en valeur absolue) [11] et donne la possibilité d'effectuer un grand nombre de mesures au cours du temps moyennant un compromis entre la vitesse de balayage et la résolution souhaitée.

Pour toutes ces raisons, notre choix s'est porté sur cette technique. Cependant, comme toutes les autres méthodes, elle présente également des limitations dont :

- le coût.
- un étalonnage fastidieux [12].
- des incompatibilités chimiques entre certains composés chimiques et certains types de cristaux pour ATR.
- le blindage de la sonde [13], [14].
- la sensibilité aux bulles d'air [15].
- la sensibilité de la liaison optique aux déplacements (intensité des spectres)
- la dérive de l'appareillage [16].
- la qualité de l'air balayant le trajet optique (CO₂ et H₂O atmosphériques) ce qui nécessite la régénération de pastilles de desséchant, voire une purge du détecteur.

3.4 Analyse d'image en ligne

3.4.1 Généralités

De nombreuses propriétés physiques des poudres dépendent de la taille des particules qu'elles contiennent, en particulier leur filtrabilité à l'état humide, leur coulabilité et leur surface spécifique. Une poudre est constituée par une multitude de particules caractérisées par leurs tailles et leur faciès. De nombreuses méthodes sont disponibles pour mesurer la taille des cristaux, notamment, le compteur Coulter, la sonde FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement), les méthodes turbidimétriques, le tamisage, la diffraction laser, les ultrasons où encore l'analyse d'images hors ligne.

Cependant, lorsqu'il s'agit de milieux dispersés, il est très délicat de prélever et d'analyser des échantillons représentatifs du milieu. Dans le cas de la cristallisation, il faut éviter la ségrégation hydrodynamique des grosses particules lors du prélèvement. De plus, le solide peut continuer à évoluer s'il n'est pas correctement filtré, lavé et séché. Il est susceptible de se dégrader, de s'agglomérer ou encore de subir une transition de phase. Différents dispositifs de suivi [17-19]

granulométrie par analyse d'image in situ et en continu ont été proposés dans la littérature. Ces appareillages sont en général confrontés à des problèmes d'éclairage, de densité de cristaux dans la suspension et de superposition des particules qui ne sont pas situées dans le plan focal de la caméra. Rivoire (2008) a mis au point un système qui semble donner de bons résultats [17], [20] pour des concentrations en solide < 6%.

3.4.2 Acquisition de l'image

Le système utilisé pour observer et suivre le processus de cristallisation est la sonde EZProbe développée par M. Rivoire : une source de lumière acheminée par un faisceau de fibre optique illumine en lumière transmise une caméra CCD (vitesse d'acquisition 25 images par secondes, résolution spatiale $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, champ d'analyse de $1,3\text{mm} \times 1\text{mm}$, images de taille 640×480 pixels codées sur 8 bits).

Un boîtier d'acquisition va « récupérer » le flux vidéo de la caméra et va se charger de compresser si nécessaire les données envoyées par celle-ci et de les transmettre à un ordinateur. La vitesse d'agitation sélectionnée provoque la mise en suspension des particules et leur déplacement dans la cellule de mesure. La figure 3-4 présente schématiquement ce système.

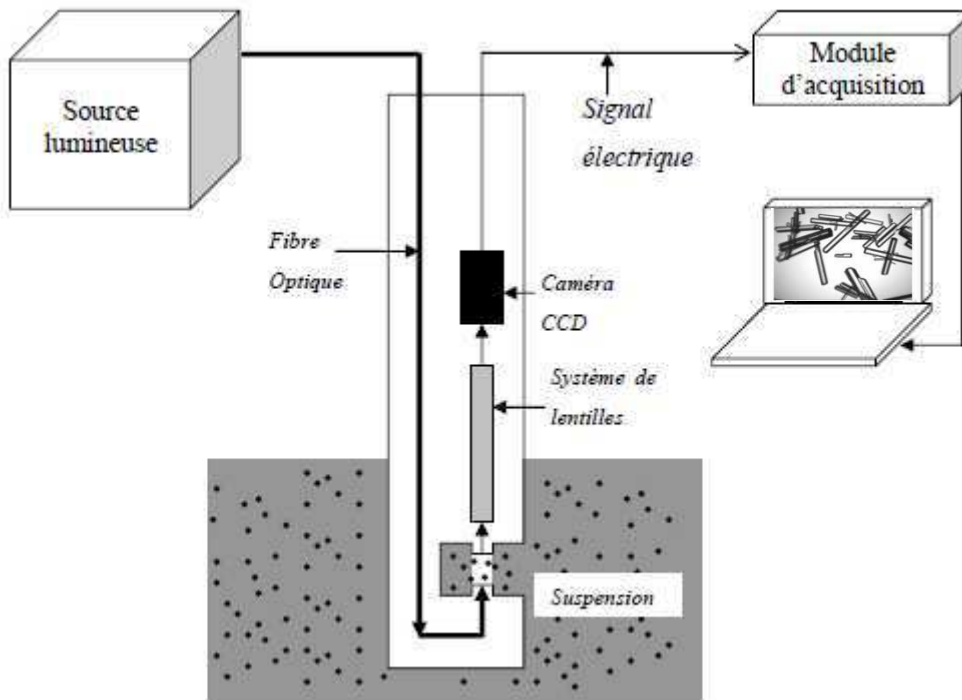


Figure 3- 4: Présentation schématique du système d'acquisition d'images in situ

3.4.3 Traitement des images

Afin de déterminer la distribution des tailles de particules au cours d'une cristallisation, il est nécessaire de traiter les images obtenues. Les données de la sonde étant des séquences vidéo, il est tout d'abord nécessaire d'en extraire les images. Pour la mesure d'une distribution, un film

d'une durée minimale de 40 secondes est nécessaire. Dans notre étude, nous nous focalisons essentiellement sur la distribution granulométrique en fin de procédé. Le nombre d'images analysées est supérieur à 700 images de façon à disposer d'un nombre suffisant de particules différentes pour l'élaboration d'une distribution granulométrique. En effet, pour une vitesse d'acquisition de 25 images/s, nous ne traitons qu'une image sur 25, soit une par seconde, de façon à éviter de traiter une particule deux fois.

Toutes les images sont traitées manuellement. En effet les traitements automatiques, bien qu'ayant été améliorés [21-23] ne sont pas totalement efficaces en raison d'un léger flou des images lié à la largeur du plan focal, de la perte d'information 3D liée à la projection 2D de particules en mouvement et de la difficulté à déconnecter des particules agglomérées.

Le contour des particules est tracé « manuellement » grâce au logiciel Qseg [21]. Ce dernier mesure l'aire et le périmètre projetés des particules dont le contour a été tracé. Les particules ne figurant pas intégralement sur l'image ne sont pas mesurées. En assimilant les particules à des rectangles, on calcule ensuite la longueur et la largeur équivalentes du rectangle ayant les mêmes aire et périmètre projetés. Ces dimensions, plus spécifiquement la longueur, est la dimension caractéristique des particules dans cette étude. La largeur sert à déterminer par traitement statistique des données le facteur de forme moyen.

Une distribution granulométrique est ensuite calculée à partir des mesures effectuées. Un minimum de 900 particules est mesuré afin d'obtenir une distribution granulométrique représentative. La distribution granulométrique est une fonction qui représente une quantité de particules pour une taille donnée. La distribution en nombre consiste à recenser le nombre de particules dont la taille caractéristique est comprise dans un intervalle appelé classe granulométrique. Dans cette étude, la largeur de cet intervalle est constante de manière à ce que les distributions obtenues soient facilement compatibles avec les données issues de la modélisation.

3.4.4 Représentation graphique d'une distribution granulométrique

Soit ΔL , la largeur d'une classe granulométrique, alors l'intervalle de taille représenté par la $i^{\text{ème}}$ classe granulométrique, CL_i , est défini par $[(i-1) \Delta L ; i\Delta L]$.

On représente une classe granulométrique par un point dont l'abscisse est le centre de la classe granulométrique tel que :

$$\bar{L}_i = \left(i - \frac{1}{2}\right) \Delta L \quad \text{Equation 3-1}$$

L_i est le centre de la $i^{\text{ème}}$ classe granulométrique CL_i [m]

Le nombre de particules par classe est ensuite rapporté au nombre total de particules, de façon à normaliser la distribution. On calcule ainsi la fraction granulométrique en nombre :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1,I} n_j} \quad \text{Equation 3- 2}$$

x_i fraction granulométrique en nombre de la classe i [-]
 n_i nombre de particules dont la taille est comprise dans l'intervalle de la classe i [Nb]
 I nombre total de classes granulométriques [Nb]

Il peut être intéressant de représenter une distribution granulométrique en masse. Il s'agit de la représentation de la fraction massique des cristaux d'une classe granulométrique. On définit la fraction granulométrique en masse de la $i^{\text{ème}}$ classe :

$$\bar{x}_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{\sum_{j=1,n_i} \rho v_{i,j}}{\sum_{i=1,I} \sum_{j=1,n_i} \rho v_{i,j}} = \frac{\sum_{j=1,n_i} \rho \varphi_v L_{i,j}^3}{\sum_{i=1,I} \sum_{j=1,n_i} \rho \varphi_v L_{i,j}^3} \quad \text{Equation 3- 3}$$

x_i fraction granulométrique en masse de la classe i [-]
 m_i masse des particules de la classe i [kg]
 ρ masse volumique du solide [kgm⁻³]
 $v_{i,j}$ volume de la particule j , dont la taille est comprise dans la classe i [m³]
 φ_v facteur de forme, reliant le volume à la taille des particules [-]
 $L_{i,j}$ taille caractéristique de la particule j , comprise dans la classe i [m]

En approximant la taille d'une particule par la taille représentative de la classe à laquelle elle appartient, on obtient :

$$\bar{x}_i = \frac{n_i L_i^3}{\sum_{j=1,n_i} n_j L_j^3} = \frac{x_i L_i^3}{\sum_{j=1,n_i} x_j L_j^3} \quad \text{Equation 3- 4}$$

La sonde d'acquisition d'images in-situ peut fournir des informations quantitatives sur la distribution en taille des particules. Par ailleurs, d'un point de vue qualitatif, elle permet de mettre en évidence les mécanismes de cristallisation.

A ce stade, il est nécessaire d'apporter quelques précisions sur la notion de taille caractéristique mesurée. En effet, comme nous le verrons dans le chapitre 5, les cristaux d'AO ont une géométrie complexe (non cubique et non sphérique), qu'un seul paramètre de longueur ne suffit pas à définir.

Nous savons par ailleurs que la mesure des objets d'une suspension nécessite une réflexion sans laquelle les résultats obtenus sont parfois source d'erreurs conséquentes, par exemple, le calcul de la surface d'une particule cubique à partir d'un diamètre de sphère équivalente en volume entraîne une erreur de 16 %.

Par conséquent, la taille (ou de distribution de tailles) d'un objet n'a de pertinence que si elle a été obtenue en tenant compte des caractéristiques de l'objet lui-même mais aussi de son environnement et du principe de fonctionnement de l'appareil utilisé. Ainsi la visualisation de la suspension en ligne permet de mieux analyser le biais introduit par l'échantillonnage (méthodes hors ligne) et mène à une meilleure évaluation des particules dispersées.

3.4.5 Validation de la mesure granulométrique

La validation de la mesure granulométrique par analyse d'image et segmentation manuelle a été réalisée en faisant appel à une autre méthode de mesure granulométrique (le compteur de particules Coulter), à un algorithme de segmentation automatique et à un autre utilisateur pour vérifier l'erreur dite 'erreur d'opérateur'.

Les résultats de ces différentes études comparatives nous ont permis de conclure que la technique utilisée est un outil particulièrement intéressant.

Par souci de concision, la validation de la mesure granulométrique a été traitée de façon plus détaillée dans l'annexe 4-1 (partie 4.2). Le lecteur est prié de s'y référer.

3.4.6 Avantages et limitations de l'analyse d'images

L'acquisition d'image in-situ est donc un outil particulièrement intéressant dans le suivi des procédés de cristallisation, d'autant plus que la technique permet d'accéder à la fois à la taille et à la forme des objets.

Cependant, la technique requiert une image nette et fidèle. Ceci s'obtient par le choix d'un grossissement et d'une luminosité adaptés (difficile en cas de polydispersité des tailles), ainsi que l'élimination des particules chevauchant le bord de l'image. Notons à ce niveau que l'on introduit un biais statistique car les plus grosses particules ont la plus grande probabilité de s'y trouver.

De plus, la méthode ne permet pas de mesurer les plus petites particules (inférieures à 15-30 μm) ce qui peut être pénalisant dans l'étude des mécanismes de nucléation.

Par ailleurs, les images sont inexploitablement lorsque la quantité de solide devient trop importante (entre 6 et 10% en masse de solide/solvant) essentiellement pour des raisons d'agglomération des particules.

Enfin, une autre limitation importante réside dans le fait d'effectuer des mesures granulométriques 2D sur des particules 3D. Nous sommes alors soumis aux problèmes de mesure de taille liées à la projection de particules 3D sur un plan. En fonction de la projection des erreurs non négligeables peuvent être commises. L'analyse critique des résultats doit donc tenir compte du fait que statistiquement les particules s'orientent suivant leur plus grand axe d'inertie et par conséquent, les tailles peuvent être supérieures à celles obtenues par d'autres méthodes

3.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons exposé les principales techniques utilisées pour permettre un suivi en ligne des phases liquide et dispersée lors d'opérations de cristallisation par refroidissement et sans ensemencement. Deux sondes in-situ sont à notre disposition:

- La sonde d'acquisition d'images in situ, qui permet d'observer qualitativement le comportement d'une suspension. Par ailleurs, elle peut être utilisée afin de quantifier la distribution en taille des particules si celles-ci ont une taille supérieure à 15-20 μ m, et tant que le taux de solide reste inférieur à environ 10%.
- La sonde ATR-FTIR in-situ qui après étalonnage, permet un suivi quantitatif de la concentration en soluté lors de la cristallisation. Grâce à la stabilité de l'appareillage, le même étalonnage a pu être utilisé sur une période de 8 mois sans perte significative de la précision de la mesure.

Ces deux outils vont être utilisés par la suite en vue d'acquérir des données cinétiques expérimentales. Cette étude permettra de modéliser la cristallisation du système oxalate d'ammonium monohydrate / eau pur et en présence de sulfate de nickel agissant en tant qu'impureté, dans différentes conditions expérimentales.

Références

- [1] F. Lewiner, J. P. Klein, F. Puel, et G. Févotte, « On-line ATR FTIR measurement of supersaturation during solution crystallization processes. Calibration and applications on three solute/solvent systems », *Chemical Engineering Science*, vol. 56, n°. 6, p. 2069-2084, mars. 2001.
- [2] F. Lewiner, G. Févotte, J. P. Klein, et F. Puel, « Improving batch cooling seeded crystallization of an organic weed-killer using on-line ATR FTIR measurement of supersaturation », *Journal of Crystal Growth*, vol. 226, n°. 2-3, p. 348-362, juin. 2001.
- [3] B. Menczel, A. Apelblat, et E. Korin, « The molar enthalpies of solution and solubilities of ammonium, sodium and potassium oxalates in water », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 36, n°. 1, p. 41-44, janv. 2004.
- [4] H. Stephen and T. Stephen., *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*. Oxford: Pergamon Press, 1963.
- [5] F. Flöttmann, *Z. Anal. Chem.*, p. p.1, 1928.
- [6] E. Hill and E.F. Distler, *J. Am. Chem. Soc.*, p. p. 4316, 1931.
- [7] A. Seidell, *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds.*, Third ed. Van Nostrand, New York: , 1953.
- [8] W.M.Doyle, *Process Control and Quality*, p. p.11-41, 1992.
- [9] L. Derdour, G. Févotte, F. Puel, et P. Carvin, « Real-time evaluation of the concentration of impurities during organic solution crystallization », *Powder Technology*, vol. 129, n°. 1-3, p. 1-7, janv. 2003.
- [10] D. D. Dunuwila, L. B. Carroll, et K. A. Berglund, « An investigation of the applicability of attenuated total reflection infrared spectroscopy for measurement of solubility and supersaturation of aqueous citric acid solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 137, n°. 3-4, p. 561-568, avr. 1994.
- [11] T. Togkalidou, M. Fujiwara, S. Patel, et R. D. Braatz, « Solute concentration prediction using chemometrics and ATR-FTIR spectroscopy », *Journal of Crystal Growth*, vol. 231, n°. 4, p. 534-543, nov. 2001.
- [12] K. Pöllänen, A. Häkkinen, S.-P. Reinikainen, M. Louhi-Kultanen, et L. Nyström, « ATR-FTIR in monitoring of crystallization processes: comparison of indirect and direct OSC methods », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 76, n°. 1, p. 25-35, mars. 2005.
- [13] V.M. Profir; E. Furusjo;L.G. Danielsson;A.C. Rasmuson, « Study of the crystallization of mandelic acid in water using in situ ATR-IR spectroscopy », *Crystal growth & design*, p. pp.273-279, 2002.
- [14] E. Furusjö, L.-G. Danielsson, E. Könberg, M. Rentsch-Jonas, et B. Skagerberg, « Evaluation Techniques for Two-Way Data from in Situ Fourier Transform Mid-Infrared Reaction Monitoring in Aqueous Solution », *Analytical Chemistry*, vol. 70, n°. 9, p. 1726-1734, mai. 1998.
- [15] D. D. Dunuwila et K. A. Berglund, « ATR FTIR spectroscopy for in situ measurement of supersaturation », *Journal of Crystal Growth*, vol. 179, n°. 1-2, p. 185-193, août. 1997.
- [16] L. Feng et K. A. Berglund, « ATR-FTIR for Determining Optimal Cooling Curves for Batch Crystallization of Succinic Acid », *Crystal Growth & Design*, vol. 2, n°. 5, p. 449-452, 2002.
- [17] A. Blandin, A. Rivoire, D. Mangin, J. Klein, et J. Bossoutrot, « Using In Situ Image Analysis to Study the Kinetics of Agglomeration in Suspension », *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 17, n°. 1, p. 16-20, mars. 2000.
- [18] A.Rivoire, « Acquisition in situ de données granulométriques en ligne dans un cristalliseur », Claude Bernard Lyon 1, 2000.
- [19] C. L. Lin, Y. K. Yen, et J. D. Miller, « Plant-site evaluations of the OPSA system for on-line particle size measurement from moving belt conveyors », *Minerals Engineering*, vol. 13, n°. 8-9, p. 897-909, août. 2000.
- [20] M.Boukerche; D. Mangin; A. Rivoire; O. Monnier; C. Hoff; J.P. Klein., « Monitoring of polymorphs crystallization using in situ FTIR ATRspectroscopy coupled with in situ image acquisition », presented at the Chemical Engineering Transactions, 2002, p. 659-664.
- [21] Presles, B.; Debayle, J.; Rivoire, A.; Févotte, G.; Pinoli, J. C. Monitoring the particle size distribution using image analysis during batch crystallization processes. *In 9th IEEE/SPIE Int. Conf. on Quality Control by Artificial Vision (QCAV)*. Wels, Austria, 2009.
- [22] Presles, B.; Debayle, J.; Févotte, G.; Pinoli, J. C. Novel image analysis method for in- situ monitoring the particle size distribution of batch crystallization processes. *Journal of Electronic Imaging*. 2010, 19, 1-7.
- [23] Ahmad, O. S.; Debayle, J.; Pinoli, J. C. A geometric-based method for recognizing overlapped polygonal-shaped and semi-transparent particles in gray level images. *Submitted paper to Pattern Recognition Letters-Elsevier*.

[24] Ahmad, O.; Debayle, J.; Gherras, N.; Presles, B.; Févotte, G.; Pinoli, J. C. Recognizing overlapped particles during a crystallization process from in-situ video images for measuring their size distributions. *In 10th SPIE International Conference on Quality Control by Artificial Vision (QCAV)*. Saint-Etienne, France, June 2011.

Table des figures

Figure 3- 1 : Représentation schématique du dispositif expérimental avec spectroscopie ATR et sonde d'acquisition d'images in-situ.....	73
Figure 3- 2: Modèle d'étalonnage retenu pour l'étude de l'évolution des concentrations de l'oxalate d'ammonium monohydrate dans différentes conditions opératoires	74
Figure 3- 3: Validation de l'étalonnage dans des suspensions par mesure continue (Solubility method 1) et discontinue (Solubility method 2) de la solubilité et comparaison avec la littérature.[3], [7].....	75
Figure 3- 4: Présentation schématique du système d'acquisition d'images in situ	77

Chapitre 4:

Etude expérimentale de la
cristallisation de l'oxalate
d'ammonium monohydrate en absence
et en présence de sulfate de nickel

L'objectif de cette partie expérimentale est d'étudier la cinétique de cristallisation de l'oxalate d'ammonium monohydrate en absence et en présence d'impuretés avec les outils de suivi mis en place : la spectroscopie ATR-FTIR et l'acquisition d'image.

La cristallisation en solution sans ensemencement par refroidissement en mode discontinu fait intervenir plusieurs mécanismes : nucléation primaire homogène ou hétérogène, nucléation secondaire, croissance, agglomération, attrition.....

Les différentes expériences présentées dans cette partie visent à mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu afin de formuler les hypothèses nécessaires à la modélisation mathématique des cinétiques de nucléation et de croissance de l'oxalate d'ammonium pur et en présence de quantités variables de sulfate de nickel (impureté).

La solubilité, la largeur de zone métastable de nucléation, la morphologie de croissance, l'évolution de la distribution granulométrique caractérisant le système pur et impur seront abordés.

Afin de mieux comprendre l'action des impuretés sur la cristallisation industrielle, les différents mécanismes mis en jeu sont d'abord étudiés sur le système pur dans des conditions expérimentales proches des conditions de cristallisations industrielles, puis les impuretés sont introduites dans ces mêmes conditions.

4.1 Etude expérimentale de la cristallisation de l'oxalate d'ammonium pur

4.1.1 Système modèle

Le système choisi comme modèle est l'oxalate d'ammonium monohydrate, dont la formule chimique est $C_2N_2O_5H_{10}$ et qui est représenté ci-dessous :

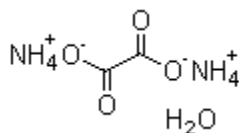


Figure 4- 1 : Formule semi-développée de l'oxalate d'ammonium monohydrate

Ce système a été choisi pour notre étude en raison d'un grand nombre de travaux réalisés par K. Sangwal sur les cinétiques de nucléation [1] et de croissance [2] du produit pur et en présence de nombreuses impuretés métalliques bi ou trivalentes [3-10]. Bien que les conditions expérimentales diffèrent entre les deux types d'approches, les travaux de Sangwal nous permettent de disposer d'un certain nombre de données de référence rendant ainsi possible l'évaluation de la validité et de la pertinence de ce que nous observons et simulons par la suite.

4.1.2 Spéciation de l'oxalate d'ammonium monohydrate en solution

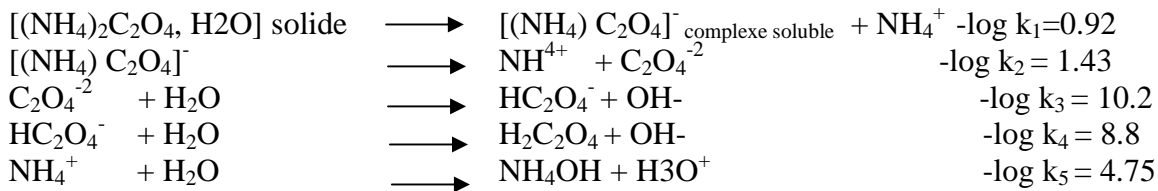
Dans l'eau, l'oxalate d'ammonium monohydrate se dissocie en plusieurs espèces dont il est important de déterminer les concentrations en solution dans les conditions opératoires relatives aux expériences de cristallisation réalisées.

Connaitre la composition chimique de la solution étudiée est important pour deux raisons. La première a été énumérée précédemment et concerne la mesure ATR (cf. annexe 3).

La seconde raison est importante pour étudier les cinétiques de cristallisation en présence et en absence d'impuretés. En effet :

- Quelles sont les espèces chimiques susceptibles d'être impliquées dans le processus de construction du cristal ?
- Comment leurs concentrations évoluent-elles lorsque la température évolue et par conséquent les constantes d'équilibre et donc le pH global de la solution se modifie indépendamment du phénomène de cristallisation lui-même ?
- Enfin et surtout, dans quelle mesure l'action des impuretés sur les cinétiques de cristallisation peut-elle être rattachée à la composition chimique de la solution initiale ?

La dissociation de l'oxalate d'ammonium en solution se fait selon les équilibres chimiques suivants (constantes d'équilibre des réactions définies à 25°C) [8], [11]:



À partir de ces réactions, la spéciation des espèces en solution a été réalisée à l'aide du logiciel Arxim[®], programme de spéciation développé par J. Moutte (EMSE) en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole (IFP). Le diagramme des espèces en présence pour une solution d'oxalate d'ammonium monohydrate à 1 mol/L pour différentes valeurs de pH est présenté ci-dessous.

La mesure de pH sur des suspensions saturées d'oxalate d'ammonium sur un intervalle de température de [10, 50°C] indique qu'à saturation, le pH de la solution est compris entre [6, 7.2]. À partir des mesures de pH et de la spéciation, nous pouvons conclure que les espèces prépondérantes en solution sont les ions ammonium, oxalate et le complexe soluble et que ce sont ces derniers qui sont impliqués dans la croissance cristalline.

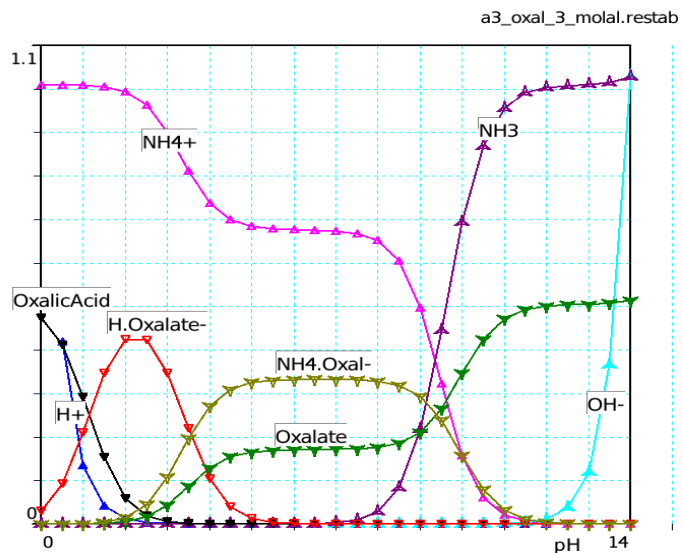


Figure 4- 2: Concentrations des différentes espèces présentes dans les solutions pures et saturées d'oxalate d'ammonium monohydrate en fonction du pH.

4.1.3 Caractérisation du solide cristallin AO

D'autres analyses ont été réalisées afin de caractériser certaines propriétés des cristaux d'AO pur : une analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry), DRX (Diffraction de Rayons X), Raman et XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

Elles ne seront pas présentées ici, mais en annexe 4-1 de façon à comparer les propriétés du produit pur et celui cristallisé en présence de sulfate de nickel.

4.2 Etude expérimentale de la cristallisation hétérotherme nonensemencée de l'oxalate d'ammonium monohydrate pur

4.2.1 Mesure de la solubilité

4.2.1.1 Protocole

Une fois le modèle d'étalonnage validé, la solubilité de l'oxalate d'ammonium monohydrate (C*) dans l'eau a été mesurée par spectroscopie ATR par deux méthodes différentes.

L'ammonium oxalate monohydrate auquel on se référera dans ce qui suit par l'abréviation AO est fourni par Acros Organics avec un niveau de pureté de 99+%. Il a été utilisé tel quel sans purification ultérieure.

Deux méthodes ont été utilisées pour la mesure de solubilité en continue :

Méthode 1: en se basant sur les données de solubilité publiées par Söhnel and Novotny et celles de Seidel [13], l'AO a été dissous dans 1.8 L d'eau distillée afin d'obtenir une concentration finale de 0.133 g/g de solution.

Cette solution a été maintenue à une température constante de 59°C pendant 2 heures afin de s'assurer de la dissolution complète de la poudre. Ensuite, la solution sous-saturée ainsi obtenue a été refroidie lentement à raison de - 2°C/h jusqu'à la température finale de 10°C.

Les spectres ATR-FTIR ont été collectés toutes les 30 secondes.

Méthode 2: une suspension saturée par un excès d'AO solide (0.16 g/g de solution) a été graduellement portée de la température 10°C à 60°C par paliers de 10°C où la température a été maintenue constante pendant trois heures afin de s'assurer que l'équilibre est maintenu tout au long de l'expérience. Nous avons ainsi exploré les solubilités aux températures suivantes : 10, 20, 30, 40, 50 et 60°C. Le passage d'une température à une autre se fait par dissolution lente à raison de -2°C/h.

De la même façon, nous avons parcouru cet intervalle de température [10, 60°C] en sens inverse et dans les mêmes conditions de température par cristallisations successives avec une vitesse de refroidissement de -2°C/h.

Du fait de la faible vitesse de chauffe / refroidissement et de la durée de maintien de la suspension à température fixe, nous avons émis l'hypothèse que la suspension était à l'équilibre (i.e. la phase liquide est à saturation), hypothèse qui s'est avérée, a posteriori, vérifiée expérimentalement. Les spectres ATR-FTIR ont été collectés toutes les 30 secondes.

4.2.1.2 Résultats

La courbe de solubilité obtenue a été présentée précédemment et confrontée aux données de la littérature, dans la partie relative à la validation de l'étalonnage du chapitre 3 et de l'annexe 3.

Nous pouvons remarquer que les résultats obtenus par spectroscopie IR en utilisant les deux méthodes sont quasi identiques. En effet, l'erreur relative moyenne est de 0.06 %.

De plus, les résultats obtenus montrent une très bonne corrélation avec les données publiées : les erreurs relatives moyennes sont de l'ordre de 0.12 % en se basant sur les données de Mecznel [12] et de 5.46 % en se basant sur celles de Seidel [13].

Il est important également de préciser que les données de solubilité de Seidel ont été recalculées, suivant la procédure recommandée par Myerson dans [14], car elles étaient exprimées en gramme de produit anhydre par kilogramme de solvant.

La courbe de solubilité ainsi obtenue a été ajustée par une équation polynomiale de second degré dont les coefficients sont présentés ci-dessous (intervalle de confiance pour l'ajustement des paramètres de 95%, température T en °C, et C* en g/g de solution) :

$$C^*(T) = 2.27 \cdot 10^{-5} (\pm 6.7 \cdot 10^{-8}) T^2 + 5.39 \cdot 10^{-4} ((\pm 5.6 \cdot 10^{-6}) T + 2.87 \cdot 10^{-2} (\pm 4.8 \cdot 10^{-3})) \quad \text{Equation 4.1}$$

La sursaturation a été calculée par la suite à partir des concentrations de soluté et de solubilité mesurées par spectroscopie ATR en supposant que le rapport entre leurs coefficients d'activité respectifs est très proche de 1. [12]

4.2.2 Effet de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation

4.2.2.1 Opérations de cristallisation par refroidissement sans ensemencement

Des solutions sous-saturées d'AO ont été préparées par dissolution de la poudre commerciale dans 1.8 L d'eau distillée, dé-ionisée et dégazée, portée à une température supérieure de quelques degrés Celsius par rapport à la température de saturation (50°C) et maintenue pendant deux heures à cette température pour atteindre une solution concentrée à 0.1 g/g de solution (écart type de $1,3 \cdot 10^{-4}$ et un coefficient de variation de 0,13%).

Lorsque les deux sondes de suivi en ligne (ATR et caméra) indiquent une dissolution complète, des cristallisations discontinues par refroidissement en mode linéaire et sans ensemencement sont réalisées pour différentes vitesses de refroidissement R= 5, 7, 10, 12, 20, 25 et 30°C/h.

Pour chaque vitesse de refroidissement, 3 expériences au minimum, sont réalisées afin de vérifier la reproductibilité du procédé.

Toutes les expériences sont arrêtées à 20°C pour une stabilisation isotherme d'une durée de 3 heures.

4.2.2.2 Profils de concentration et de sursaturation

Les profils de concentration et de sursaturation sont présentés sur la figure 4-3 (a) & (b). Nous pouvons constater qu'ils sont similaires pour les trois expériences réalisées à une vitesse de refroidissement donnée (respectivement -30°C/h et -5°C/h), ce qui indique une bonne reproductibilité des expériences de cristallisation. Remarquons également qu'avant la nucléation, la concentration reste constante, ce qui indique que l'effet de la température sur les mesures spectroscopiques a bien été pris en compte.

Enfin, comme attendu, l'augmentation de la vitesse de refroidissement augmente la sursaturation maximale que le système peut atteindre. Les valeurs de la température et de la sursaturation maximale à laquelle la nucléation se produit, ont été déterminées par dérivation de la courbe de sursaturation relative.

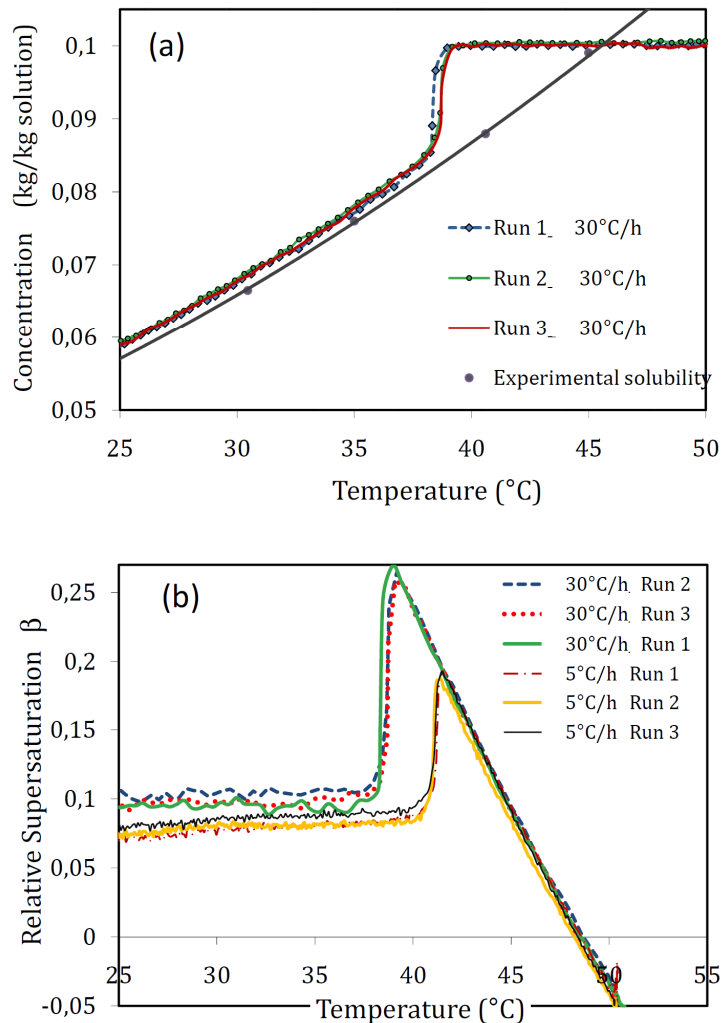


Figure 4-3 : (a) Mesures ATR-FTIR de la concentration en soluté lors d'opérations de cristallisations discontinues de l'AO pour des vitesses de refroidissement $R = -dT/dt = -30^{\circ}\text{C/h}$. (b) Profils de sursaturations relatives mesurées pour des vitesses de refroidissement $R = -30$ et -5°C/h

4.2.2.3 Effet de la vitesse de refroidissement sur la largeur de zone métastable (LZM)

Remarques préliminaires

Nous utiliserons dans cette partie, les notions présentées plus en amont dans le cadre de l'étude bibliographique portant sur les différentes approches pouvant être adoptées pour l'estimation des cinétiques de nucléation à partir de données recueillies sur la largeur de zone métastable et le temps d'induction.

Par soucis de concision, les équations auxquelles nous ferons référence dans ce paragraphe ne seront pas réécrites et garderont la numérotation qui leur a été attribuée dans l'annexe 1 du chapitre bibliographique. Le lecteur est donc prié de se référer à l'annexe 1 relative à la détermination expérimentale des cinétiques de nucléation.

Sangwal et ses collaborateurs [1] ont étudié l'effet de la vitesse de refroidissement, sur la cristallisation de l'AO. Cette étude a porté sur l'intervalle de vitesse de refroidissement suivant : [9.6 °C/h, 57.6 °C/h].

Sangwal avait pour objectif l'application d'une nouvelle approche pour l'étude de la cinétique de nucléation basée sur la mesure de la largeur de zone métastable. Pour son étude, la température à laquelle sont détectés les premiers cristaux (appelés abusivement nucléi) est déterminée visuellement et est appelée T_{max} . Le sous - refroidissement maximum (ΔT_{max}) a été calculé à partir de la différence entre la température à laquelle les premiers cristaux sont détectés et la température de solubilité.

Cette étude nous servira de référence pour juger de la qualité de nos résultats expérimentaux.

Précisons tout de même que dans notre étude, les vitesses de refroidissement appliquées s'étalent de -5°C à -30°C.

Enfin, pour l'approche 'temps d'induction', une vitesse supplémentaire de -2°C/h à été utilisée, mais uniquement sur le début de la cristallisation (température d'arrêt à 40°C).

Les valeurs moyennes expérimentales du sous-refroidissement maximum ΔT_{max} ainsi que les sursaturations maximales atteintes (S_{max}) obtenues par la méthode polytherme en fonction de la vitesse de refroidissement sont présentées dans la figure 4-4 (a) et (b) ci-dessous.

Ces valeurs ont été obtenues en calculant pour chaque vitesse de refroidissement une moyenne portant sur 3 à 6 expériences. L'écart -type moyen sur l'ensemble des mesures est de 0.3°C et le coefficient de variation moyen de 0.63%.

La température de saturation est constante et sa valeur est $T_0 = 45.68^\circ\text{C}$.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 4-4, la reproductibilité des données expérimentales est assez satisfaisante. Les vitesses de refroidissement -10°C/h et -25°C/h montrent une dispersion plus importante que les autres rampes, mais cette dispersion reste raisonnable ($\pm 0.73^\circ\text{C}$ pour la rampe -10°C/h et $\pm 0.76^\circ\text{C}$ pour la rampe - 25°C/h).

Enfin, le sous-refroidissement et la sursaturation maximum sont d'autant plus importants que la vitesse de refroidissement augmente.

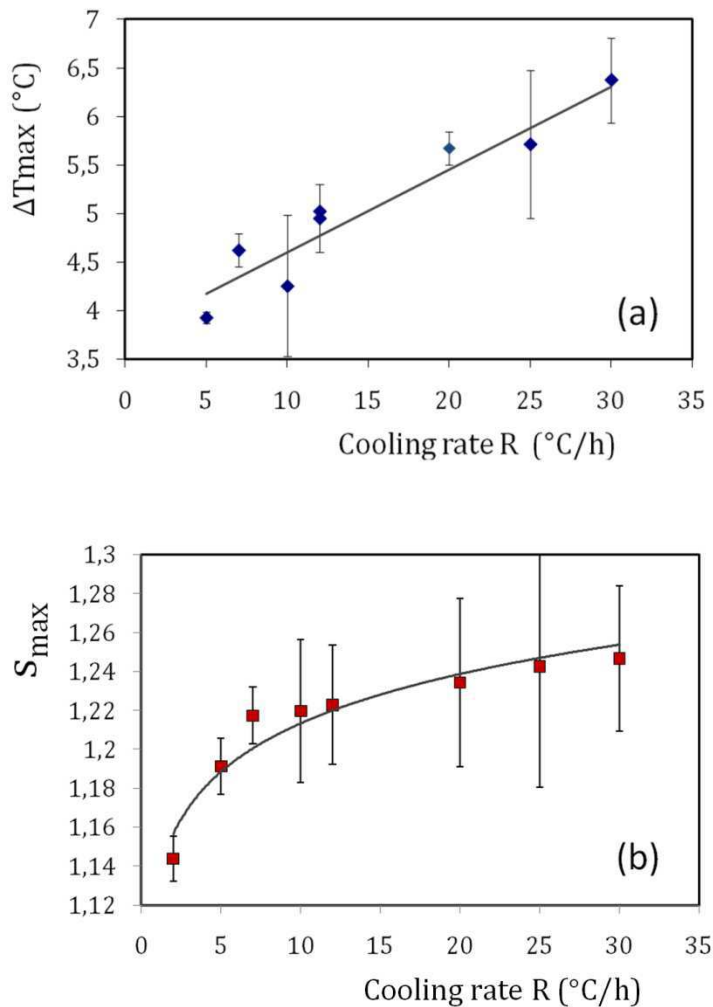


Figure 4- Evolution du sous refroidissement maximum ΔT_{\max} (a) et de la sursaturation maximale S_{\max} (b) en fonction de la vitesse de refroidissement R (les déviations standards des résultats expérimentaux sont représentées par les barres d'erreur)

4.2.2.4 Estimation des cinétiques de nucléation

4.2.2.4.1 Approche de la largeur de zone métastable (LZM)

Afin d'estimer les paramètres cinétiques de nucléation suivant les différentes approches théoriques mentionnées dans l'annexe 1 du manuscrit, la largeur de zone métastable a été déterminée. Le logarithme de la vitesse de refroidissement en fonction du logarithme du sous

refroidissement maximum selon l'approche de Nývlt (Eq. A1-1) et Kubota (Eq.A1-28), est représenté sur la figure 4-5 (a).

Le logarithme de largeur de zone métastable adimensionnelle $\frac{\Delta T_{\max}}{T_0}$ (Eq. A1-12) proposée par Sangwal est représenté sur la figure 4-5 (b).

Enfin, l'évolution de $\left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}}\right)^2$ en fonction du logarithme de la vitesse de refroidissement, correspondant à l'approche 3D-CNT de Sangwal (Eq.A1-14) est représentée sur la figure 4-5 (c).

Les droites obtenues pour les différentes approches ont un coefficient de corrélation de 0.89, ce qui rend exploitables les constantes obtenues par régression linéaire sur les points expérimentaux.

Les trois premières colonnes du Tableau 4-1 regroupent les paramètres de nucléation estimés, à partir de notre jeu de données expérimentales, suivant les différentes approches théoriques basées sur le modèle initial de Nývlt, appelées « Nývlt's like approaches », qui regroupent l'approche initiale de Nývlt [15], celle de Kubota [16] et enfin celle de Sangwal [1].

Dans la dernière colonne sont rapportés les résultats obtenus par Sangwal lors de son étude [1] et qui sert de référence de comparaison.

En fonction de l'approche adoptée, les paramètres cinétiques ainsi estimés présentent un degré de variabilité important.

Tableau 4- 1 : Estimation des paramètres cinétiques de nucléation en utilisant les données expérimentales issues de la mesure de La LZM en utilisant les différentes approches. Intervalle de confiance de 95%. ($m=1/\beta$).

Nývlt's approach: $J = k (\Delta C_{\max})^m$		Kubota's approach $J = k_n (\Delta T)^n$		Self consistent Nývlt's like approach applied to exp. data obtained in this study $J = K (\ln S_{\max})^m$				Sangwal, 2009: self consistent Nývlt's like approach $J = K (\ln S_{\max})^m$			
m	k	n	k_n	f (m^{-3})	K ($m^{-3}.s^{-1}$)	$1/\beta$	RC	f (m^{-3})	K ($m^{-3}.s^{-1}$)	$1/\beta$	RC
4.08	$2.24 \cdot 10^{12}$	3.08	$1.06 \cdot 10^7$	$4.72 \cdot 10^{28}$	$5.14 \cdot 10^{28}$	4.61	0.89	$5 \cdot 10^{28}$	$9.4 \cdot 10^{26}$	4.76	0.91

En règle générale, il est admis que l'ordre de nucléation apparent est compris entre 0.98 et 8.3 pour les composés inorganiques [13], [15] et entre 1.65 et 4.5 pour les composés organiques [12],[17].

L'ordre de nucléation de l'AO estimé par les différentes approches varie de 3.08 à 4.76. Ces valeurs sont en bonne corrélation avec les ordres de nucléation publiés pour les produits organiques et est raisonnable pour des composés moyennement solubles dont fait partie l'oxalate d'ammonium.

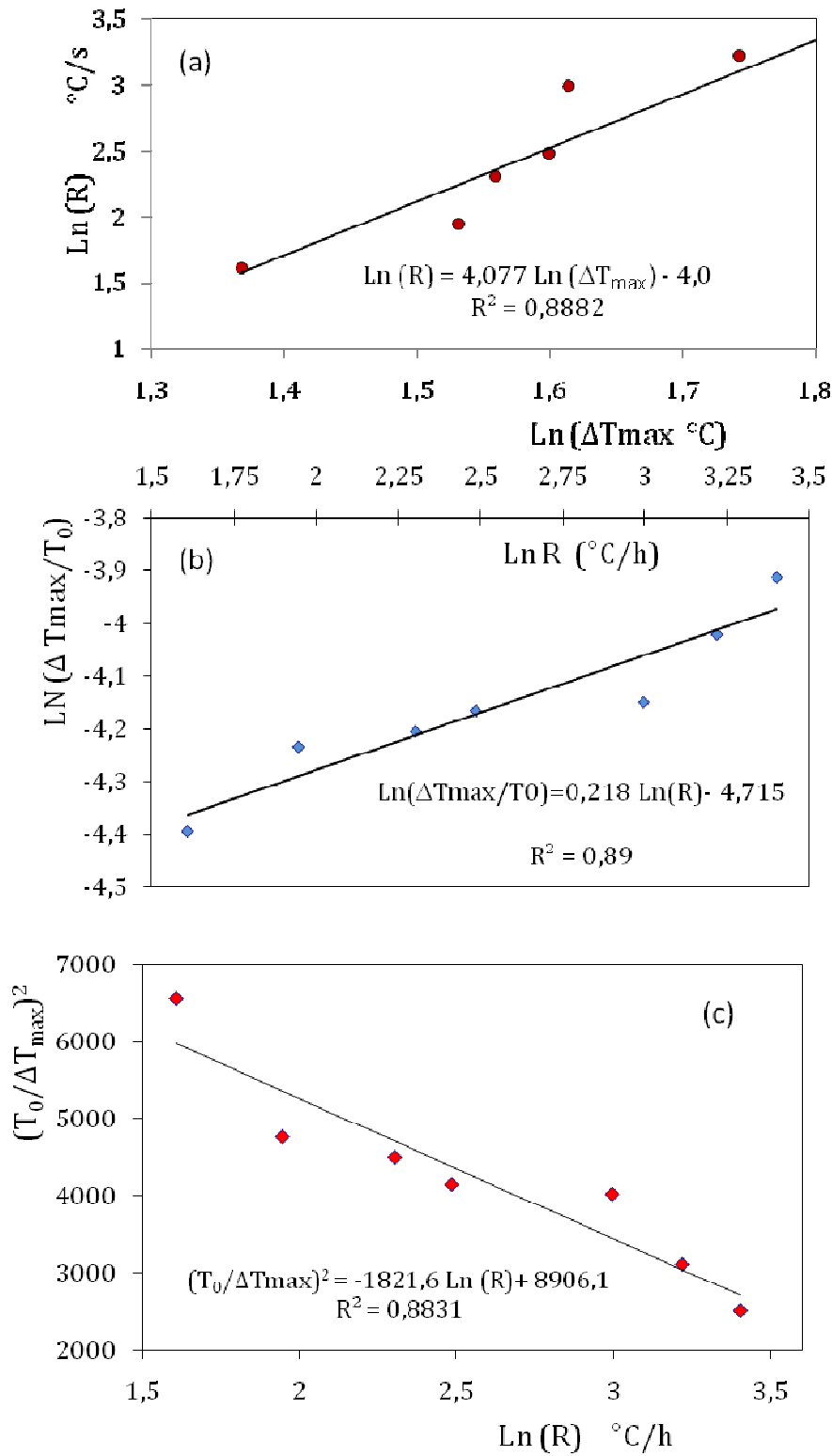


Figure 4- 5 : (a) Ordre de nucléation apparent et constante de nucléation estimés à partir de la mesure de LZM en utilisant les approches de Nyvlt et Kubota, (b) pentes et ordonnées à l'origine estimés à partir des mesures de LZM

en utilisant “self-consistent” Nyvlt’s method »’ proposée par Sangwal, (c) pentes et ordonnées à l’origine estimés à partir des mesures de LZM en utilisant l’approche 3D-CNT de Sangwal.

Concernant la constante cinétique de nucléation, exprimée en nombre de particules par unité de temps et de volume, suivant l’approche utilisée pour un même jeu de données, cette constante peut varier d’un facteur 10^5 à 10^{21} , ce qui est considérable.

Bien que les vitesses de refroidissement utilisées lors de notre étude (de -5°C/h à -30°C/h) et par conséquent les sursaturations maximales résultantes diffèrent de celles explorées par Sangwal ($\approx -10^\circ\text{C/h}$ à 50°C/h), les résultats obtenues avec notre jeu de données sont en bonne adéquation avec les estimations de Sangwal, comme on peut encore le constater sur le Tableau 4-2 qui regroupe l’ensemble des calculs intermédiaires réalisés suivant les équations figurant dans l’annexe 1.

Selon cette approche, le paramètre cinétique A ($4.54 \cdot 10^{+25} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) et le paramètre thermodynamique B (0.038) obtenus avec nos données expérimentales sont très inférieurs (un ordre multiplicatif de 10) à ceux estimés par Sangwal dans son étude ($A = 4.7 \cdot 10^{+26} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $B = 0.352$).

Le calcul de ces paramètres (cf. annexe 1) nécessite le calcul des valeurs de $(\Delta H_s/R_g T_{\max})$ ainsi que le rapport F/F_1 et les valeurs individuelles des F_1 and F . Les valeurs de ces dernières constantes dépendent fortement de la température de saturation des solutions étudiées. Cependant, l’intervalle expérimental des sursaturations étudiées est globalement compris dans l’intervalle de sursaturations / températures de saturation, exploré par Sangwal dans son étude [1], [2]. De ce fait, nous avons repris les calculs de Sangwal avec ses données expérimentales, et nous nous sommes aperçus que le terme $\ln T_0$ n’avait pas été pris en compte. Une fois ce terme pris en compte, les valeurs individuelles de F et F_1 se sont avérées très proches de celles calculées avec nos données expérimentales et par conséquent les valeurs des paramètres B et A également.

Tableau 4-2 : Estimation des paramètres cinétique s K et f par l’application de l’approche de Nyvlt modifiée développée par Sangwal

self consistent Nyvlt's like approach applied to experimental data obtained in this study										
Cooling rate ($^\circ\text{C/h}$)	T_0 ($^\circ\text{C}$)	T_{\max} ($^\circ\text{C}$)	ΔT_{\max} ($^\circ\text{C}$)	$\Delta H_s/R_g T_{\max}$	$\beta = 1/m$	ϕ	ϕ'	f/K	f ($\# \cdot \text{m}^{-3}$)	K ($\# \cdot \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
5	45.307	41.377	3.93	8.30	0.218	-4.714	-3.459	$2.52 \cdot 10^{-4}$	$4.72 \cdot 10^{28}$	$5.20 \cdot 10^{28}$
7	45.945	41.323	4.622	8.31	0.218	-4.714	-3.459	$2.52 \cdot 10^{-4}$	$4.72 \cdot 10^{28}$	$5.19 \cdot 10^{28}$
10	45.697	40.944	4.753	8.32	0.218	-4.714	-3.459	$2.53 \cdot 10^{-4}$	$4.72 \cdot 10^{28}$	$5.17 \cdot 10^{28}$
12	45.812	40.862	4.95	8.32	0.218	-4.714	-3.459	$2.54 \cdot 10^{-4}$	$4.72 \cdot 10^{28}$	$5.16 \cdot 10^{28}$
20	45.503	40.48	5.023	8.33	0.218	-4.714	-3.459	$2.55 \cdot 10^{-4}$	$4.72 \cdot 10^{28}$	$5.15 \cdot 10^{28}$
25	45.62	39.908	5.712	8.34	0.218	-4.714	-3.459	$2.56 \cdot 10^{-4}$	$4.72 \cdot 10^{28}$	$5.11 \cdot 10^{28}$
30	45.832	39.459	6.373	8.36	0.218	-4.714	-3.459	$2.58 \cdot 10^{-4}$	$4.72 \cdot 10^{28}$	$5.08 \cdot 10^{28}$
Sangwal 2009 : self consistent Nyvlt's like approach applied to experimental data										
Cooling rate	T_0 ($^\circ\text{C}$)	T_{\max} ($^\circ\text{C}$)	ΔT_{\max} ($^\circ\text{C}$)	$\Delta H_s/R_g T_{\max}$	$\beta = 1/m$	ϕ	ϕ'	f/K	f ($\# \cdot \text{m}^{-3}$)	K ($\# \cdot \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
9.6 to 57.6 $^\circ\text{C/h}$	323.15			8.74	0.21	-3.81	-2.60	0.015	$5 \cdot 10^{28}$	$9.4 \cdot 10^{26}$

Le Tableau 4-3 regroupe les paramètres cinétiques A et thermodynamique B estimés à partir de notre jeu de données expérimentales et ceux obtenus par Sangwal en appliquant son approche 3D-CNT. Tous les calculs intermédiaires sont regroupés dans le Tableau 4-4 ci-dessous.

Tableau 4- 3 : Estimation des paramètres cinétique (A) et thermodynamique (B) par l'application de l'approche 3D-CNT de Sangwal

3D CNT approach applied to experimental data obtained in this study.			Sangwal (2009): 3D CNT approach.		
B	A (m ⁻³ .s ⁻¹)	RC	B	A (m ⁻³ .s ⁻¹)	RC
0.038	4.54 10 ²⁵	0.89	0.352	4.7 10 ²⁶	0.91

Tableau 4- 4 : Valeurs des constantes intermédiaires calculées pour l'estimation des paramètres cinétique (A) et thermodynamique (B) par l'application de l'approche 3D-CNT de Sangwal

3D CNT approach applied to experimental data obtained in this study:											
Cooling rate (°C/h)	T ₀ (°C)	T _{max} (°C)	(ΔT _{max})	ΔH _s /R _g T _{max}	F	F ₁	X	A/f	f (# m ⁻³)	A (# m ⁻³ s ⁻¹)	B
5	45.307	41.377	3.93	8.30	8906	1821.6	-0.90	3.464	4.72 10 ²⁸	4.54 10 ²⁵	3.79 10 ⁻⁰²
7	45.945	41.323	4.622	8.31	8906	1821.6	-0.90	3.458	4.72 10 ²⁸	4.53 10 ²⁵	3.79 10 ⁻⁰²
10	45.697	40.944	4.753	8.32	8906	1821.6	-0.90	3.465	4.72 10 ²⁸	4.54 10 ²⁵	3.80 10 ⁻⁰²
12	45.812	40.862	4.95	8.32	8906	1821.6	-0.90	3.464	4.72 10 ²⁸	4.54 10 ²⁵	3.80 10 ⁻⁰²
20	45.503	40.48	5.023	8.33	8906	1821.6	-0.90	3.472	4.72 10 ²⁸	4.55 10 ²⁵	3.81 10 ⁻⁰²
25	45.62	39.908	5.712	8.34	8906	1821.6	-0.90	3.477	4.72 10 ²⁸	4.56 10 ²⁵	3.82 10 ⁻⁰²
30	45.832	39.459	6.373	8.36	8906	1821.6	-0.90	3.48	4.72 10 ²⁸	4.56 10 ²⁵	3.83 10 ⁻⁰²
Sangwal 2009: 3D CNT approach											
Cooling rate	T ₀ (°C)	T _{max} (°C)	(ΔT _{max})	ΔH _s /R _g T _{max}	F	F ₁	X	A/f	f (#.m-3)	A (#.m ⁻³ s ⁻¹)	B
9.6 to 57.6 °C/h	323.2			8.74	1230	217	-0.11	33	5 10 ²⁸	4.7 10 ²⁶	0.352

D'après le Tableau 4-4, nous pouvons constater que les rapports F/ F₁ et ΔH_s/R_gT_{lim} sont proches, cependant, les valeurs individuelles des constantes F et F₁, sont très différentes, ce qui induit par voie de conséquence, une estimation différente des paramètres de nucléation A et B.

4.2.2.4.2 Approche du temps d'induction

Les figures 4-6 (a) & 4-6 (b) montrent l'évolution du temps d'induction et du logarithme du temps d'induction, tel qu'il est défini par Kim et Mersmann [18] (Eq.A1-37) en fonction de la vitesse de refroidissement et du rapport $1/(\ln S_{\max})^2 T_{\max}^3$, respectivement.

Le temps d'induction (points expérimentaux en bleu sur la figure 4-6 (a)) augmente suivant une

loi de puissance avec la vitesse de refroidissement et par conséquent avec la sursaturation maximale atteinte.

La combinaison des deux relations développées par Kubota [19] correspondant aux équations A1-28 et A1-36, permet à partir des paramètres déterminés précédemment (Tableau 4-1) de calculer des temps d'induction. Les résultats sont présentés par la série (points rouges) sur la figure 4-6 (a). Notons l'adéquation des données simulées avec les données expérimentales.

D'après la théorie classique de la nucléation 3D, le type de relation graphique obtenu entre le logarithme du temps d'induction et $1/(\ln S_{\max})^2 T_{\max}^3$ (cf. Fig 4-6 (b)), suggère que le système AO est régi par deux mécanismes et / ou régimes de nucléation différents, le premier à faibles vitesses de refroidissement (et par conséquent à faibles sursaturations), le second à fortes vitesses de refroidissement (et donc à fortes sursaturations). La transition entre les deux régimes ou mécanismes semble se produire entre les vitesses de refroidissement -12°C/h et -20°C/h , ce qui correspond à des sursaturations maximales allant de 1.227 à 1.230 soit une différence de sursaturation faible de 0.3% entre les deux régimes (cf. Fig.4-7 (a) & Fig.4-7 (b)).

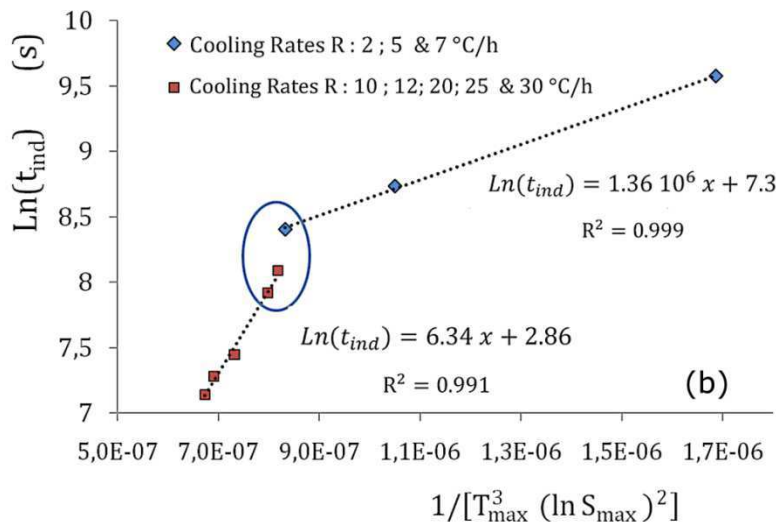
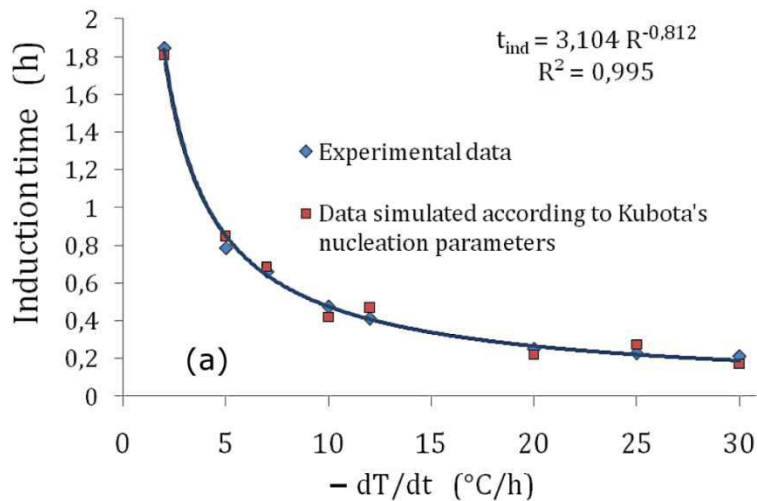


Figure 4- 6 : (a) Evolution du temps d'induction en fonction de la vitesse de refroidissement. (b) Logarithme du temps d'induction en fonction de $1/(\ln S_{\max})^2 T_{\max}^3$.

Le traitement de ces résultats d'un point de vue mécanistique, comme souligné par Mullin [20], peut également suggérer une transition d'un mécanisme de nucléation primaire homogène, à fortes vitesses de refroidissement et donc fortes sursaturations à celui d'une nucléation primaire hétérogène à plus faibles vitesses de refroidissement.

Le rapport entre les pentes des deux droites de la figure 4-6 (b), Γ , est approximativement égal à 6. En émettant l'hypothèse que toutes les variables qui participent à la définition du paramètre thermodynamique B sont inchangées entre les deux régimes, le rapport Γ permet d'accéder au rapport entre les tensions interfaciales du système AO dans les deux régimes. Ce rapport vaut 1.82.

Le calcul des tensions de surface correspondante donne les valeurs suivantes : $\gamma=0.014 \text{ j/m}^2$ et $\gamma=0.026 \text{ j/m}^2$ pour les faibles et fortes vitesses de refroidissement respectivement. La valeur de tension interfaciale retrouvée dans la littérature [1] est $\gamma=0.015 \text{ j/m}^2$.

Ce dernier résultat suggère également une possible transition d'un régime de nucléation monogerme à un régime de nucléation polygerme. En effet, selon Sangwal [27], la tension de surface prédite par un mécanisme de nucléation polygerme devrait être supérieure d'un facteur 1.6 à celle prédite par un mécanisme de nucléation monogerme souvent associé aux faibles volumes ou aux faibles sursaturations.

En revanche, le rapport du facteur cinétique de nucléation, calculé à partir des ordonnées à l'origine, entre les faibles vitesses de refroidissement et les vitesses plus élevées est de 84.

Enfin, d'après le modèle atomistique de la nucléation, la représentation du logarithme du temps d'induction en fonction du logarithme de la sursaturation permettrait d'accéder à une droite dont la pente est égale au nombre de molécules constituant le noyau ou le germe critique. Dans notre cas, il s'agirait de 20 molécules pour les faibles vitesses de refroidissement et de 42 molécules pour les fortes vitesses de refroidissement.

En conclusion, la LZM des solutions aqueuses d'AO est gouvernée par différents mécanismes qui dépendent de la vitesse de refroidissement. La nucléation primaire semble être le mécanisme de nucléation mis en jeu pour des valeurs de sursaturations $S_{\max} > 1.23$. Pour des valeurs plus faibles (i.e. $S_{\max} < 1.217$), la nucléation primaire hétérogène ou même la nucléation secondaire peuvent se produire. Néanmoins les données expérimentales dont nous disposons ne permettent pas, tout au moins à ce stade de l'étude, de déterminer avec certitude les mécanismes impliqués.

Afin de mieux comprendre les mécanismes pouvant être mis en jeu, nous avons examiné les images collectées par la caméra in situ, et avons observé que la nucléation secondaire était favorisée à faibles vitesses de refroidissement, réduisant ainsi la largeur de zone métastable.

En effet, nous avons d'emblée exclu la possibilité d'une nucléation primaire hétérogène à faible vitesse de refroidissement, car les opérations de cristallisation se déroulant exactement dans les

mêmes conditions opératoires, à l'exception des vitesses de refroidissement appliquées, il n'y a pas de raison apparente qui favoriserait ce type de nucléation dans un cas (faible de vitesse de refroidissement) et pas dans l'autre (forte vitesse de refroidissement).

De plus, les images acquises in situ (cf. Figure 4-15(a) et (b)), montrent qu'à faible vitesse de refroidissement, au moment du déclenchement de la cristallisation, un nombre faible de cristaux apparaît, ces derniers pouvant jouer le rôle d'une semence et favoriser ainsi la nucléation secondaire.

De nombreuses publications portent sur les mécanismes de nucléation pouvant se produire simultanément et dont l'intensité varie selon les conditions opératoires [16], [21-23].

Kobari et ses collaborateurs [23] ont démontré que l'apparition simultanée de nucléation primaire et de nucléation secondaire dans des cristallisoirs de type batch, rendait difficile l'évaluation de la contribution de la nucléation primaire au processus global de nucléation.

Cette observation est d'autant plus importante que les méthodes de mesure de LZM ne prennent pas en compte ce phénomène. Il semble donc justifié de formuler l'hypothèse selon laquelle l'observation de deux régimes pourrait être liée soit à l'apparition de nucléation secondaire à faible vitesse de refroidissement, soit à une variation de son intensité en fonction de la vitesse de refroidissement appliquée. Les photographies de la figure 4-7 ont tendance à confirmer l'hypothèse de l'occurrence simultanée de nucléation primaire et secondaire, essentiellement à faible vitesse de refroidissement sans pour autant pouvoir l'exclure pour les fortes vitesses de refroidissement.

Enfin, il est important de rappeler que le temps d'induction ainsi que la largeur de zone métastable sont corrélés aux cinétiques des différents processus prenant place lors de la cristallisation, à savoir, la « naissance des cristaux » par nucléation et leur croissance. En effet, ce sont ces deux phénomènes qui déterminent le temps nécessaire aux germes pour atteindre une taille et une quantité suffisante pour leur détection. Par conséquent, les deux régimes soulignés plus haut peuvent également être reliés à la cinétique de croissance, qui n'est pas explorée par les méthodes de temps d'induction ou de largeur de zone métastable présentées ici.

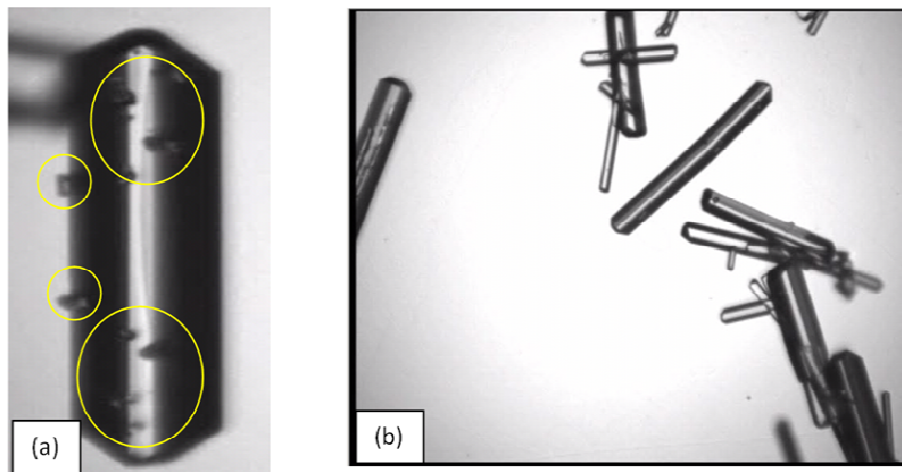


Figure 4- 7: Photographies de cristaux d'AO obtenus in situ après cristallisation par refroidissement et sans ensemencement (acquisition vidéo in situ). (a) $R= -5^{\circ}\text{C/h}$, (b) $R= -30^{\circ}\text{C/h}$.

4.2.2.4.3 Conclusions partielles

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que l'application des différentes approches explorant la largeur de zone métastable par la méthode polytherme permet une bonne description des données expérimentales, cependant cette description est bien limitée. En effet, plusieurs hypothèses sont implicitement ou explicitement formulées dans les méthodes d'estimation des cinétiques de nucléation par mesure de la LZM ou du temps d'induction. La plus importante et non des moindres et celle d'un régime stationnaire pour la nucléation. Qu'en est-il vraiment de cette stationnarité lorsque des variations non stationnaires de température sont concernées ? À notre connaissance, ceci n'est pas rigoureusement pris en compte dans la littérature. L'approche développée par Sangwal sous le nom "the self-consistent Nývlt-like approach", prend en compte les variations de température au cours de la cristallisation (cf. Eq. A1-11 de l'annexe 1), mais cela ne signifie pas que des changements instantanés des vitesses de nucléation soient pris en considération. D'ailleurs, aucune des méthodes précédemment appliquées ne tient compte de la non stationnarité de la nucléation, plus précisément lorsque de forts niveaux de sursaturations sont atteints pendant le refroidissement.

Les deux approches récemment développées par Sangwal donnent plus de sens physique aux paramètres cinétiques de la nucléation (ordre apparent, constante cinétique) en les rattachant à la théorie classique de la nucléation 3D. Cependant, pour le système étudié (AO dans l'eau), nos résultats sont concordant avec les siens en ce qui concerne l'approche « Nývlt's-like » alors qu'ils s'en éloignent dans le cas de l'approche 3D-CNT.

L'approche de Kubota, permet une bonne prédiction du temps d'induction déterminé par la méthode polytherme selon Kim et Mersmann. De plus, contrairement aux autres approches, cette dernière a permis de mettre à jour l'existence de deux régimes de nucléation et / ou croissance, selon les vitesses de refroidissement appliquées.

Du fait de leur simplicité, ces méthodes sont faciles à mettre en œuvre, cependant, elles ne permettent qu'une description partielle de la nucléation et surtout, suivant la méthode et la technique de détection utilisée, les paramètres estimés et donc le nombre prédit de nucléi produits, peuvent être très différents.

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que les notions de zone métastable et de temps d'induction doivent être utilisées et les résultats interprétés avec prudence.

En effet, comme on le verra plus loin, il est possible de démontrer mathématiquement que la relation entre le temps d'induction et un profil de sursaturation n'est pas unique pour un système soluté – solvant donné et dépend fortement de la cinétique de croissance. De plus, une infinité de couples de paramètres cinétiques de nucléation et de croissance peuvent reproduire un profil de concentration donné. Ceci revient à dire, que la détermination précise des cinétiques de nucléation nécessite de disposer en plus d'une information quantitative sur la distribution granulométrique sur l'ensemble de la population des cristaux.

Cet aspect sera abordé plus en détail, dans le cadre de l'estimation des cinétiques de cristallisation par le formalisme des bilans de population.

4.2.2.5 Morphologie de croissance et distributions granulométriques

4.2.2.5.1. Morphologie de croissance des cristaux d'oxalate d'ammonium monohydrate

L'oxalate d'ammonium monohydrate cristallise dans un système de maille orthorhombique (groupe d'espace P21 21 2) dont les paramètres sont les suivants (Cadène, Fournel, Robertson [24]): $a = 0.8035 \text{ nm}$, $b = 1.0309 \text{ nm}$ et $c = 0.3795 \text{ nm}$.

La morphologie de croissance de l'AO a d'abord été étudiée par Küppers [25], [26] sur des cristaux produits par évaporation de solvant à 35°C. Il a observé que les cristaux montraient essentiellement des faces du type {110}, {010} et parfois {100} et des faces pyramidales du type {001}, {021} et parfois {111} ou {121}.

La morphologie de croissance typique que nous observons et qui est souvent rapportée pour les cristaux d'AO produits à partir de solutions aqueuses est illustrée sur la figure 4-8 (a) & (b) et montre des cristaux d'AO allongés suivant l'axe [001].

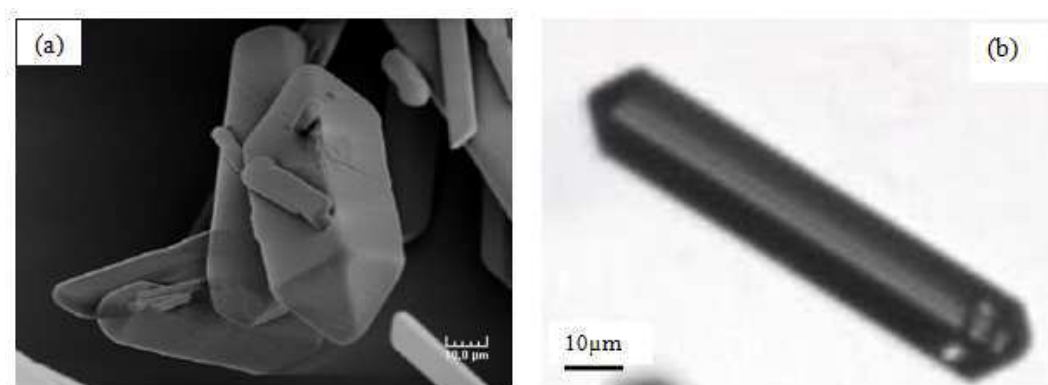


Figure 4- 8: Photographies de cristaux d'AO obtenus in situ après cristallisation par refroidissement et sans ensemencement à -5°C/h (a) photographie SEM (b) acquisition vidéo in situ.

La morphologie de croissance et l'indexation des faces des cristaux d'AO purs ont été étudiés par différents auteurs [2], [26], [27]. Les figures 4-9 (a) & (b), ci-dessous, présentent la morphologie d'équilibre observée et indexée par Sangwal [27], et celle obtenue par application de la théorie BFDH.

Notons que la morphologie BFDH et celle observée et indexée par Sangwal, diffèrent essentiellement sur la nature des faces aux sommets. Pour les autres faces, la différence porte essentiellement sur l'importance morphologique des faces principales et la présence ou non de la face {100}.

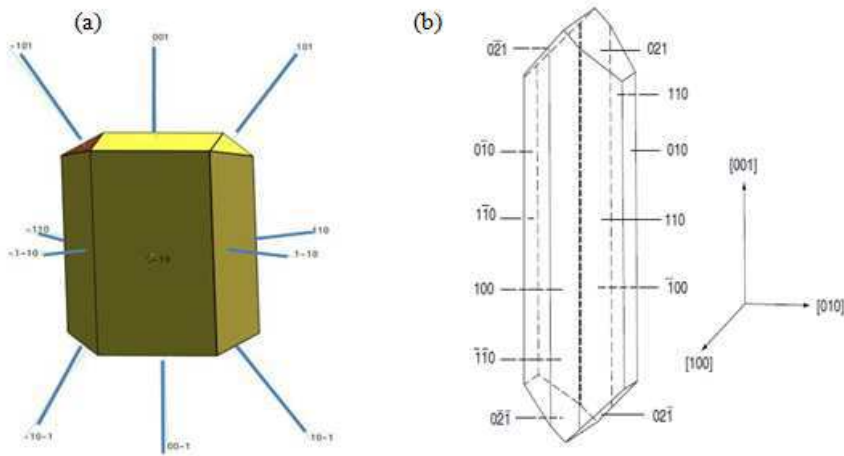


Figure 4- 9: (a)- Morphologie BFDH, (b) -Morphologie d'équilibre des cristaux d'AO purs d'après K. Sangwal [28].

Dans le cas des cristaux d'AO, la nature des ions présents sur les faces principales a été étudiée [28]. La figure 4-10, montre l'arrangement des molécules de $C_2O_4^{2-}$, NH_4^+ et H_2O du cristal AO projeté sur les plans [010] and [001].

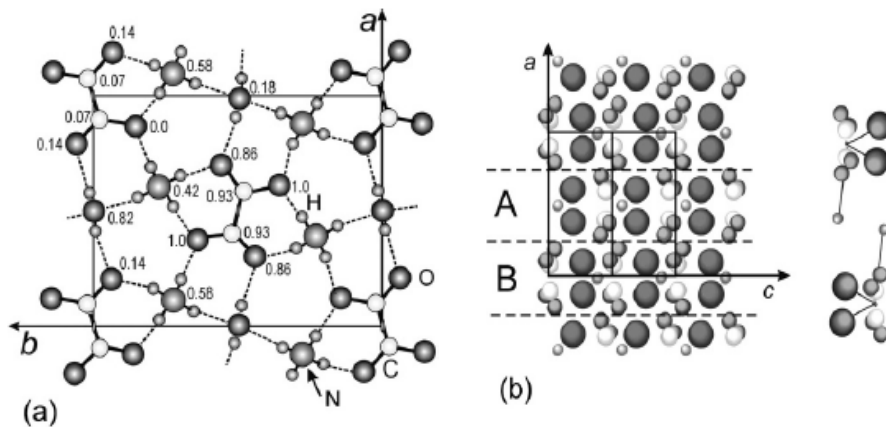


Figure 4- 10: Différentes projections de la structure cristalline de l'AO: (a) projection [001] et (b) projection [010]. La projection (a) met en évidence les distances interatomiques et la nature des liaisons entre les différentes molécules et ions impliqués. Il est à noter que la projection [010] (b), est constituée de deux types d'unités de croissance disposées au niveau des couches A et B, et qui sont symétriques. Dans la figure (b), les grandes sphères noires, les sphères noires de taille moyenne, les sphères grises de taille moyenne, et enfin les petites sphères grises correspondent aux molécules ou atomes suivants : ammonium, oxygène, carbone, et molécule d'eau respectivement [28].

D'après les figures 4-10 (a) et (b), nous pouvons émettre les remarques suivantes :

- A partir de la projection dans le plan [001], nous pouvons constater que les ions NH_4^+ sont liés aux ions $C_2O_4^{2-}$ par des liaisons ioniques dans la direction (110) et avec les molécules d'eau par de fortes liaisons hydrogènes dans la direction (010). Les molécules d'eau forment des ponts hydrogènes entre deux oxalates le long de la direction 100.

- il existe des interactions de type van der Waals entre les plans (001) successifs. Ils sont constitués d'une alternance de couches (paires d'ammoniums / d'oxalates) de charges opposées. On peut également voir que les ions oxalate possèdent un axe de symétrie suivant la direction z et passant de façon perpendiculaire par le centre de la liaison C-C.
- Comme on peut également le voir sur la figure 4-10 (b) de la projection [010], les couches (001) parallèles ont une composition stœchiométrique impliquant des unités, qui peuvent être considérées comme des unités de croissance et dont la composition comprend un ion oxalate, une molécule d'eau et deux ions ammoniums.

Pour des raisons de symétrie apparente (cf. couches A et B sur la figure 4-10 (b)), la disposition des ions les uns par rapport aux autres va varier en fonction des faces considérées. A partir de là, Sangwal [28] fournit des explications quant à la disparition de la face {001} par exemple de la morphologie de croissance du cristal d'AO pur.

Cependant, la morphologie des cristaux produits lors de nos expériences, bien que proche du modèle théorique de Sangwal, montrent également des tendances proches des observations de Küppers ou encore du modèle BFDH. Les photographies SEM (Scanning Electron Microscopy) ci-dessous, illustrent quelques unes des morphologies observées.

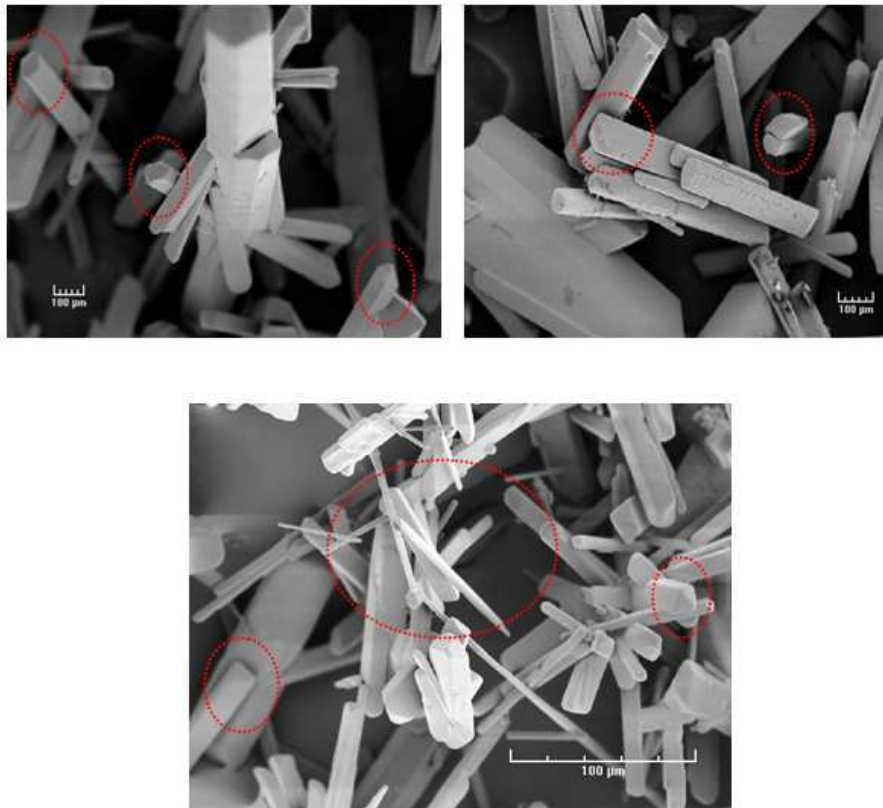
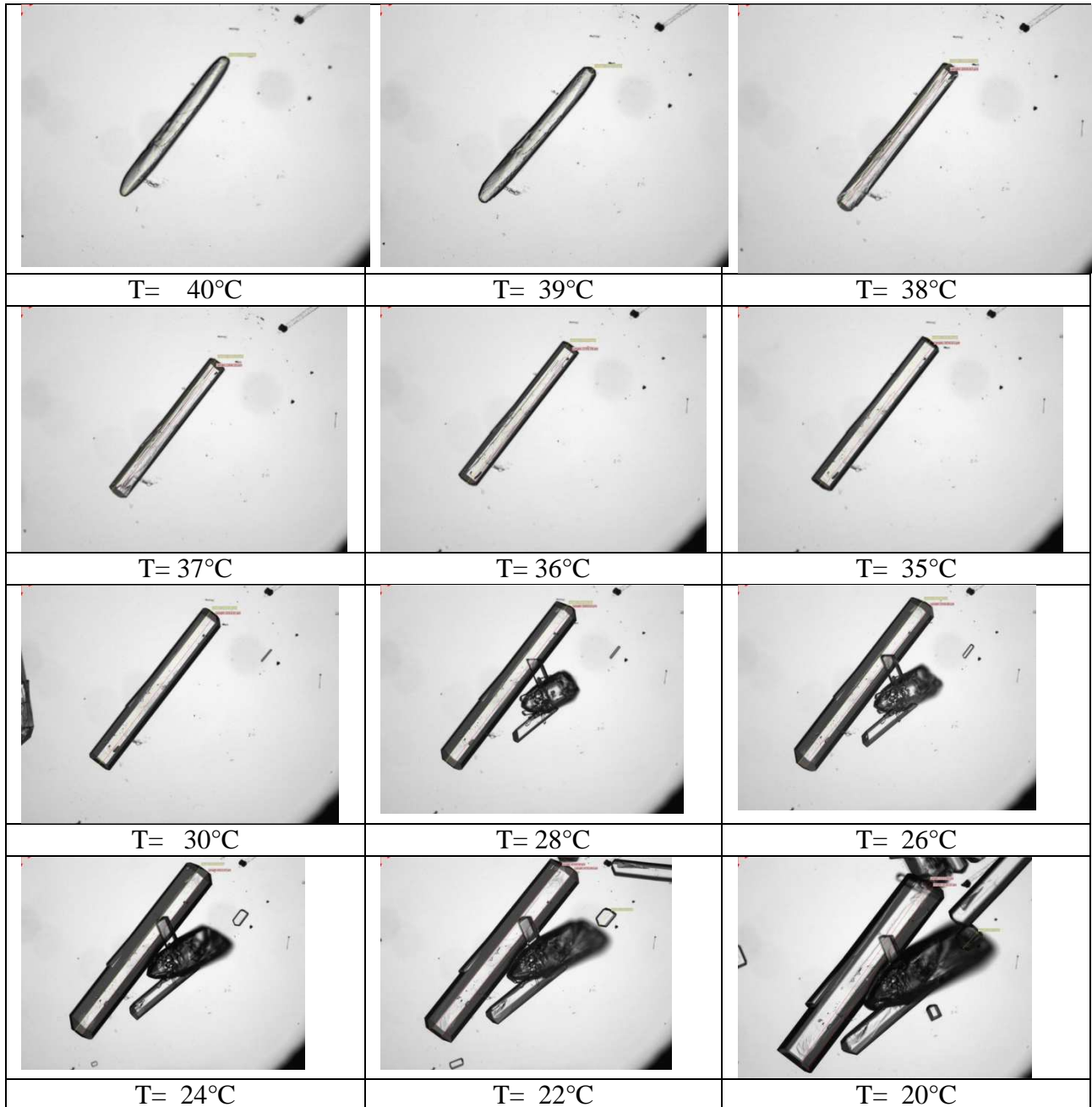


Figure 4- 11: Morphologies des cristaux d'AO obtenues expérimentalement

Le tableau ci-dessous présente un exemple typique de la phénoménologie observée lors de la croissance (en cellule de croissance) d'un cristal d'AO lorsqu'il est soumis aux mêmes conditions expérimentales (température, sursaturation) développées lors d'une opération de cristallisation à -30°C/h dans notre réacteur.

Tableau 4- 5: Suivi de la croissance cristalline lors d'une cristallisation par refroidissement à -30°C/h



Remarquons que la morphologie de base est un parallélépipède rectangle composé des faces de type $\{001\}$, $\{100\}$ et $\{010\}$. Ensuite d'autres faces apparaissent. D'abord les faces $\{110\}$ entre

les faces $\{100\}$ et $\{010\}$, puis les faces de sommets $\{021\}$. Les premières se développent et deviennent plus importantes alors que les secondes disparaissent en fin de croissance.

Certains auteurs se sont intéressés à la morphologie de croissance des cristaux d'AO en fonction des conditions expérimentales, citons à ce titre les travaux de Sangwal [29], [30] ainsi que ceux de M. Jakubczyk et R. Misztal [31]. Une zone de sursaturation variant de 2% à 9% à 30°C et 45°C à été explorée par Sangwal alors que M. Jakubczyk et R. Misztal ont exploré un intervalle de sursaturation relative allant de 1% à 5% à 25°C.

Les principales conclusions que l'on peut tirer de ces deux études sont les suivantes :

- Les morphologies expérimentales diffèrent quelque peu de celles prédites par les théories PBC et BFDH, ce qui est compréhensible puisque ces deux dernières méthodes s'appuient sur la structure de la maille cristalline et simulent une morphologie dans le vide. Elles ne tiennent donc pas compte des effets de solvant et des conditions expérimentales de température et de sursaturation.
- D'après la théorie PBC, les faces $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$ sont des faces de type F, alors que les faces $\{021\}$ et $\{0-21\}$ sont des faces de type K, et l'importance morphologique des faces est la suivante : $\{001\} > \{110\} > \{1-10\} > \{100\} = \{010\}$, ce qui est en accord avec les observations expérimentales sauf pour les faces $\{001\}$.
- D'après la théorie BFDH, l'importance morphologique des faces suit l'ordre suivant : $\{110\} = \{-110\} > \{010\} > \{100\} > \{021\} = \{0-21\} > \{001\}$. Cet ordre ne correspond pas à ce qu'on observe expérimentalement.
- Toutes les faces du cristal d'AO, montrent l'existence de macro-spirales, de 'growth hillocks' et de couches de croissance, à l'exception des faces $\{021\}$ à faibles sursaturation ($< 4\%$). Nos observations expérimentales sont en accord avec les conclusions de cette étude sauf pour les faces $\{021\}$, où des macro-spirales sont observées et dont un exemple est présenté sur la figure 4-12 ci-dessous. Ceci peut cependant s'expliquer par la forte sursaturation à laquelle les cristaux sont exposés ($>> 4\%$).

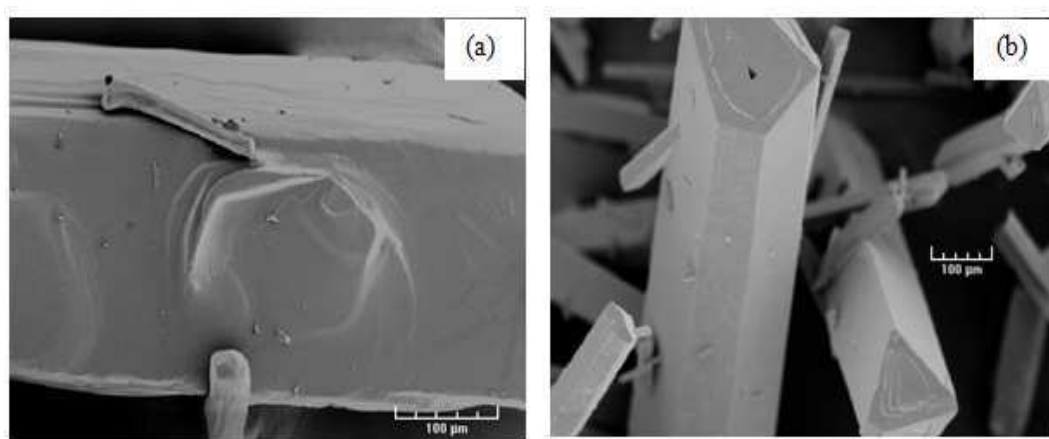


Figure 4- 12: (a) photographie SEM des 'growth hillocks' sur un cristal d'AO (x220). (b) macro-spirale sur les faces de type $\{021\}$ (x160).

- On distingue clairement deux types de morphologies selon la présence ou l'absence des faces pyramidales du type $\{021\}$.
- La présence ou l'absence de ces faces dépend des conditions expérimentales.

Dans nos expériences, les images obtenues in situ, montrent clairement que la morphologie des cristaux d'AO passe d'une forme prismatique prédominante à faibles vitesses de refroidissement à une forme rectangulaire et allongée à fortes vitesses de refroidissement, comme nous pouvons le voir sur la figure suivante :

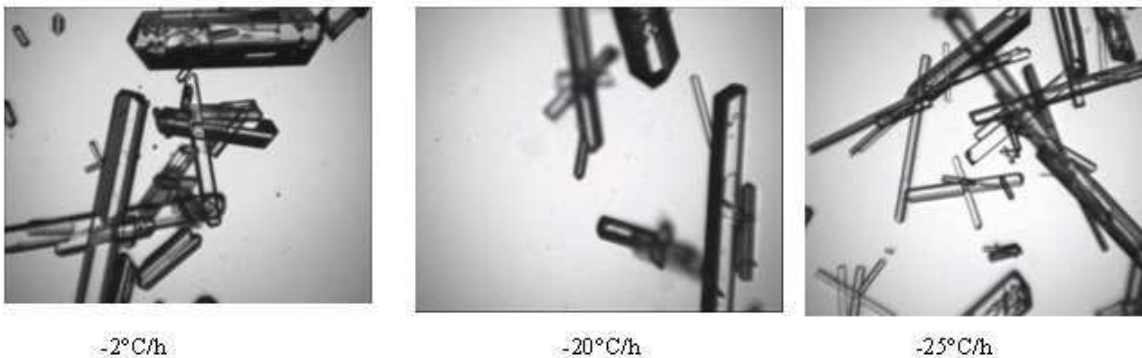


Figure 4- 13: Morphologie de croissance des cristaux d'AO pour différentes vitesses de refroidissement.

Pour un niveau de sursaturation maximale $< 22\%$, les cristaux sont prismatiques avec des faces $\{110\}$, $\{-110\}$, $\{010\}$, $\{021\}$ et $\{0-21\}$ prédominantes, alors qu'à sursaturations supérieures à 23% , ce sont plutôt les cristaux dépourvus des faces $\{021\}$, $\{0-21\}$, $\{0-2-1\}$ et $\{02-1\}$ qui prédominent. La disparition des faces pyramidales, peut indiquer une augmentation de la vitesse ou une modification du mécanisme de croissance de ces faces à fortes vitesses de refroidissement. Aux vitesses de refroidissement intermédiaires (de -12 à -20°C/h), les deux formes sont retrouvées dans des proportions similaires.

Ces variations de morphologie de croissance ont été rapportées dans la littérature pour de nombreux systèmes, dont les cristaux de paracétamol [32], [33].

De plus, nous avons également observé à fortes vitesses de refroidissement, l'apparition d'inclusions de solvant et des instabilités de surfaces, surtout sur les faces du type $\{021\}$, en comparaison avec les faibles vitesses de refroidissement où l'occurrence de ces phénomènes est plus faible (Figure 4-14)

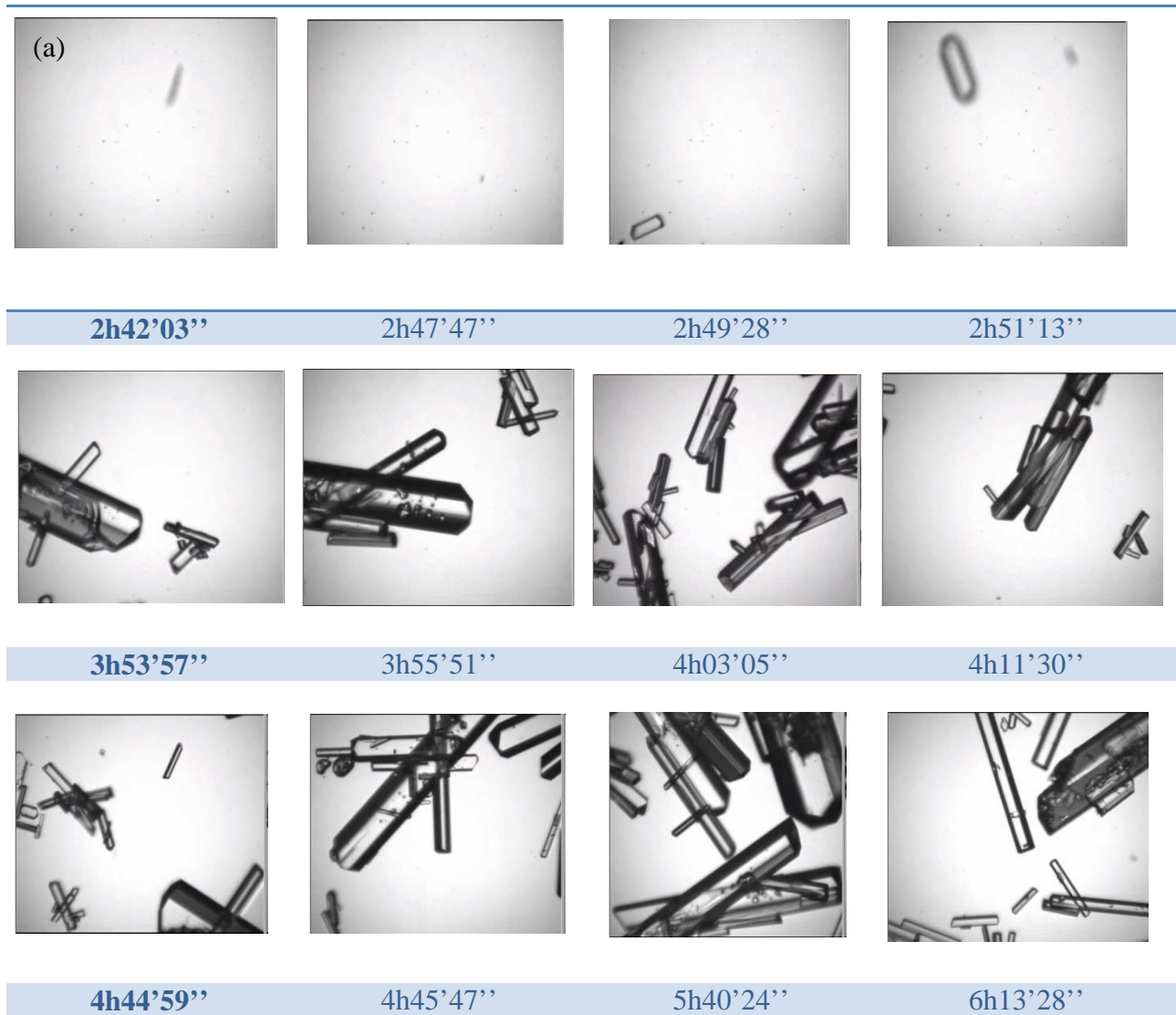


Figure 4- 14: Photographie SEM (x200) montrant un cristal d'AO avec des instabilités de surface et probablement des inclusions liquides.

4.2.2.5.2 Effet des vitesses de refroidissement sur les distributions granulométriques

Afin d'évaluer l'effet des vitesses de refroidissement sur la cinétique de nucléation et de croissance et l'hypothèse selon laquelle, à faibles vitesses de refroidissement, la nucléation secondaire pourrait jouer un rôle non négligeable sur la cinétique de nucléation globale, nous avons procédé à l'analyse des images obtenues par la caméra in situ.

Ci-dessous sont présentées des photographies prises à trois moments de la cristallisation (début, milieu et fin) pour deux rampes de refroidissement différentes $-5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ (Figure 4- 15(a)) et $-30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ (Figure 4-15 (b)).



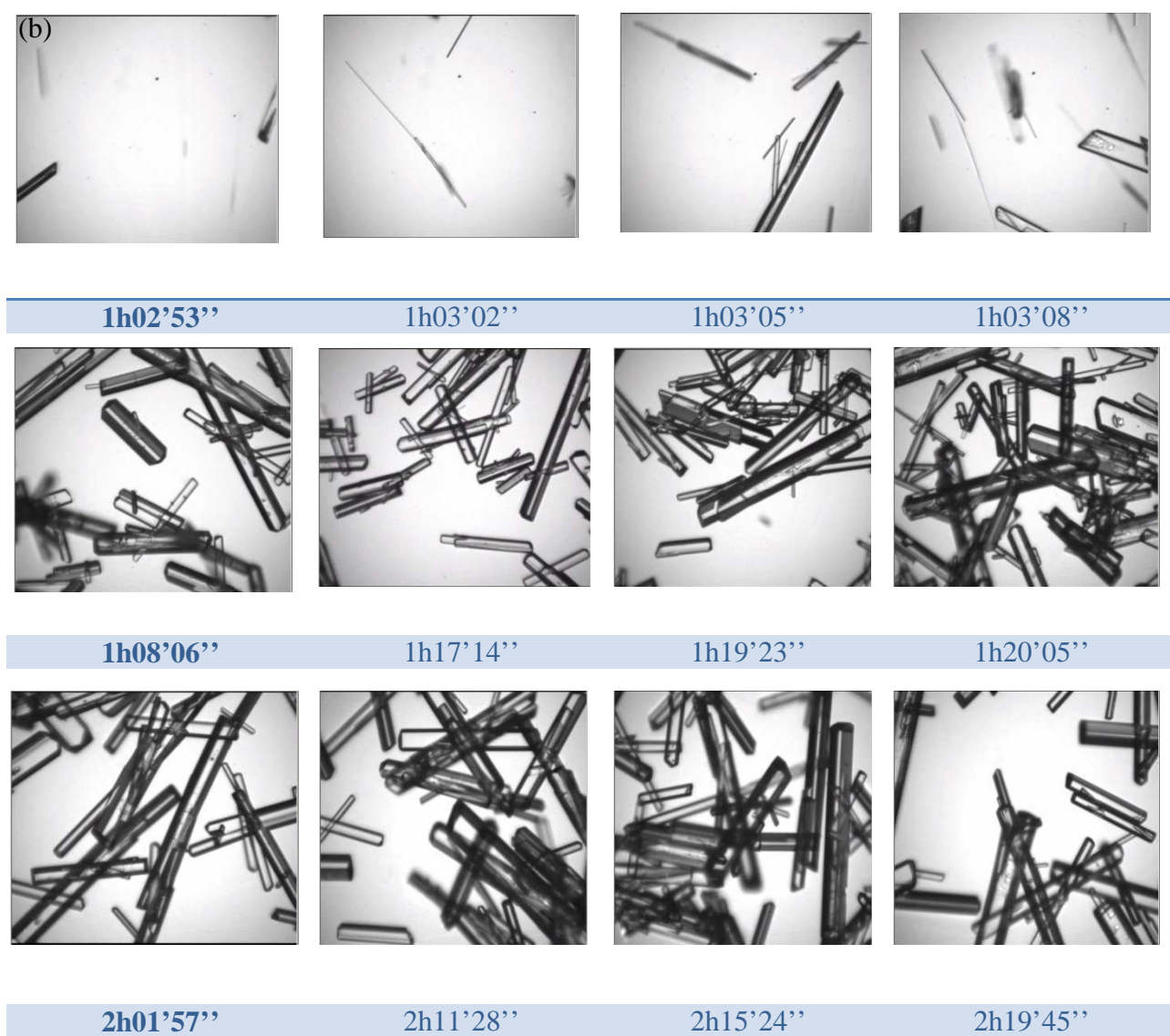


Figure 4- 15: (a). Photographies acquises par caméra in situ lors du suivi d'une opération de cristallisation par refroidissement de -5°C/h , (b). Photographies acquises par caméra in situ lors du suivi d'une opération de cristallisation par refroidissement à -30°C/h .

Ces images mettent en évidence qu'à forte vitesse de refroidissement, dès les premiers instants de la nucléation, le nombre de particules ainsi que leur taille sont plus importants qu'à faible vitesse de refroidissement. Ceci peut indiquer une cinétique de nucléation primaire et de croissance plus importante à fortes vitesses de refroidissement qui résulterait d'une sursaturation maximale développée plus importante.

En milieu de cristallisation, la densité des particules à l'image augmente, mais elle est plus importante pour la rampe de refroidissement -30°C/h . Pour la rampe -5°C/h , la densité des particules est moindre et nous observons la coexistence de particules de taille importante avec des particules de petite taille essentiellement à la surface de particules de plus grande taille.

L'image correspondant à la fin de la cristallisation, montre une augmentation de la densité et de la taille des particules avec les mêmes observations émises en amont, à savoir, la présence de petits cristaux. Ces derniers sont essentiellement observés à la surface des cristaux de plus grande taille dans le cas des deux vitesses de refroidissement mais avec une proportion beaucoup plus importante dans le cas de la rampe -5°C/h .

Ces observations sont en faveur de l'occurrence de la nucléation secondaire, dans les deux situations, mais de façon plus intense pour les faibles rampes de refroidissement et son intensité semble augmenter lorsque la quantité totale de solide augmente.

Pour confirmer ce que nous avons observé qualitativement sur les images, les distributions granulométriques qui correspondent à ces deux rampes ont été calculées, et le résultat est présenté sur la figure suivante où la largeur de classe est constante et est de $20\mu\text{m}$:

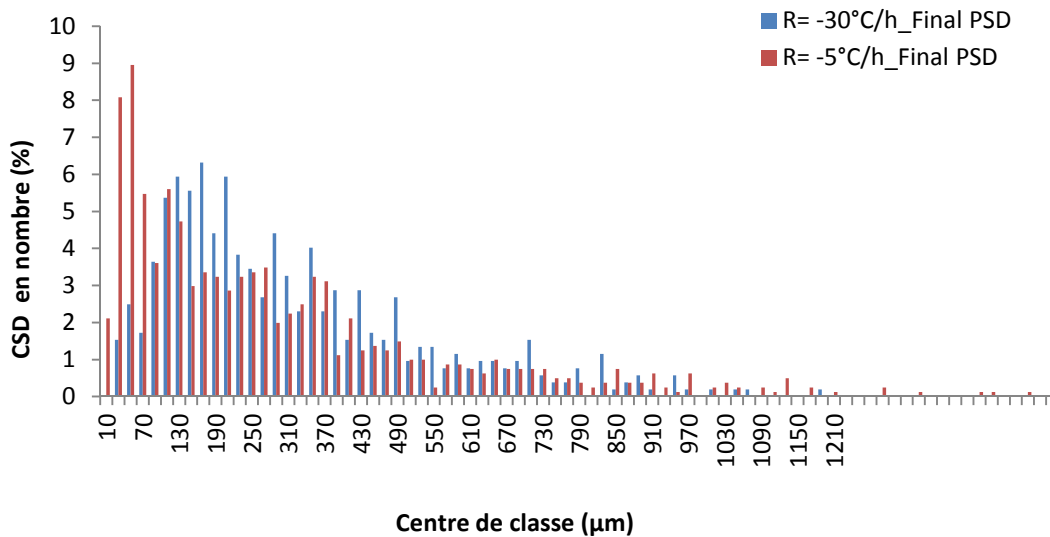


Figure 4- 16: Distributions granulométriques comparées (CSD pour Crystal Size Distribution), pour les deux vitesses de refroidissement (-5 et -30°C/h)

D'après la figure 4-16, nous constatons que pour les deux vitesses de refroidissement, les distributions sont assez étalées, ce qui peut s'expliquer par un phénomène de nucléation secondaire. De plus, le pourcentage des particules de moins de $140\mu\text{m}$ est plus important pour la rampe -5°C/h que pour celle à -30°C/h , ce qui tend à renforcer l'hypothèse selon laquelle, la nucléation secondaire serait plus intense pour les faibles vitesses de refroidissement.

Par ailleurs, on a vu que la sursaturation maximale est plus importante dans le cas des vitesses de refroidissement élevées alors que la fréquence de la nucléation secondaire semble être plus importante dans les cas des faibles rampes de refroidissement. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la fréquence de la nucléation secondaire est plus fortement corrélée au taux de solide qu'à la sursaturation. En effet, l'augmentation du taux de solide aurait pour effet d'augmenter les chocs entre particules et donc le mécanisme d'attrition. A ce stade, rien ne permet de déterminer avec exactitude le mécanisme de nucléation secondaire. De plus, le raisonnement précédent ne tient pas compte de la consommation du soluté par le processus de croissance, ce qui le rend discutable.

Les nucléi secondaires semblent se former à la surface des cristaux, comme nous avons pu le voir sur les figures 4-12,4-13 et 4-15. Ceci va dans le sens d'une nucléation secondaire vraie ou activée et, par conséquent, d'une dépendance de la nucléation du niveau de sursaturation. Par ailleurs, les cristaux sont dans un milieu agité, ils subissent donc de multiples chocs, de sorte que l'occurrence de nucléation non activée est également probable. Dans le cadre du chapitre relatif à la modélisation, compte-tenu de la complexité probable des mécanismes impliqués, nous opterons donc pour une description phénoménologique du processus de nucléation secondaire. Ceci doit permettre de tenir compte des effets conjoints de la sursaturation et du taux de solide total.

Enfin, les hypothèses soulevées à la suite de la mesure des temps d'induction sont cohérentes avec la complexité phénoménologique de la nucléation qui vient d'être soulignée. En particulier, l'observation des profils de concentration souligne l'existence d'une transition de régime prenant effet entre les rampes -12°C/h et -20°C/h , comme nous pouvons le voir sur la figure 4-17 ci-dessous:

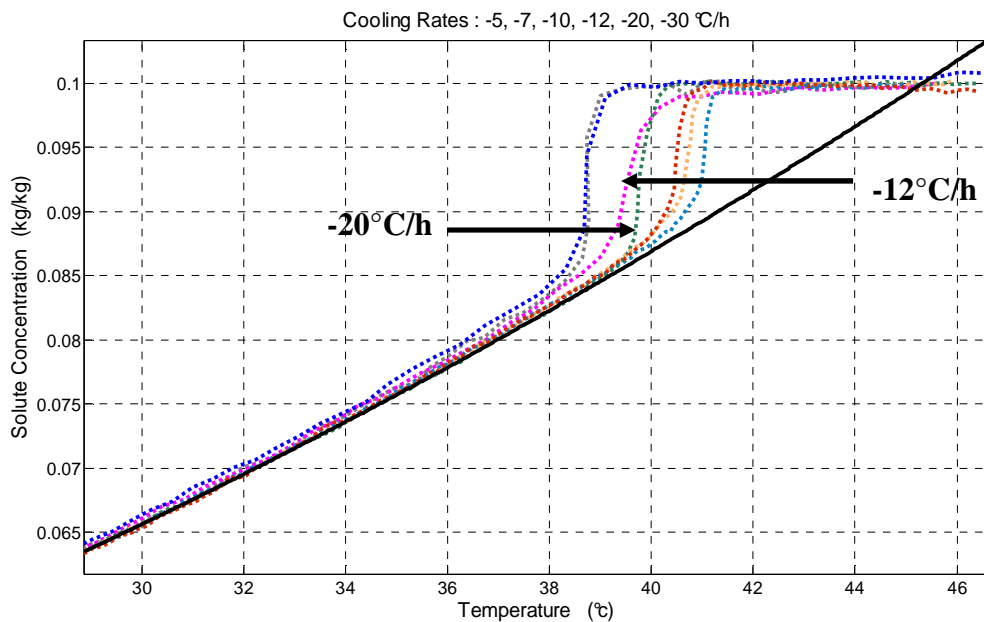


Figure 4- 17:Profils de concentrations expérimentaux, pour les différentes vitesses de refroidissement (-5, -7, -10, -12, -20 et deux profils à -30°C/h)

La limite de transition de régime de nucléation et / ou de croissance est également retrouvée en termes de distribution granulométrique. Ci-dessous un exemple où l'on représente, en termes d'écart relatif, la différence entre deux distributions granulométriques finales obtenues suite à deux opérations différentes de cristallisation par refroidissement à -20°C/h , réalisées dans les mêmes conditions de concentration et de températures initiale et finale.

Contrairement aux opérations conduites à des vitesses de refroidissement où les régimes sont clairement différents (c'est-à-dire avec $dT/dt > -10^{\circ}\text{C/h}$ et $dT/dt < -25^{\circ}\text{C/h}$), la figure 4-18 met en évidence la mauvaise reproductibilité des distributions finales et, de ce fait, suggère l'existence d'un « régime intermédiaire. » Notons que l'essentiel des écarts est retrouvé dans les classes de taille de particules inférieures à $130\mu\text{m}$.

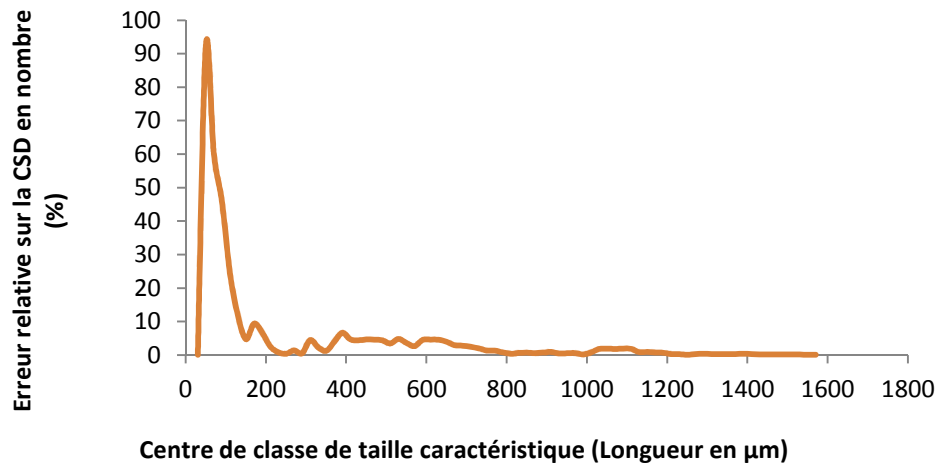


Figure 4- 18: Ecarts relatifs entre deux distributions granulométriques (CSD en nombre) représentatives de deux opérations de cristallisation par refroidissement à -20°C/h en fonction des classes de taille.

4.2.2.5.3 Effet des vitesses de refroidissement sur le facteur de forme des cristaux

Dans ce qui précédait, nous nous sommes intéressés à une seule dimension caractéristique des cristaux en croissance, cependant, l'analyse d'image donne également accès à la largeur des cristaux. La figure 4-19 suivante présente l'évolution du rapport moyen des deux dimensions (longueur / largeur) en fonction des différentes vitesses de refroidissement.

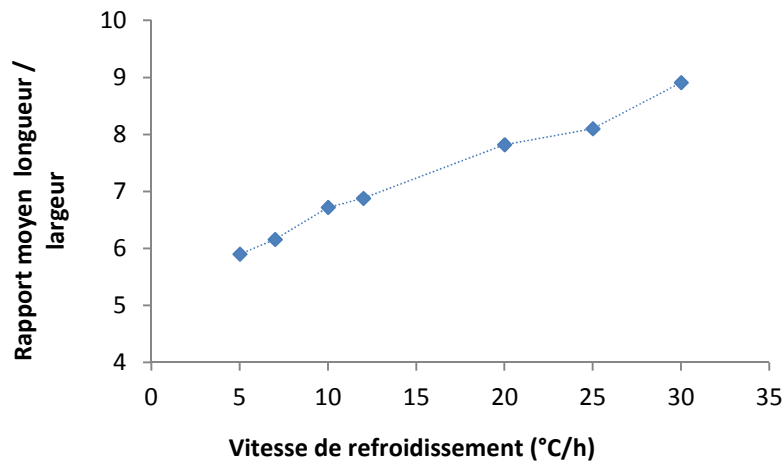


Figure 4- 19: Evolution du rapport moyen des deux dimensions caractéristique des cristaux (Longueur / largeur) en fonction des vitesses de refroidissement.

Ce rapport est d'autant plus important que la vitesse de refroidissement est importante. Comme les cristaux sont plus grands à faibles vitesses de refroidissement, cela signifie qu'ils sont également plus larges.

4.2.2.6 Estimation des cinétiques de croissance

4.2.2.6.1 Dispositif expérimental pour la détermination des cinétiques de croissance

L'estimation de la cinétique de croissance fait le plus souvent appel à des expériences réalisées soit sur des monocristaux à sursaturation et température constantes, soit par le biais d'expériences de dé-sursaturation par ensemencement, à température constante.

Etant donné que nos expériences portent sur des opérations de cristallisation discontinues par refroidissement linéaire, les cinétiques de croissance ont été estimées dans ces mêmes conditions (variation simultanée de la température et de la sursaturation).

Pour y parvenir, un dispositif expérimental dédié a été mis en place. Ce dispositif permet 'd'isoler' et de 'visualiser' la croissance, qui a lieu au sein d'un processus plus proche des conditions industrielles, la cristallisation discontinue où la croissance est concurrencée par la nucléation en termes de consommation de la sursaturation.

Les vitesses de croissance des cristaux sont mesurées dans une cellule non agitée de 25 ml, en milieu non stagnant. La cellule, thermostatée (régulée en température par une platine à effet Peltier, permettant un contrôle de $\pm 0.1^\circ\text{C}$) est reliée de façon également thermostatée (échangeurs thermiques) à un réacteur de 1.5 L contenant une solution d'AO à 0.1 g/g de solution et au sein duquel, sont réalisées des expériences de cristallisation par refroidissement à -30, -25, -20, -10 et -5°C/h . (Températures initiale et finale : 50 et 20°C respectivement).

Le débit de la solution mère sortant du réacteur est réglé de façon à assurer une circulation suffisante, permettant de limiter les résistances diffusionnelles que nous pouvons rencontrer dans ce type de dispositif (8 ml/min), tout en évitant l'entraînement des cristaux contenus dans la cellule.

La bonne circulation et le renouvellement du fluide en contact avec les cristaux a été vérifié expérimentalement à l'aide d'un colorant.

Des cristaux préalablement préparés, sont introduits dans la cellule. Le fond de la cellule est recouvert d'une plaque en nid d'abeille, permettant de piéger les cristaux et d'en limiter le mouvement lors de la mise en route de la circulation.

La circulation est ensuite établie entre le réacteur et la cellule. La solution mère qui baigne les cristaux est sous-saturée (50°C) ce qui permet de dissoudre les plus petits cristaux. Lorsqu'il ne reste plus que quelques cristaux visibles au microscope (1 à 3), cette température d'équilibre est maintenue pendant au moins 2 heures afin d'augmenter la précision de la mesure et de se rapprocher de l'équilibre thermodynamique.

La connexion entre la cellule et le réacteur permet le passage de la solution mère seule, puisqu'un double système de filtrage a été mis en place pour éviter la circulation des cristaux du réacteur vers la cellule pendant la cristallisation.

L'observation des cristaux est réalisée au moyen du microscope optique inverse (Brucker Optics) équipé d'un objectif (X4) et relié à une caméra CCD. L'acquisition d'images est effectuée toutes les 3 à 5 minutes, grâce à un logiciel d'analyse d'image CellM, qui permet de suivre l'évolution du cristal au cours du temps. Le dispositif est présenté sur les figures 4-20.



Figure 4- 20 : Dispositif de suivi de la croissance cristalline en cellule par microscopie optique

Grâce à ce dispositif, l'évolution de la taille de quelques cristaux en fonction du temps, de la variation de température et de la sursaturation peut être suivie de façon continue. Quelques résultats sont présentés sur la figure 4-21 et le tableau 4-6 suivants.

Les conditions hydrodynamiques au niveau du nouveau réacteur, malgré le respect des principes de transposition d'échelle (vitesse d'agitation augmentée 430 trs/min) sont différentes, puisque les températures de nucléation, essentiellement pour les faibles vitesses de refroidissement, sont différentes entre le grand (2.5 L) et le petit (1.5 L) réacteurs, comme on peut le voir sur le tableau 4-6 ci-dessous.

Tableau 4- 6: Comparaison des températures de nucléation entre le petit et le grand réacteur pour différentes vitesses de refroidissement.

Vitesse de refroidissement (°C/h)	Température de nucléation (°C)	
	Réacteur 1.5 L	Réacteur 2.5L
5	44.6	41.37
10	41.8	40.94
15	41.5	≠
20	40.2	40.48
25	39.9	39.91
30	39.6	39.46

Enfin, la mesure de sursaturation a été réalisée par dosage des ions ammoniums par chromatographie ionique (CI).

Les résultats obtenus sur 2 à 4 cristaux sont présentés ci-dessous.

4.2.2.6.2 Résultats expérimentaux

Sur la figure 4-21 ci-dessous, sont reportées deux exemples représentant le meilleur ajustement des vitesses de croissances expérimentales en fonction de la sursaturation pour les vitesses de refroidissement -30 °C/h (a), et 10 °C/h (b).

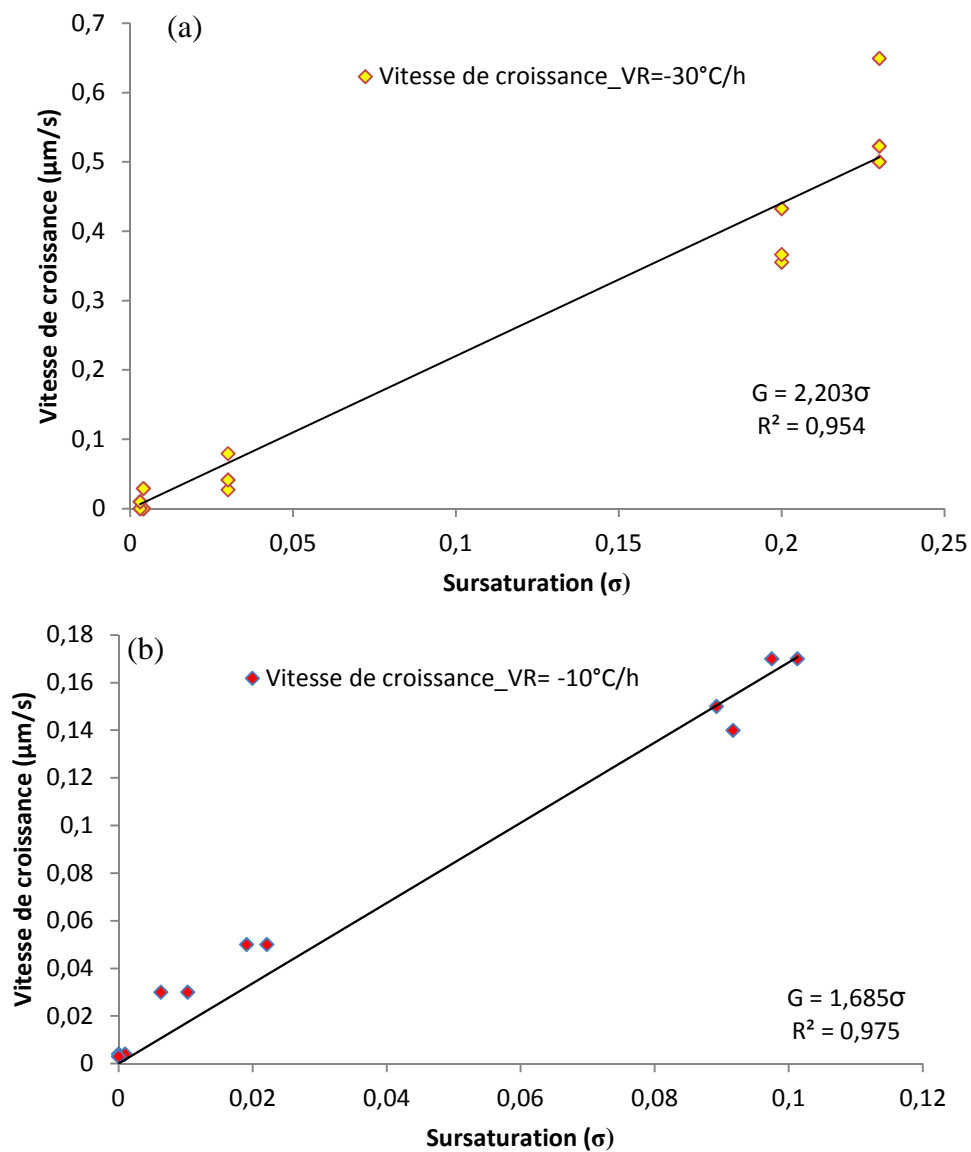


Figure 4- 21: Vitesse de croissance mesurée sur quelques cristaux en fonction de la sursaturation. vitesse de refroidissement : (a) -30 °C/h , (b) -10 °C/h .

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus est présenté sur le tableau 4-7 suivant.

Tableau 4- 7: Estimation des paramètres cinétiques de croissance obtenus pour le meilleur ajustement des vitesses de croissances expérimentales en fonction de la sursaturation pour différentes vitesses de refroidissement

vitesse de refroidissement (°C/h)	k_g ($\mu\text{m/s}$)	j	T finale (°C)	R^2
5	0.29	1	36.5	0.94
10	1.681	1	21	0.96
15	1.672	1	20.5	0.97
20	3.01	1	19.8	0.68
25	2.25	1	20	0.93
30	2.203	1	20.1	0.95

Comme nous pouvons le voir sur la figure 4-21 (a) et (b) ainsi que dans le tableau 4-7, la vitesse de croissance obtenue est une fonction linéaire ($j=1$) de la sursaturation de la forme : $G = k_g \sigma^j$.

Cette cinétique est en accord avec le mécanisme de croissance de type BCF (zone linéaire au dessus du seuil de croissance parabolique) ou un mécanisme de croissance limité par la diffusion.

La valeur du coefficient cinétique de croissance semble dépendre de la vitesse de refroidissement, avec deux exceptions : les vitesses de refroidissement -5°C/h et -20°C/h .

Pour les expériences réalisées avec des vitesses de refroidissement de -30 et -25°C/h d'une part, et -10 et -15°C/h d'autre part, les valeurs de k_g sont très proches.

En ce qui concerne l'expérience réalisée avec une vitesse de refroidissement de -5°C/h , le coefficient cinétique de croissance est 6 fois inférieur à celui mesuré pour les rampes -10 et -15°C/h . Cependant, l'explication résiderait peut être dans l'arrêt prématuré de l'expérience suite au déplacement des cristaux sous l'effet du flux.

L'expérience à -20°C/h a montré une grande variabilité des vitesses de croissance de façon plus prononcée par rapport aux autres expériences. Le phénomène de dispersion des vitesses de croissance en est probablement la cause.

Dans notre approche de l'évaluation de la cinétique de croissance de l'AO, nous nous sommes intéressés à une seule dimension caractéristique, la longueur des cristaux. La croissance étant un phénomène portant sur le volume, cet aspect sera pris en compte dans la modélisation, par l'intermédiaire du facteur de forme moyen obtenu sur les distributions granulométriques finales pour chaque vitesse de refroidissement.

La cinétique de croissance évaluée ici n'est qu'une approximation donnant un ordre de grandeur de la vitesse de croissance. L'information importante que l'on retiendra concerne l'évolution de type « linéaire » de la vitesse de croissance en fonction de la sursaturation.

En ce qui concerne les coefficients cinétiques de croissance k_g évalués dans la cellule, on s'attendra probablement à des valeurs plus importantes dans le réacteur, si l'on se réfère aux distributions granulométriques présentées auparavant. En effet, si l'on s'intéresse à l'expérience réalisée en cellule pour une vitesse de refroidissement de -30°C/h , nous constatons que l'accroissement du cristal est de $174\ \mu\text{m}$ alors que la distribution granulométrique finale pour cette vitesse de refroidissement au niveau du grand réacteur, renvoie un accroissement moyen de $364\ \mu\text{m}$ et une taille maximale pour les cristaux de plus de $2\ \text{mm}$.

Ces différences sont probablement dues aux limitations diffusionnelles de la croissance dans la cellule du fait d'un débit de circulation insuffisant et /ou l'absence d'agitation, lesquels engendrerait des gradients de concentration du soluté autour des cristaux en croissance.

Le calcul du facteur d'efficacité « η » qui représente le rapport entre le flux réel de soluté à la surface du cristal et le flux maximal transférable par le mécanisme d'intégration, pour un débit de circulation de $8\ \text{ml/min}$ et une taille caractéristique de $250\ \mu\text{m}$ donne des valeurs de l'ordre de 0.42 ± 0.8 à 0.56 ± 0.6 (0.42 pour $dT/dt = -30^\circ\text{C/h}$). Par conséquent, le mécanisme de diffusion limite l'allongement des cristaux, d'autant plus que la vitesse de refroidissement et la sursaturation sont élevées. (Plus de détails concernant le calcul du facteur « η » sont présentés en annexe 4-2 à laquelle le lecteur est prié de se référer).

A ce stade de l'étude, il est donc important de statuer sur le type de mécanisme limitant pour la cristallisation (intégration ou diffusion) lorsque cette dernière est effectuée au sein du réacteur de $2.5\ \text{L}$.

Pour cela, nous avons également calculé le facteur d'efficacité « η » pour deux expériences de cristallisation réalisées avec des vitesses de refroidissement différentes (-10 et -30°C/h) et une taille caractéristique de $300\ \mu\text{m}$.

Les figures 4-22 (a) et (b) suivantes présentent l'évolution des facteurs d'efficacité en fonction de la température associés à l'évolution parallèle de la sursaturation.

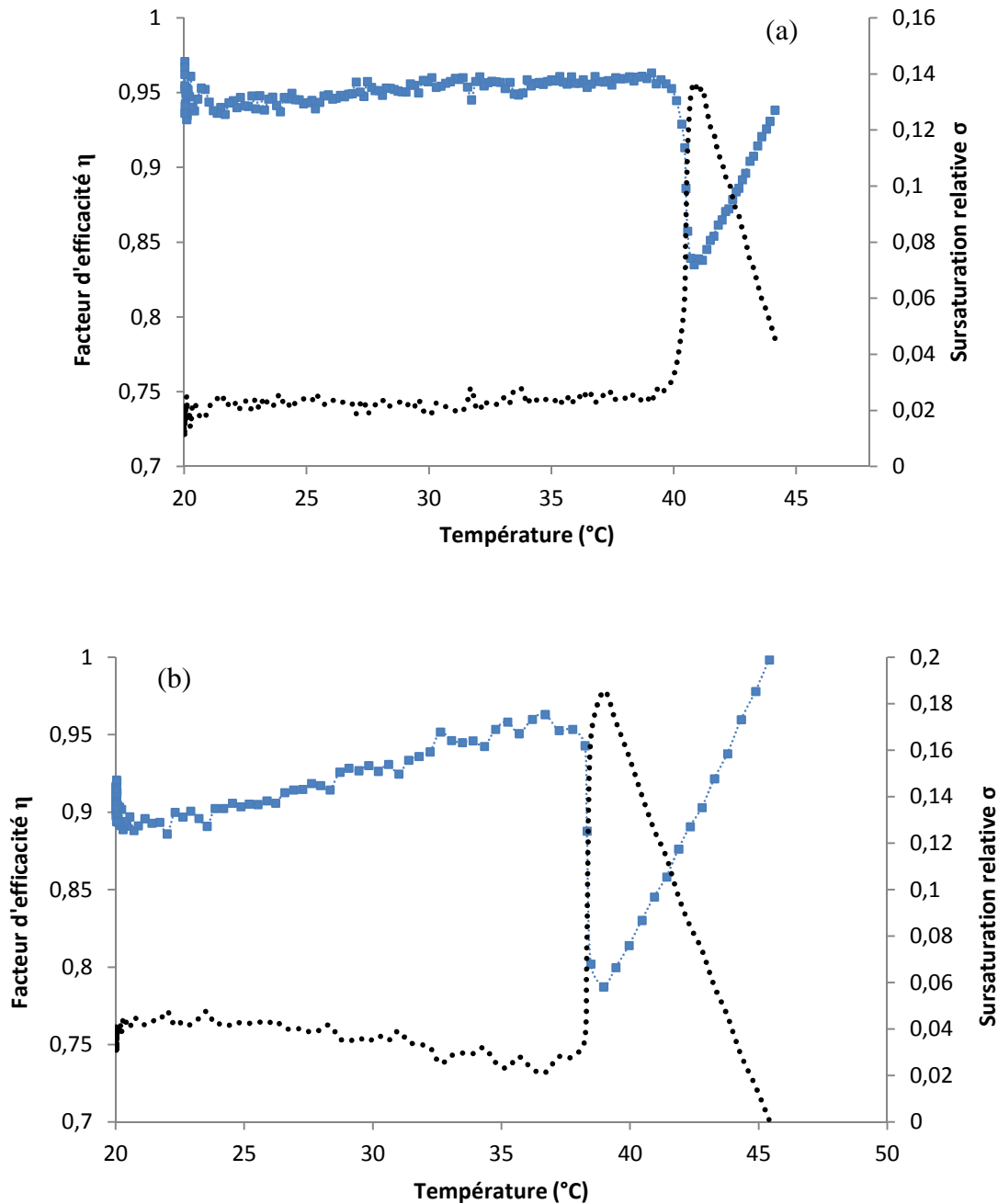


Figure 4- 22: Evolutions simultanées des facteurs d'efficacité de la croissance (courbe bleue) et de la sursaturation (courbe noire) pour une taille caractéristique de $300\mu\text{m}$. Vitesse de refroidissement : (a) -10°C/h , (b) -30°C/h .

Nous constatons que les facteurs d'efficacité restent relativement proches de 1. Cela signifie que la diffusion du soluté n'est pas le mécanisme limitant pour la croissance cristalline au sein du réacteur de 2.5 L.

Enfin, comparons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus grâce au dispositif 'cellule de croissance' avec ceux figurant dans la littérature.

Sangwal et ses collaborateurs [29] ont réalisé des expériences similaires sur des cristaux d'AO isolés. Ils étudièrent la croissance à des températures de 30 et 40°C, sur un intervalle de sursaturation de 1 à 9%. Ils en conclurent que la vitesse de croissance des cristaux d'AO en fonction de la sursaturation, aux températures étudiées, suivait une loi BCF de type parabolique.

Nos résultats sont semblables à ceux énoncés par Sangwal, aussi bien en termes de mécanisme de croissance qu'en termes de coefficient cinétiques de croissance k_g ($2.5 \cdot 10^{-6}$ m/s). Cependant, la différence porte sur la dépendance linéaire de la vitesse de croissance en fonction de la sursaturation. Cette différence s'explique probablement par l'intervalle de sursaturation exploré, à savoir, des sursaturations plus élevées développées au cours de nos expériences qui justifient les tendances observées.

4.2.2.7 Conclusions partielles

L'investigation des différents aspects de la croissance cristalline, lors de cristallisations discontinues par refroidissement linéaire et sansensemencement, nous permet de relever les points suivants :

- La morphologie de croissance de l'AO est complexe car elle dépend d'un certain nombre de facteurs (la cinétique de nucléation, la température et la sursaturation). En vue de comprendre et analyser l'effet des impuretés sur la morphologie de croissance, nous adopterons comme morphologie de référence celle présentée au niveau de la figure 4-9 (b).
- Les distributions granulométriques finales varient en fonction des vitesses de refroidissement. L'existence d'une transition entre les cinétiques de nucléations (primaire et secondaire) et / ou de croissance à fortes et à faibles vitesses de refroidissement a également été mise en évidence.
- Le mécanisme de croissance est de type BCF avec une sursaturation suffisante pour que la cinétique soit linéaire par rapport à la sursaturation, la limitation diffusionnelle étant exclue pour le réacteur pilote de 2.5 L.
- L'investigation des cinétiques de croissance en cellule laisse également supposer, a priori, des cinétiques différentes en fonction des vitesses de refroidissement mais des limitations diffusionnelles réduisent alors les vitesses de croissance apparentes et compliquent l'estimation des 'vraies' cinétiques de croissance.

4.2.3 Conclusions générales sur la caractérisation cinétique expérimentale du système pur

Grâce aux deux techniques de suivi in-situ développées dans cette étude, la spectroscopie ATR et l'acquisition d'images, les cinétiques de cristallisation de l'AO ont pu être étudiées expérimentalement. Ce couplage a permis de formuler les hypothèses qui serviront ensuite à la modélisation mathématique des différents mécanismes mis en jeu :

- Au moins deux mécanismes de nucléation primaire et secondaire se produisent selon deux régimes différents dépendants des vitesses de refroidissement.
- La croissance est linéaire par rapport à la sursaturation.

Une fois le système pur caractérisé, il est important de s'atteler à l'investigation de l'effet du sulfate de nickel sur les cinétiques de nucléation, de croissance et sur la morphologie de croissance des cristaux d'AO dans des conditions expérimentales se rapprochant de la pratique industrielle. Ceci fait l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

4.3 Etude expérimentale de la cristallisation hétérotherme non ensemencée de l'oxalate d'ammonium monohydrate en présence de sulfate de nickel

L'objectif de cette partie est de mesurer l'effet d'une impureté (NiSO_4) sur le déroulement de la cristallisation de l'oxalate d'ammonium monohydrate réalisée dans des conditions opératoires de type industrielles (cristallisation par refroidissement en mode discontinu).

En effet, les études usuelles ainsi que les modèles publiés dérivent de données expérimentales obtenues le plus souvent sur des monocristaux, ce qui rend leur extrapolation à l'échelle de cristalliseurs industriels discutable. De ce fait, les modèles cinétiques décrivant l'action des impuretés, tels que les modèles de Kubota-Mullin [34] ou de Cabrera – Vermilyea [35], doivent être évalués dans le cadre de situations industrielles lorsque des propriétés de suspensions à la fois complexes et distribuées dans le temps et l'espace, sont concernées.

Grâce au déploiement de méthodes de mesures continues en ligne, l'effet des impuretés sur la solubilité, la largeur de zone métastable, la cinétique de croissance et la morphologie des cristaux a pu être abordé et les résultats comparés avec les observations rapportées dans la littérature [28].

4.3.1 Système modèle et impureté

Notre choix s'est porté sur le sulfate de Nickel du fait de l'existence d'un certain nombre de publications portant sur l'effet d'impuretés métalliques bi et trivalentes dont le Ni^{2+} (NiCl_2) sur la solubilité, la largeur de zone métastable et la cinétique de croissance de l'AO en solutions aqueuses dans le cadre d'expériences réalisées sur des monocristaux [7],[8].

A ce stade, l'ion Ni^{2+} est considéré comme impureté.

4.3.2 Dispositif expérimental, techniques de suivi en ligne et étalonnage IR

Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour la caractérisation cinétique du système pur.

Dans la configuration actuelle, il n'a pas été nécessaire de refaire l'étalonnage IR pour deux raisons. Tout d'abord, l'ion nickel n'absorbe pas dans l'IR, ce qui n'est pas le cas de l'ion sulfate. Cependant, la bande d'adsorption caractéristique du sulfate n'interfère pas avec celles de l'eau, de l'oxalate et de l'ammonium, car elle se situe autour de 1096 à 1111 cm^{-1} . D'autre part, cette bande est négligeable et difficilement exploitable du fait de son étalement. Elle ne devient réellement exploitable qu'à partir d'une concentration de $[\text{NiSO}_4]=0.04 \text{ mol/L}$.

La mesure de concentration de soluté par ATR-FTIR et le suivi de la phase dispersée par acquisition d'images ont été traités dans le chapitre 3 et ne seront pas rappelés ici.

4.3.3 Mesure de la solubilité

La présence d'impuretés dans un milieu de croissance engendre souvent des modifications de la solubilité du soluté d'intérêt. Ceci s'explique le plus souvent, de façon qualitative, par la modification de la nature et de la concentration des espèces présentes en solution, lesquelles modifient la force ionique et / ou l'énergie interfaciale. Ce phénomène contribue à son tour à la modification de la largeur de zone métastable et la vitesse de nucléation hétérogène.

Ces observations supposent également que des paramètres tels que la sursaturation devraient être correctement déterminés sur la base des nouvelles solubilités mesurées en présence d'impuretés.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à l'effet de différentes concentrations de sulfate de nickel sur la solubilité de solutions aqueuses d'AO.

4.3.3.1 Protocole opératoire

Pour ce travail, nous nous sommes basés sur les travaux antérieurs de Sangwal qui a exploré l'effet de différentes impuretés cationiques sur la solubilité et la largeur de zone métastable de solutions d'AO.

Dans ses travaux, l'auteur a exploré l'effet de différentes concentrations de chlorure de nickel [0, 0.08] mol/l sur des solutions saturées d'AO à 30°C.

Dans notre étude, compte tenu de l'étendue de l'intervalle de concentration en impureté étudié par Sangwal [8], nous avons exploré l'effet de trois concentrations : 0.04, 0.02 et 0.0006 mol/L de NiSO₄.

La procédure qui a été utilisée pour le système AO pur, a également été utilisée en présence d'impuretés.

Une combinaison entre les méthodes polythermes et isothermes a été employée : une suspension saturée par un excès d'AO solide (0.16 kg/kg de solution), contenant une quantité donnée de sulfate de nickel, initialement à 10°C est portée graduellement à 60°C à raison de 2°C/h de façon à dissoudre lentement l'AO et le NiSO₄. Cette même solution est ensuite graduellement refroidie jusqu'à 10°C avec une vitesse de 2°C/h.

Lors de ces opérations de dissolution et de cristallisation successives, la solution a été maintenue à températures constantes à 10, 20, 30, 40, 50 et 60°C, pendant près de 30 heures, pour s'assurer que l'équilibre thermodynamique est atteint et maintenu.

Les spectres ATR-FTIR sont collectés à chaque palier au bout des 30 heures de stabilisation, sur une durée de 2 heures, à raison d'un spectre toutes les 30 secondes. Ils sont également collectés lors du passage graduel d'un palier de température à un autre.

4.3.3.2 Résultats

La modèle de calibration précédemment établi a été utilisé pour la mesure de solubilité. A chaque température, la valeur de solubilité retenue correspond à une moyenne des mesures réalisées par dissolution et par cristallisation au niveau de chaque palier.

Le résultat des mesures effectuées pour les trois concentrations de sulfate de nickel explorées sont montrés sur la figure 4-23.

Il est à noter que l'écart moyen sur l'ensemble des mesures de solubilité à différentes températures obtenues par cristallisations successives et par dissolution successives, est inférieur à 0.5%, ce qui atteste que l'équilibre thermodynamique est bien atteint.

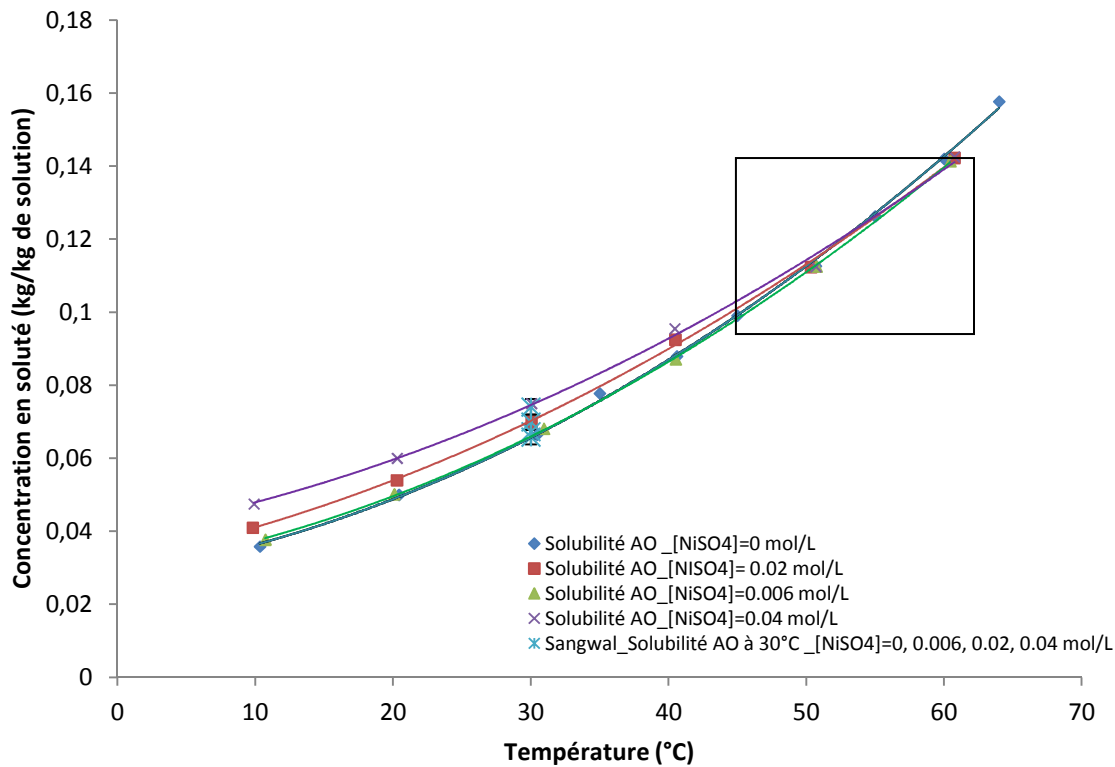


Figure 4- 23: Courbes de solubilités obtenues pour différentes températures et concentration en NiSO₄, et confrontation avec les données de la littérature [8].

Les courbes de solubilité obtenues ont été ajustées par une loi polynomiale du second ordre, telle que : $C^*(C_i, T) = aT^2 + bT + C$

Où, T est la température en °C, C_i est la concentration en impuretés et C*, la solubilité en kg/kg de solution.

Les paramètres correspondant figurent sur le Tableau 4-8 ci-dessous, où les paramètres sont déterminés avec un intervalle de confiance pour l'ajustement de 95%.

Tableau 4-8: Détermination des paramètres d'ajustement des courbes de solubilité de l'AO en présence de différentes concentrations de NiSO₄.

C _i (mol/L)	a	b	c	R ²
0	2,2010 ⁻⁵	5,8610 ⁻⁴	2,9210 ⁻²	9,9910 ⁻¹
0,0006	2,0510 ⁻⁵	6,0610 ⁻⁴	2,8210 ⁻²	9,9910 ⁻¹
0,02	2,2010 ⁻⁵	5,6310 ⁻⁴	3,1310 ⁻²	9,9910 ⁻¹
0,04	1,7910 ⁻⁵	6,9010 ⁻⁴	3,9710 ⁻²	9,9910 ⁻¹

Enfin, La sursaturation a été calculée par la suite à partir des concentrations de soluté et les solubilités mesurées par spectroscopie ATR en supposant que le rapport entre leurs coefficients d'activités respectifs est très proche de 1.

Intéressons nous maintenant de plus près aux résultats obtenus.

Sur la figure 4-23, les données de Sangwal [8] sont également rapportées (points rouges) pour la température 30°C, ce qui nous conforte dans la fiabilité de la mesure réalisée, du moins, à cette température.

La solubilité de l'AO est influencée par la concentration de NiSO₄. Elle est d'autant plus importante que la concentration en impureté est importante et que la température est faible. Cette observation est valable sur la plage de température allant de 40 à 10°C, pour les trois concentrations en impureté. Cependant, pour la concentration 0.006 mol/L de NiSO₄, la solubilité de l'AO est inchangée entre 40 et 30°C, elle augmente très légèrement, dans la limite des erreurs de mesures en dessous de 30°C, alors qu'elle diminue, toujours dans la limite des erreurs de mesures, au dessus de 40°C.

Remarquons également qu'à partir de 50°C, la solubilité de l'AO en présence de 0.02 & 0.04 mol/L d'impureté, adopte un comportement différent. En effet, la solubilité diminue par rapport à celle mesurée à 40°C pour ces deux concentrations d'impureté, mais demeure légèrement supérieure à celle du produit pur à cette même température. Au-delà de 50°C, on note une inversion de tendance avec une diminution de la solubilité, représentée par un encadré sur la figure 4-23.

Comme il s'agit d'une faible variation de solubilité, notre observation serait peut être liée à des artefacts de mesure. Dans le cas contraire, cette dernière observation vient modérer les résultats obtenus par Sangwal [8], puisque à 30°C, l'auteur exprime la solubilité de l'AO en présence d'impureté sous la forme :

$$C^*(C_i, 30^\circ\text{C}) = A C_i + C_0^* \quad \text{Equation 4- 2}$$

Où, C_i est la concentration en impureté, C_0^* est la solubilité de l'AO pur à 30°C et A un facteur de proportionnalité.

Cette tendance est retrouvée pour la plage de température [10, 40°C]. Elle n'est cependant plus valable au-delà.

Afin d'expliquer ces observations, nous avons exploré différentes voies. Tout d'abord, nous avons essayé de comprendre la nature des équilibres chimiques établis et la concentration des espèces chimiques présentes en solution. En effet, l'ion nickel peut former des complexes, en l'occurrence deux complexes solubles avec l'ion oxalate. Il est de ce fait, (la loi d'action de masse), en première approximation, plausible de noter une augmentation de la solubilité, du moins pour l'intervalle de température de 10 à 40°C. Néanmoins, Peut-on par ce biais expliquer et quantifier les solubilités mesurées d'une part, et qu'en est-il réellement de l'inversion de la tendance d'évolution de la solubilité notée à partir de 50°C ? S'agit-il vraiment d'un artefact de mesure ?

Nous avons également observé que l'étendue de l'augmentation de la solubilité en fonction de la concentration de l'impureté sur la plage de température [10, 40°C] est d'autant plus importante que la température est faible. Compte tenu du protocole opératoire appliqué pour la mesure de la solubilité, à savoir, des opérations de cristallisation et de dissolution successives, nous avons tenté d'explorer la piste de l'incorporation des impuretés et / ou leur adsorption afin de

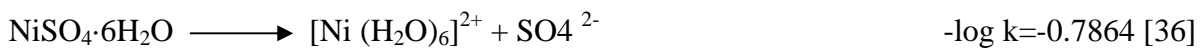
comprendre dans quelle mesure si l'un et /ou l'autre des deux phénomènes étaient à même d'expliquer 'quantitativement' les valeurs de solubilité mesurées expérimentalement.

Avec pour objectif la qualification et la quantification de la solubilité mesurée expérimentalement en présence d'impuretés, nous allons nous intéresser dans ce qui suit à la spéciation des solutions d'AO dopées au sulfate de nickel, à leurs propriétés thermodynamiques puis cinétiques.

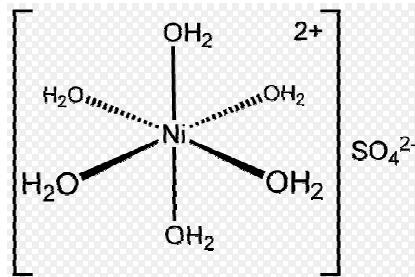
4.3.3.2.1 Spéciation de l'oxalate d'ammonium monohydrate / sulfate de nickel en solution

La dissociation de l'oxalate d'ammonium en solution se fait selon les équilibres chimiques présentés précédemment.

Le composé $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est très soluble dans l'eau, l'éthanol et l'ammoniaque. La dissociation du sulfate de nickel hexahydrate se fait suivant l'équilibre suivant :



Les ions nickel étant liés à six molécules d'eau par des liaisons de covalences datives (un hydro-complexe soluble) et le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est lié par le biais des hydrogènes des molécules d'eau à l'ion sulfate par des liaisons hydrogènes, de la façon suivante :



La mesure de pH sur des solutions à différentes températures et différentes concentrations en sulfate de nickel et d'oxalate d'ammonium indique que les différentes solutions ainsi obtenues sont légèrement acides avec un pH variant de 5.85 à 6.8, ce qui implique que les ions nickel ne peuvent former d'hydroxydes de nickel solubles.

De ce fait, les réactions prépondérantes en solution, en plus des réactions de dissociation des deux espèces, sont les deux suivantes [37], [38] :



À partir de ces réactions, la spéciation des espèces en solution a été réalisée à l'aide du logiciel Arxim[®].

Avant de présenter le résultat de la simulation, il est important de souligner les points suivants :

- Les constantes d'équilibres de dissociation de l'oxalate d'ammonium monohydrate ont été calculées pour différentes températures, car non disponibles dans la littérature. Ce calcul a

été réalisé à partir des solubilités expérimentales. Nous nous sommes assurés que la solubilité ainsi calculée à différentes températures était en accord avec la solubilité mesurée expérimentalement et documentée par ailleurs dans de nombreux travaux [12].

- Le modèle d'activité ionique utilisé est un Davies simple appliqué avec une base de type SUPCRT, fondée sur "un modèle d'association" qui permet de faire appel, contrairement au modèle Pitzer, à un grand nombre d'espèces associées (complexes ioniques et neutres) pour modéliser les interactions.
- Dans le modèle de Davies "standard", les espèces neutres ont un coefficient d'activité de 1.

Moyennant toutes ces approximations, la concentration des différentes espèces présentes en solution a été estimée. Le calcul est fait pour une solution d'oxalate d'ammonium monohydrate saturée (excès d'AO à 5 mol/L) à différentes températures (25, 40 et 50°C) et différentes concentrations en NiSO₄ (de 10⁻¹² à 0.095 mol/L) :

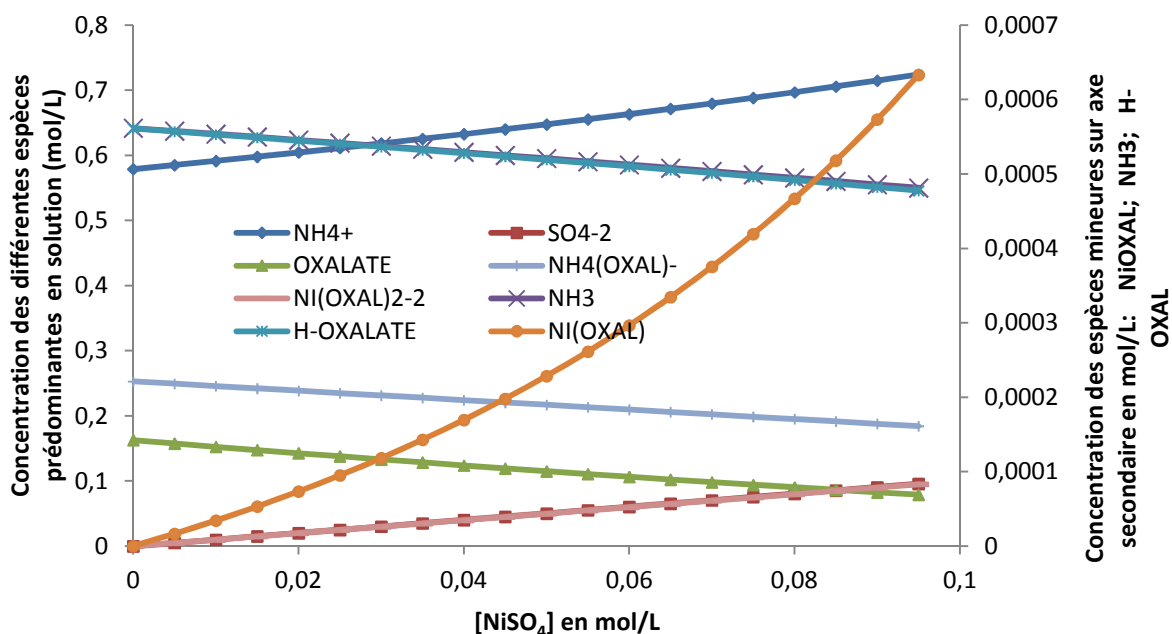


Figure 4- 24: Spéciation des différentes formes d'oxalate et d'ammonium en solution, en présence de différentes concentrations de sulfate de nickel à 25°C. Axe secondaire pour les espèces minoritaires : NH₃, [Ni C₂O₄], HC₂O₄⁻.

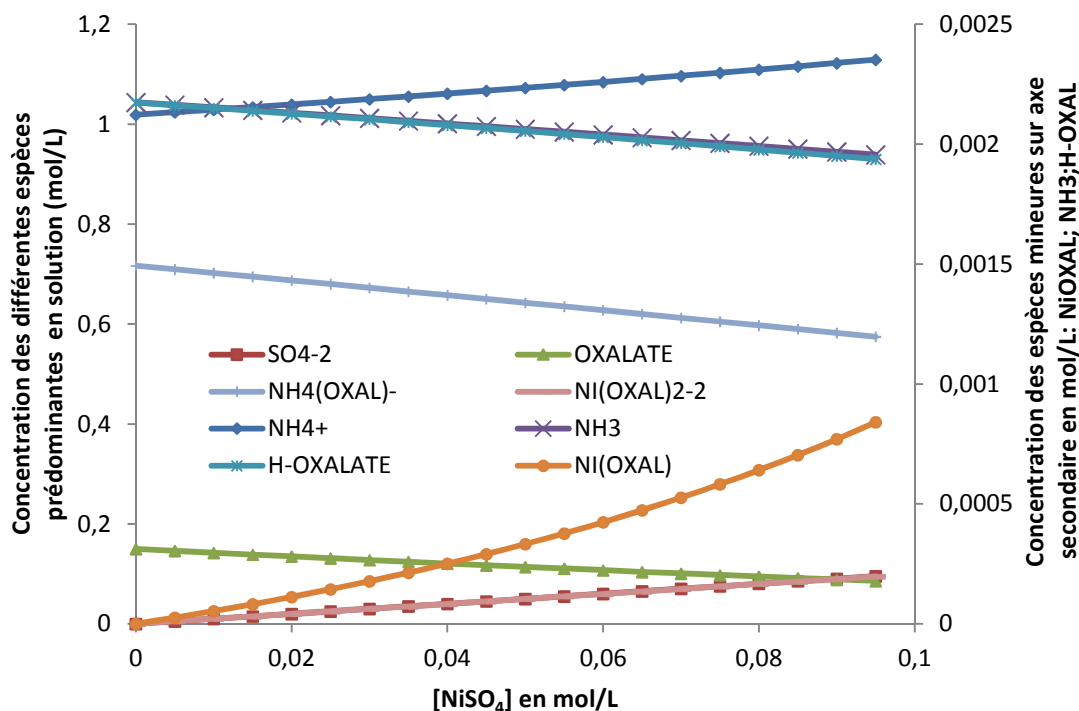


Figure 4- 25: Spéciation des différentes formes d'oxalate et d'ammonium en solution, en présence de différentes concentrations de sulfate de nickel à 50°C. Axe secondaire pour les espèces minoritaires : NH₃, [Ni C₂O₄], HC₂O₄⁻. Comme on peut le voir sur les figures 4-24 & 4-25, les concentrations en ions oxalate, H-oxalate et [NH₄-oxalate]⁻ diminuent alors que la concentration en ions ammoniums augmente lorsque la concentration du sulfate de nickel augmente.

En effet, le nickel est présent en solution sous la forme d'aqua-complexes [Ni (H₂O)₆]²⁺, qui sont impliqués dans des réactions acido-basiques avec l'eau, libérant des ions H₃O⁺.

De ce fait, le pH du milieu diminue. Pour 0.095 mol/L de NiSO₄, le pH est de 6.16 à 25°C et 5.84 à 50°C. La diminution du pH affecte donc la spéciation des oxalates, et de l'ammonium de la façon dépeinte sur les figures 4-24 et 4-25.

Par ailleurs, l'ion oxalate est consommé dans les complexes solubles qu'il forme avec le nickel et dont la concentration augmente d'une quantité quasi équivalente à la quantité de sulfate de nickel rajoutée (pente de la droite du complexe nickel-di-oxalate ≈1). La concentration en ion ammonium augmente dans les mêmes proportions.

Compte tenu du fait que la mesure ATR prend en compte à la fois les bandes spectrales correspondant aux ions ammoniums (ammonium et complexe ammonium-oxalate) et celles des ions oxalate (comprenant les différentes espèces d'oxalate), sans différencier les espèces qui les composent, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'azote total et du carbone total en solution.

D'après les données de solubilité mesurées expérimentalement, nous nous attendons à ce que la concentration en oxalate et en ammonium dite « totale » (i.e. sous toutes leurs formes) augmente lorsque la concentration en impureté augmente.

Cette logique est uniquement vérifiée à 25°C, comme nous le montre les diagrammes d'évolution des concentrations de l'azote total et du carbone total, exprimées en mol/L, pour la fourchette de concentration de sulfate de nickel utilisée pour la mesure de la solubilité [0, 0.04] mol/L:

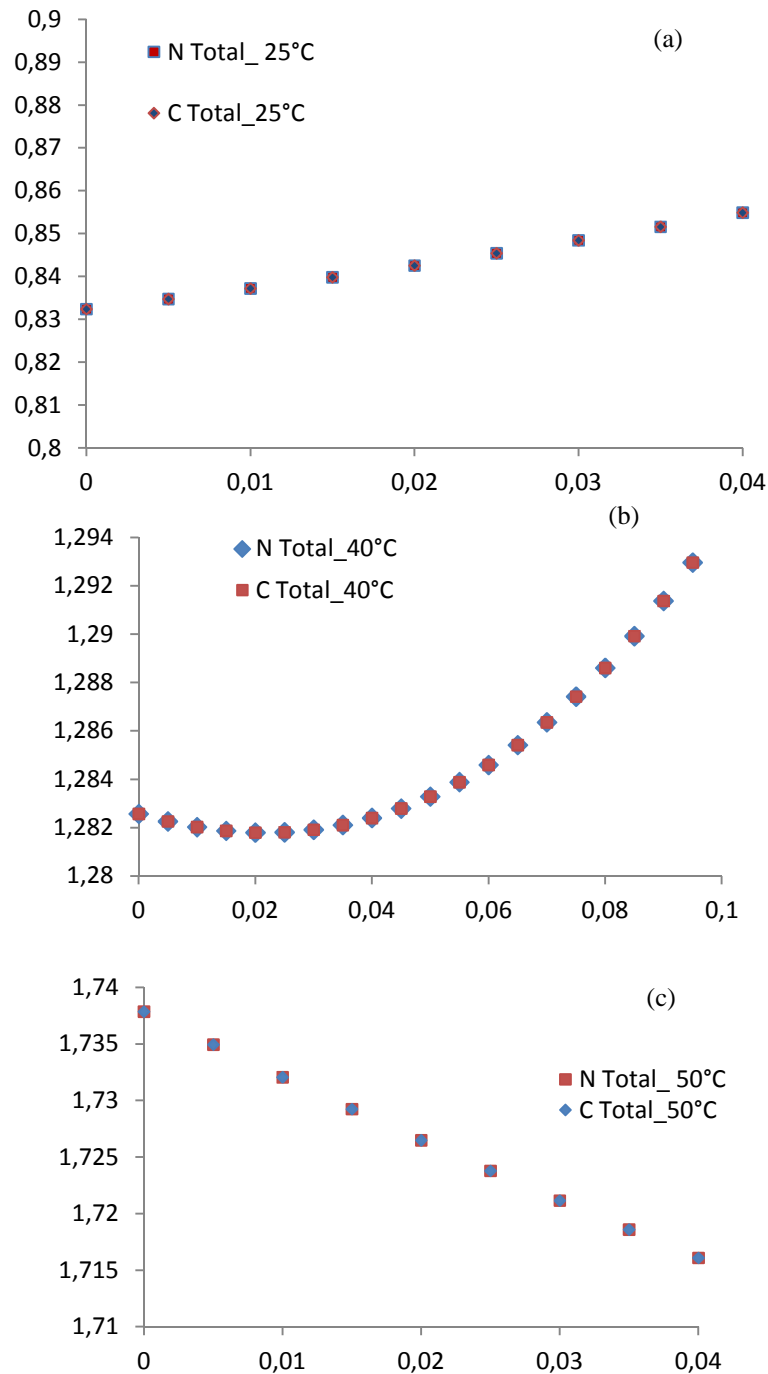


Figure 4- 26: Evolution de la concentration en azote total et carbone total (mol /kg de solution) pour différentes concentrations de NiSO₄ et différentes températures : (a) 25°C, (b) 40°C, (c) 50°C.

Ces graphes (Fig. 4-26 (a), (b) et (c)) montrent que la solubilité devrait augmenter à 25°C, qu'elle devrait diminuer à 40°C jusqu'à la concentration 0.02 mol/L en sulfate de nickel puis augmenter légèrement pour la concentration 0.04 mol/L de sulfate de nickel, et enfin, qu'elle devrait diminuer pour toutes les concentrations testées en sulfate de nickel à 50°C.

Afin d'avoir plus de visibilité, les données collectées à 25, 40 et 50°C sont présentées en termes d'écart absolu des solubilités calculées, sur la base de la concentration de l'azote total sous ses différentes formes (NH_4^+ , $[\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4]^-$ et NH_3), entre les solutions d'oxalate d'ammonium pures et celles dopées au sulfate de nickel.

Les valeurs correspondant aux concentrations 0.006, 0.02 et 0.04 mol/L de NiSO_4 pour les trois températures explorées figurent directement sur le graphique 4-27.

Dans le tableau 4-9, sont présentés les écarts de solubilités expérimentales entre les solutions d'AO pures et impures en présence 0.006, 0.02 et 0.04 mol/L de NiSO_4 , à 25, 40 et 50°C.

Le code couleur de la figure 4-27 est conservé dans le tableau 4-9 afin de faciliter la comparaison entre les écarts de 'solubilités réelles' (mesurées expérimentalement) et les écarts de 'solubilités simulées'.

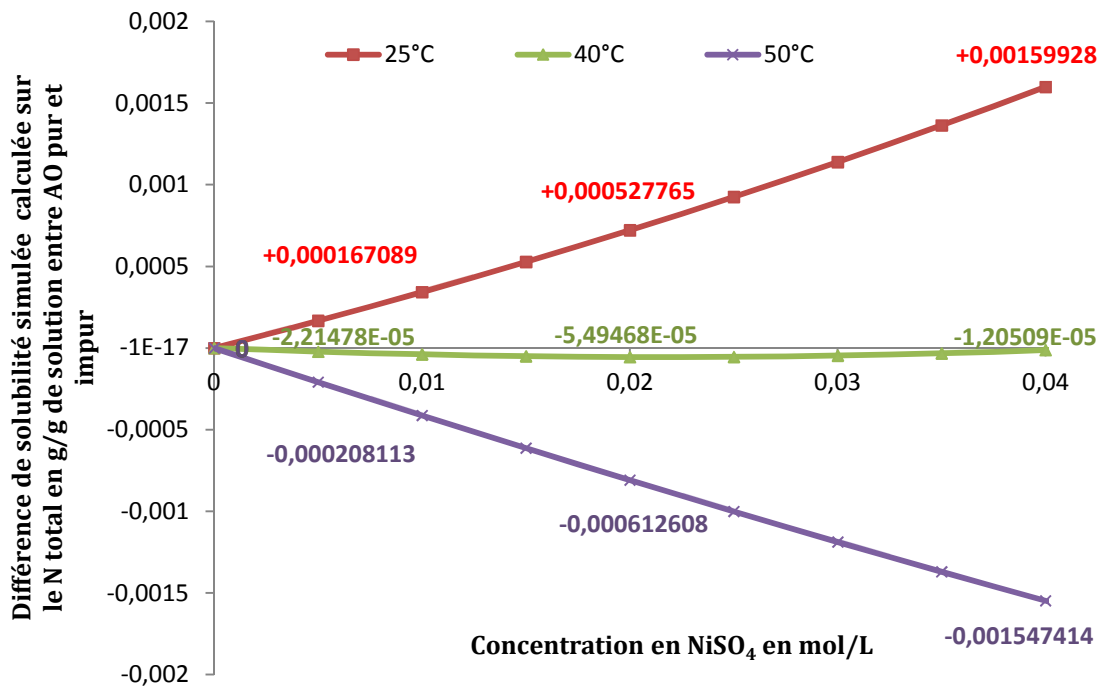


Figure 4- 27:Écarts de solubilités simulés converties en g/g de solution entre l'AO pur et en présence de concentrations croissantes de NiSO_4 à 25, 40 et 50°C.

Tableau 4- 9: Ecart de solubilités mesurés expérimentalement en g/g de solution entre l’AO pur et en présence de concentrations croissantes de NiSO₄ à 25, 40 et 50°C.

Température (°C)	Différence de solubilité mesurée entre la solution d’AO dopée et la solution pure en g/g de solution		
	[NiSO ₄] en mol/L		
	0,04	0,02	0,006
50	-0,000553	-0,000325	-0,001
40	0,0143	0,0105	-0,002
25	0,0128	0,0075	0,00012

A partir des différents calculs effectués, la solubilité mesurée en présence de 0.006 mol/L de sulfate de nickel et celle mesurée pour les deux autres concentrations à 50°C sont expliquées qualitativement par la chimie de la solution. Nous avons d’ailleurs attribué la diminution de la solubilité à partir de 40°C, à 0.006 mol/L de NiSO₄, à des erreurs de mesures car la variation de solubilité à cette concentration et aux températures supérieures à 40°C est du même ordre de grandeur que les erreurs de mesure par spectroscopie ATR.

La spéciation de la solution apporte un éclairage certain sur la tendance observée, à savoir, une diminution de la solubilité au delà de 50°C, l’étendue de cette diminution diffère cependant de celle observée sur notre système expérimentalement.

Nous pouvons donc conclure que la prise en compte la nature des équilibres chimiques impliqués dans la spéciation de la solution ne parvient pas à expliquer aussi bien d’un point de vue qualitatif que quantitatif toutes les solubilités mesurées expérimentalement en présence de quantités variables de sulfate de nickel.

Enfin, nous devons souligner un point important concernant l’une des hypothèses implicitement postulée, concernant la constante de solubilité de l’oxalate d’ammonium monohydrate. En effet, nous avons supposé que cette constante ne dépend que de la température. Or, la solubilité d’un composé peut être décrite par une loi de type Arrhenius, avec dans le terme exponentiel, une énergie, que nous avons supposée inchangée, malgré la modification de thermochimie de la solution du fait de l’ajout de sulfate de nickel.

C’est pourquoi, dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés à l’aspect thermodynamique de la solution pure et impure.

4.3.3.2.2 Propriétés thermodynamiques de la solution

L’une des relations les plus employées pour décrire la solubilité d’un soluté, malgré l’absence de fondement physique, est une fonction polynomiale du second degré qui dépend de la température et pour laquelle le choix de l’unité dans laquelle la solubilité est exprimée reste arbitraire.

Afin d’apporter plus de fondements physiques, une relation semi-empirique basée sur des considérations thermodynamiques, a été proposée par certains auteurs [39], où la solubilité C* d’un soluté dans un solvant en fonction de la température s’exprime de la façon suivante :

$$\ln C^* = \frac{\Delta H_m}{RT_m} \left(1 - \frac{T_m}{T} \right) \quad \text{Equation 4- 3}$$

C^* est la solubilité en fraction molaire, ΔH_m est l'enthalpie de fusion et T_m la température de fusion en Kelvin.

Cette relation est valable pour les solutions dites idéales. Dans le cas des solutions réelles, le terme enthalpie de fusion est remplacé par l'enthalpie de dissolution ou de solution ΔH_s .

Dans ce cas, la nature des interactions entre les molécules de soluté et de solvant est prise en compte.

L'enthalpie libre de solution est elle-même fonction de l'enthalpie de fusion et de l'enthalpie de mélange comme suit :

$$\Delta H_s = \Delta H_m + \Delta H_{mix} \quad \text{Equation 4- 4}$$

Où, ΔH_{mix} est l'enthalpie de mélange.

D'après les équations 4-2 & 4-3, on peut écrire que :

$$\ln C^* = \frac{\Delta H_s}{vRT_m} \left(1 - \frac{T_m}{T} \right) \quad \text{Equation 4- 5}$$

Cette équation (4-5) a été modifiée par rapport à l'équation (4-3), par l'incorporation du terme v . Ce terme tient compte de la dissociation incomplète de l'oxalate d'ammonium monohydrate en ions oxalates et ammoniums et aussi de la non constance du produit de solubilité [12]. Pour des solutions concentrées en AO, ce terme est compris entre 1 et 2. De ce fait, pour nos calculs, sa valeur sera supposée égale à 1.5.

Les logarithmes de la solubilité de l'AO pur et en présence de trois concentrations différentes de sulfate de nickel, en fonction de l'inverse de la température, sont rapportés sur la figure suivante:

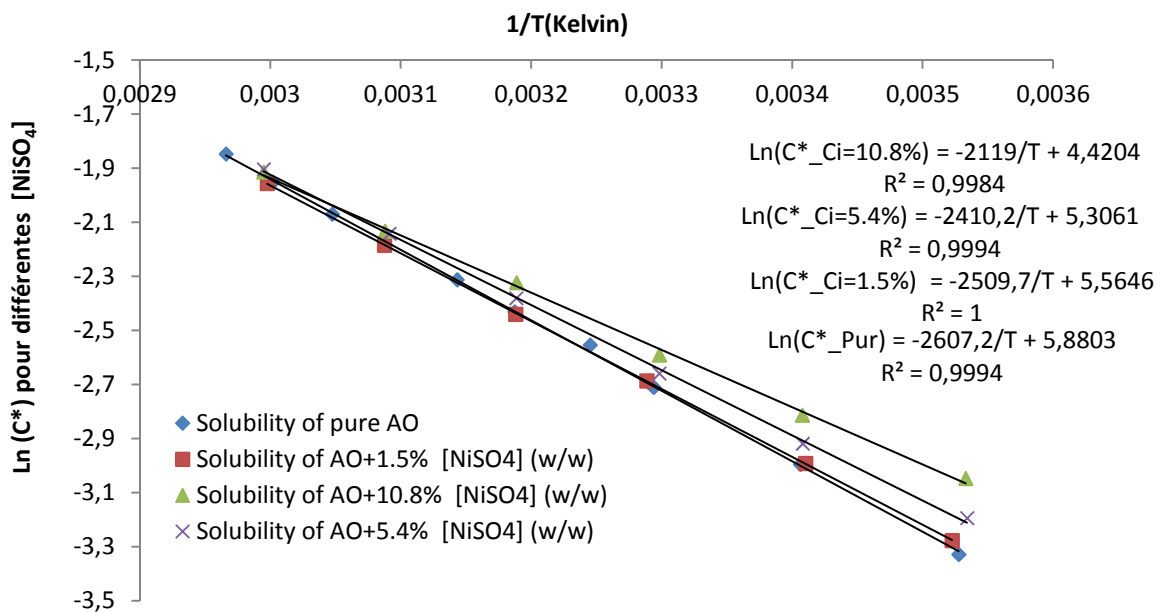


Figure 4- 28: logarithme de la solubilité (fraction molaire) en fonction de $1/T$ pour des solutions d'AO pur et en présence de concentrations croissantes de $NiSO_4$.

Les valeurs de l'enthalpie de solution estimées à partir de l'ajustement linéaire des données expérimentales, sont présentées ci-dessous.

Tableau 4-10: Valeurs des ΔH_s (kJ/mol) estimées par ajustement linéaire des données expérimentales collectées sur des suspensions d'AO pur et en présence de NiSO_4 .

ΔH_s (kJ/mol)	C_i (mol/m ³)	R^2
32,52	0	0,99
31,31	6 10^{-6}	1
30,06	2 10^{-5}	0,99
26,43	4 10^{-5}	0,99

La valeur de l'enthalpie de solution ainsi calculée pour le produit pur est en très bonne adéquation avec celle figurant dans la littérature : 33.0 kJ/mol (35 ± 4.9 kJ/mol) [12].

Nous remarquons que lorsque la concentration en impuretés augmente, la valeur de l'enthalpie de solution apparente diminue. Cette diminution peut être due soit à la diminution de l'enthalpie de fusion et / ou à une modification de l'enthalpie de mélange (qui peut être positive ou négative) en présence d'impuretés.

Afin de mieux comprendre, des analyses DSC sur les cristaux issus des suspensions d'AO ayant servies aux mesures de solubilité, ont été effectuées.

Compte tenu de la décomposition progressive de l'oxalate d'ammonium monohydrate qui se produit de façon concomitante au processus de fusion, la détermination exacte de l'enthalpie de fusion est impossible [40]. Cependant, la valeur obtenue à titre indicatif, indique que l'énergie libérée lors du deuxième pic endothermique du diagramme DSC et qui comprend l'enthalpie de fusion, est presque inchangée en présence de 0.006 mol/L de NiSO_4 , augmente de 13 kJ/mol en présence de 0.02 mol/L et de 11 kJ/mol en présence de 0.04 mol/L de NiSO_4 . La température de fusion diminue en présence d'impureté. Cependant, cette diminution est également limitée puisqu'elle est nulle pour $[\text{NiSO}_4]=0.006$ mol/L, de 0.46°C pour $[\text{NiSO}_4]=0.02$ mol/L et de 1.4°C pour $[\text{NiSO}_4]=0.04$ mol/L.

Les valeurs ainsi estimées des enthalpies et températures de fusion, n'ont pas permis par le biais du calcul d'expliquer la tendance évolutive de l'enthalpie apparente de solution en présence d'impuretés et donc celles des solubilités en présence d'impuretés.

L'explication réside donc dans les valeurs des enthalpies de mélange. En effet, il est généralement admis que plus la variation de l'enthalpie de mélange est importante pour un système donné en raison de la présence d'impuretés, plus la solubilité du soluté augmente [28].

Par ailleurs, la définition de l'enthalpie de mélange comporte la somme de deux termes énergétiques de signes opposés. Le premier est l'énergie nécessaire à la rupture des ions hydrogène du solvant (eau) pour dissoudre les ions et qui est positive. La seconde est l'énergie d'hydratation ou de solvation des ions qui est négative.

Nous pouvons donc supposer à ce stade que la diminution de la valeur de l'enthalpie de solution apparente en présence d'impuretés est probablement due à l'augmentation de la composante 'énergie d'hydratation ou de solvation des ions'.

Ne disposant pas des données nécessaires pour effectuer les calculs en sens inverse et remonter ainsi à la solubilité, nous pouvons simplement conclure que la thermodynamique de la solution explique bien les tendances de solubilité observées en présence d'impuretés sans pour autant nous permettre de les prédire.

Ces éléments confirment que dans le cas de solutions non idéales, la prédiction de la solubilité est une tâche difficile. Elle l'est d'autant plus si le système concerné contient des impuretés. C'est pourquoi la solubilité est toujours déterminée de façon expérimentale.

4.3.3.2.3 Adsorption des impuretés

Comme on vient de le voir, la solubilité augmente en présence d'impuretés. Cet effet est d'autant plus important que la température diminue, ce qui est en bonne corrélation avec la théorie de l'adsorption.

Certains auteurs se sont attelés à fournir une explication sur le type de mécanisme mis en jeu dans les modifications de solubilité de certains composés en présence d'impuretés sur la base de considérations cinétiques. Kubota [41], [42], a étudié l'effet d'ions chromes présents en solution en tant qu'impureté sur la solubilité du sulfate d'ammonium. L'auteur explique la diminution de solubilité du sulfate d'ammonium par l'inhibition de la cinétique de dissolution.

La procédure utilisée pour la mesure de solubilité en présence d'impuretés, est une succession d'opérations de cristallisation successives, où des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline prennent place. Sur cette base, nous pouvons également considérer en première approximation que la solubilité mesurée en présence d'impuretés correspond à la concentration d'équilibre observée en fin de croissance. Il s'agit bien d'une concentration à l'équilibre puisque par dissolution lente, nous retrouvons exactement les mêmes valeurs.

Si nous considérons maintenant le rapport entre cette concentration et la solubilité du produit pur à cette température, nous pouvons qualifier ce rapport de « sursaturation résiduelle ».

Cette approximation est d'autant plus justifiée qu'au cours des opérations de cristallisation par refroidissement en présence d'impuretés, dont un exemple est présenté ci-dessous, nous avons remarqué les points suivants :

- En fin de cristallisation, pour une concentration d'impureté donnée, lorsque le système est maintenu à température constante (20°C), la concentration finale enregistrée en début de cette phase isotherme est supérieure à la solubilité du produit pour cette même concentration d'impureté.
- Cependant, si le système est maintenu à cette température pendant une durée importante (d'autant plus importante que la concentration en impuretés est importante), la concentration finale enregistrée à 20°C correspond à la solubilité de l'AO en présence d'impuretés.

En d'autres termes, le système finit par atteindre son équilibre thermodynamique et le facteur limitant est cinétique, comme nous pouvons le voir sur la figure 4-29 suivante, où deux opérations de cristallisation par refroidissement à $-20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ et $-10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ réalisées en présence d'une concentration en NiSO_4 de 0.02 mol/L (soit $5.4\% \text{ m/m}$ de produit pur) sont représentées.

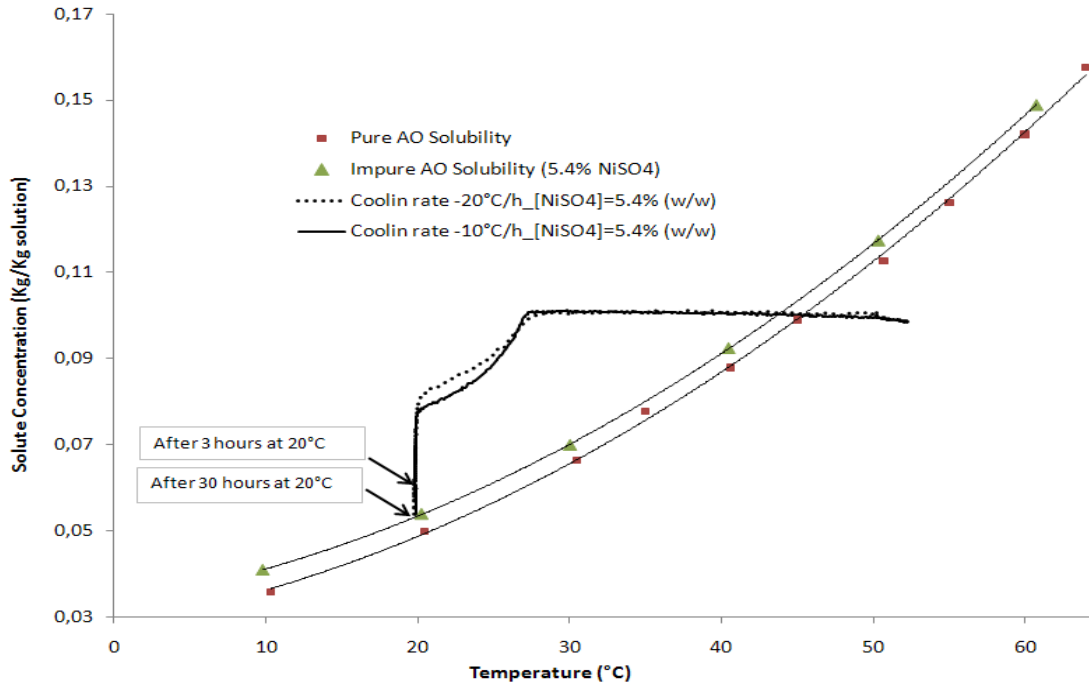


Figure 4-29: Profils de concentration en soluté lors d'opération de cristallisation par refroidissement à $-20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ et $-10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ en présence de 0.02 mol/L de NiSO_4 .

Sont également présentées sur la même figure, les courbes de solubilité de l'AO pur et en présence de la même concentration de NiSO_4 .

Nous pouvons constater que pour les deux opérations, au bout de 3 heures de stabilisation à 20°C , le système est encore éloigné de l'état d'équilibre thermodynamique. Dans cette configuration, la notion de sursaturation résiduelle a un sens. Cependant, après un temps d'attente suffisamment long (de l'ordre de plusieurs heures), la concentration finale n'est autre que la solubilité du produit en présence d'impureté, et la notion de sursaturation résiduelle devient alors contestable.

Il ne nous a pas été possible de le déterminer avec précision ou du moins de suivre la cinétique de retour à l'équilibre pour cette concentration d'impureté.

Cette démarche a été déclenchée par des essais préliminaires où sur d'autres opérations de cristallisation (-30°C et $[\text{NiSO}_4]=0.02 \text{ mol/L}$) effectuées exactement dans les mêmes conditions, la concentration finale à 20°C n'était pas reproductible et dépendait de la durée de la phase isotherme finale. Comme, pour des raisons techniques, la mesure ATR ne peut se faire que sur une durée de 8 heures en continu, nous avons arrêté les mesures et laissé le système sous agitation à 20°C et nous avons repris les mesures le lendemain, au bout de 30 heures de stabilisation à 20°C .

Ces observations remettent en cause, du moins pour le système étudié, la notion de sursaturation résiduelle en fin de procédé, connue des industriels (diminution du rendement), et que Kubota attribue à la présence d'impuretés. En ce qui nous concerne, cette notion de sursaturation résiduelle n'est pas une limite thermodynamique mais une limite cinétique pour le système. On ne peut de ce fait employer ce terme que si la mesure de sursaturation se base sur la solubilité du produit pur, ce qui, d'ailleurs, est le cas dans tous les travaux antérieurs réalisés lorsqu'il s'agit d'étudier l'effet des impuretés sur les cinétiques de croissance des cristaux.

Par définition [34], la sursaturation résiduelle est la sursaturation critique en dessous de laquelle les cristaux ne croissent plus ($G = 0$).

Sur la base des éléments mentionnés en amont, nous considérerons que la sursaturation résiduelle est le ratio entre la solubilité du produit en présence d'une certaine quantité d'impureté et celle du produit pur à une température donnée.

D'après Kubota [34], la vitesse de croissance des cristaux G en présence d'impuretés est exprimée de la façon suivante :

$$\frac{G}{G_0} = 1 - \left(\frac{\gamma a}{kT\sigma L} \right) \left(\frac{Kc_i}{1 + Kc_i} \right) \quad \text{Equation 4- 6}$$

Cette équation présentée précédemment (Chapitre 2) décrit la vitesse relative de croissance en fonction de la sursaturation en présence d'une certaine concentration en impureté c_i et à une température donnée. Cette dernière équation est valable lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, ce qui est clairement établi ici.

La croissance est supprimée ($G=0$) lorsque la sursaturation est inférieure ou égale à la sursaturation critique σ_c définie par la relation suivante :

$$\sigma_c = \left(\frac{\gamma a}{kTL} \right) \left(\frac{Kc_i}{1 + Kc_i} \right) \quad \text{Equation 4- 7}$$

D'après Mersmann [43] et en supposant que la tension de surface est linéairement dépendante de la température, on peut écrire:

$$\gamma = b T \quad \text{Equation 4- 8}$$

De plus, la constante d'adsorption de Langmuir peut être définie de la façon suivante :

$$\ln K = \frac{-E_{ads}}{RT} \quad \text{Equation 4- 9}$$

Où, b est une constante, T la température, E_{ads} l'énergie d'adsorption de l'impureté et R la constante des gaz parfaits.

En combinant les trois équations précédentes et en supposant que le produit $Kc_i \ll 1$, on peut mettre en évidence une relation linéaire entre le logarithme de l'inverse de la sursaturation critique et l'inverse de la température, telle que :

$$\ln \frac{1}{\sigma_c} = \frac{-E_{ads}}{RT} + \ln \frac{kL}{abc_i} \quad \text{Equation 4- 10}$$

Dans le but de vérifier la pertinence de cette dernière relation, elle a été appliquée aux données de solubilité de l'AO en présence de 0.02 mol/L de NiSO₄ sur la plage de température [10, 49°C]. La droite décrivant l'équation (4-9) est présentée sur le graphique suivant (Fig. 4-30).

Comme le prédit l'équation (4-10), le logarithme de l'inverse de la sursaturation résiduelle en fonction de l'inverse de la température décrit une droite. De plus, l'identification paramétrique par régression linéaire permet d'estimer une énergie d'adsorption caractérisant l'impureté et dont la valeur est 25.5 ± 3.1 kJ/mol, pour les trois concentrations en impureté concernées et pour les valeurs de solubilité supérieures à celle du produit pur.

Cette valeur, bien qu'elle soit inférieure à celle estimée par Sangwal pour NiCl₂ (29.5 à 38 kJ/mol [44]), est en très bonne corrélation avec celle déterminée par simulation moléculaire et dont la valeur moyenne est de 24.2 kJ/mol.

Pour des raisons de simplicité, les détails concernant les apports de la modélisation moléculaire seront présentés ailleurs dans ce chapitre, dans la partie consacrée au mécanisme d'action des impuretés sur la morphologie de croissance des cristaux.

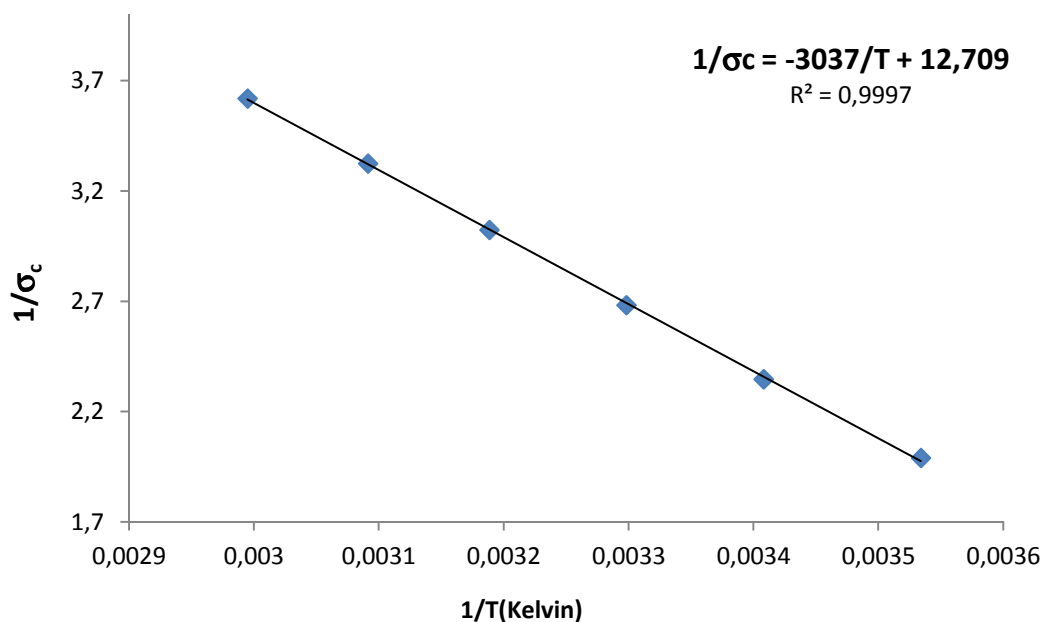


Figure 4- 30: logarithme de l'inverse de la sursaturation résiduelle en fonction du logarithme de l'inverse de la température appliquée aux données de solubilité de l'AO en présence de 0.02 mol/L de NiSO₄.

Sur la base des éléments présentés ci-dessus nous pouvons souligner les points suivants :

- La théorie de l'adsorption est à même d'expliquer, moyennant certaines approximations, l'évolution de la solubilité de l'AO en présence de NiSO₄.
- La notion de sursaturation résiduelle est une notion ambiguë, suivant la manière dont elle est calculée. En effet, si cette dernière est calculée sur la base du nouvel équilibre thermodynamique établi en présence d'impureté, i.e. sur la base de la solubilité du produit impur, elle est alors nulle, du moins, pour le système étudié.

- Enfin, à partir des données de solubilité, nous avons pu estimer la valeur de l'énergie d'adsorption du sulfate de nickel sur la surface des cristaux d'AO.

4.3.3.2.4 Conclusions partielles

Les impuretés agissent sur la solubilité d'un système donné. Nous avons vu par le biais des différentes voies explorées, que l'effet des impuretés sur la solubilité est complexe et qu'elle provient de différents phénomènes ou du moins, que des points de vue théoriques différents peuvent expliquer cet effet.

La spéciation des espèces en solution a permis de comprendre le comportement adopté par le système soumis à une concentration de 0.006 mol/L de sulfate de nickel, et celui soumis à 0.02 mol/L et 0.04 mol/L pour les températures supérieures à 50°C, auxquelles, nous avons associées, en première analyse, des erreurs de mesures. Elle n'a cependant pas été en mesure d'expliquer pour ces deux dernières concentrations, l'évolution de la solubilité entre 40 et 50°C.

L'exploration de la piste thermodynamique, nous a permis de comprendre les tendances observées sans pour autant pouvoir les quantifier. Elle a surtout permis de constater que l'impureté affectait très peu ou pas l'enthalpie de fusion et qu'elle modifiait très légèrement la température de fusion. Ces observations suggèrent, sans l'exclure totalement, que les impuretés ne sont pas incorporées au solide.

Enfin, l'exploration de la piste cinétique supposant que la croissance est bloquée à un certain niveau de 'sursaturation' par l'adsorption d'impuretés, a permis d'estimer une énergie d'adsorption d'une part et de discuter de la notion de sursaturation résiduelle d'autre part.

A partir des données de solubilité dont nous disposons, nous avons essayé d'estimer par extrapolation non linéaire, la valeur de la solubilité aux concentrations de NiSO₄ inférieures à 1.5 % (m/m), respectivement 1, 0.5 et 0.25% (m/m) dont nous avons par la suite exploré l'effet sur la cristallisation de l'AO en mode discontinue et par refroidissement linéaire à différentes vitesses. Le résultat de cette estimation est présenté sur la figure 4-30 ci-dessous.

Compte tenu de résultats présentés sur la figure 4-31, nous considérerons par la suite que pour des concentrations d'impuretés inférieures à 0.006 mol/L soit 1.5% (m/m d'AO pur), la solubilité de l'oxalate d'ammonium monohydrate n'est pas affectée. Cette dernière approximation s'est avérée justifiée par la suite.

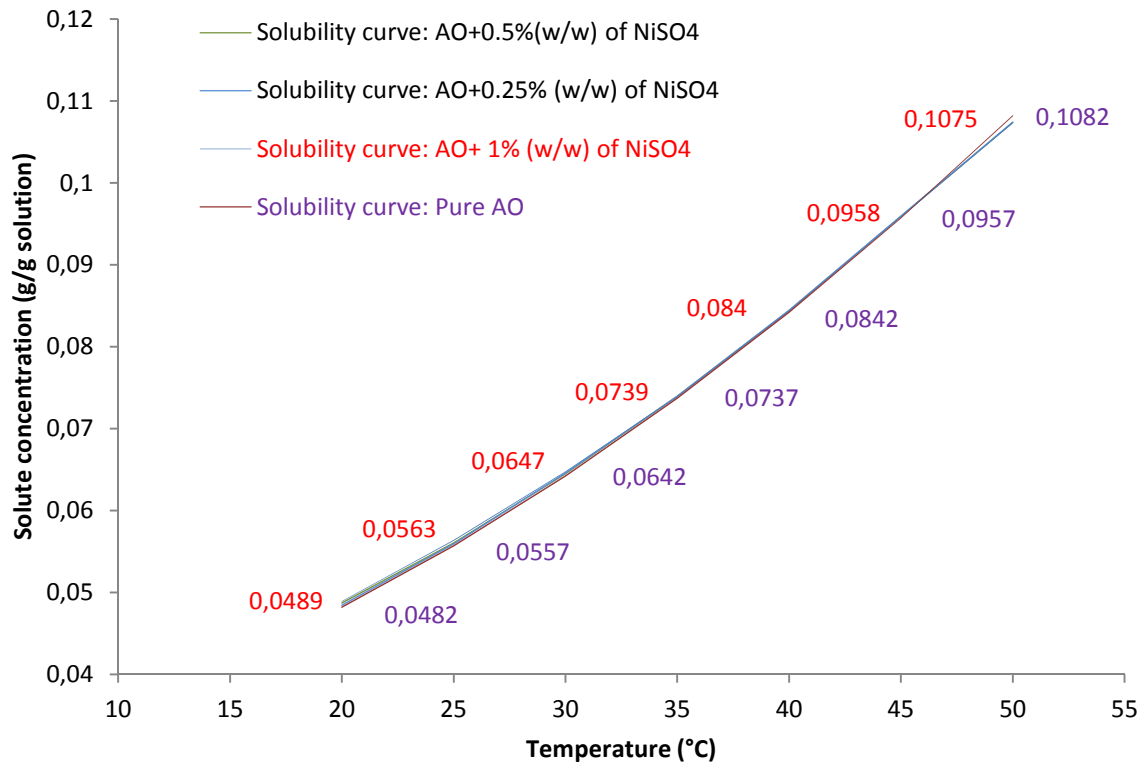


Figure 4- 31: Estimation de la solubilité du système (AO + NiSO₄) pour des concentrations de 0 % (AO pur et valeurs de solubilité visibles : violet) 0.25%, 0.5% et 1% (m/masse d'AO pur). Pour cette dernière concentration, les valeurs de solubilité sont visibles (rouge).

4.3.4 Expériences de cristallisation par refroidissement de l'oxalate d'ammonium monohydrate en présence de quantités variables de sulfate de nickel

Pour être en mesure de simuler les opérations industrielles, nous nous sommes intéressés à la cristallisation discontinue par refroidissement linéaire du système AO en présence de différentes concentrations de NiSO₄ et différentes vitesses de refroidissement.

Nous avons exploré, comme pour le système pur, les profils de concentration et de sursaturation, la largeur de zone métastable et dans une certaine mesure, les cinétiques de nucléation et de croissance, la morphologie de croissance et les distributions granulométriques.

Les résultats expérimentaux seront par la suite comparés aux résultats de la modélisation figurant dans le chapitre 5.

4.3.4.1 Protocole expérimental

Le mode opératoire appliqué est exactement le même que pour le produit pur. Des solutions sous-saturées d'AO à 0.1 kg/kg ont été préparées. Dans ces solutions, différentes quantités de sulfate

de nickel ont également été dissoutes : 0.25%, 0.5%, 1% et 5.4% (masse de sulfate de nickel/masse de produit pur) soit $8 \cdot 10^{-4}$, $19 \cdot 10^{-4}$, $38 \cdot 10^{-4}$ et 0.02 mol/L respectivement. Pour ces différentes concentrations à 50°C, nous nous sommes assurés de la dissolution complète de l'impureté par dosage ICP (Induction Coupled Plasma) pour le nickel et IC pour le sulfate.

Des cristallisations discontinues par refroidissement à raison de -5°C/h, -10°C/h, -20°C/h et -30°C/h ont été réalisées. Pour vérifier la répétabilité des expériences, deux expériences au minimum, par rampe de refroidissement et par concentration de NiSO₄ ont été effectuées.

Les rampes de refroidissement démarrent à 50°C et sont stoppées à 20°C. A cette température, le système est maintenu en mode isotherme durant 3 heures.

Les échantillons des différentes suspensions ont été prélevés, filtrés, lavés puis séchés pour être examinés sous microscope optique, électronique, par spectroscopies IR, Raman, XPS, DRX sur monocristal et poudre et par DSC.

4.3.4.2 Effet de la vitesse de refroidissement et de la concentration en impureté sur la cristallisation

4.3.4.2.1 Profils de concentration et de sursaturation

Lorsque le sulfate de nickel est initialement dissous dans la solution mère d'AO, les profils de concentration et de sursaturation enregistrés au cours de cristallisation par refroidissement sont très différents de ceux du produit pur, comme on peut le constater sur les figures 4- 32 & 4-33 ci-dessous :

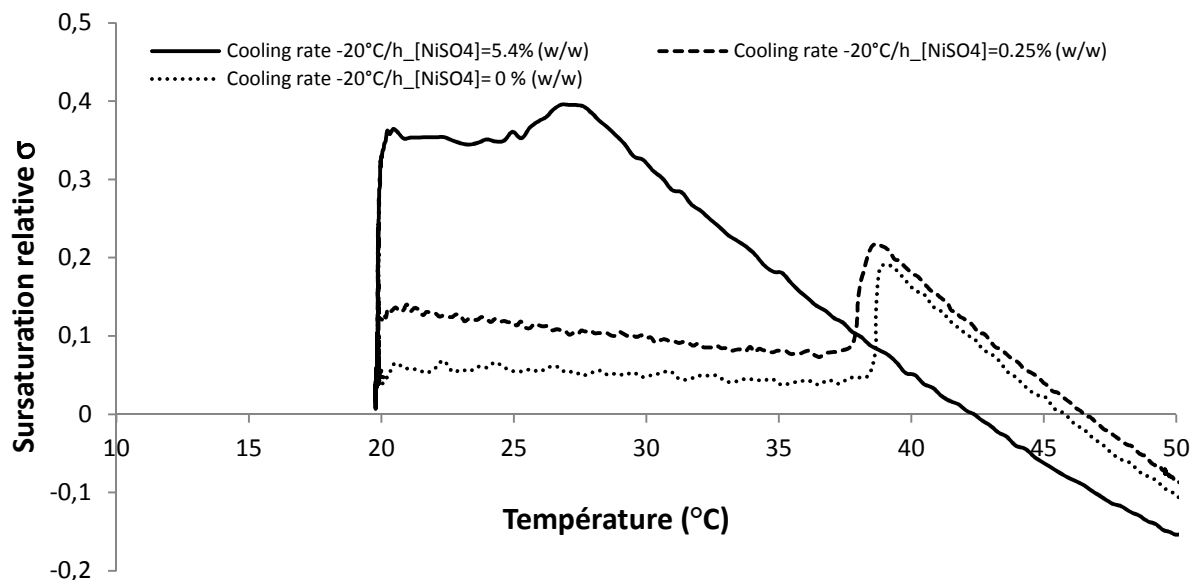


Figure 4- 32: Profils de sursaturation relative (σ) enregistrés lors d'opérations de cristallisation par refroidissement à -20°C/h pour des solutions d'AO pur et en présence de 0.25 % et 1% (m/m) de NiSO₄.

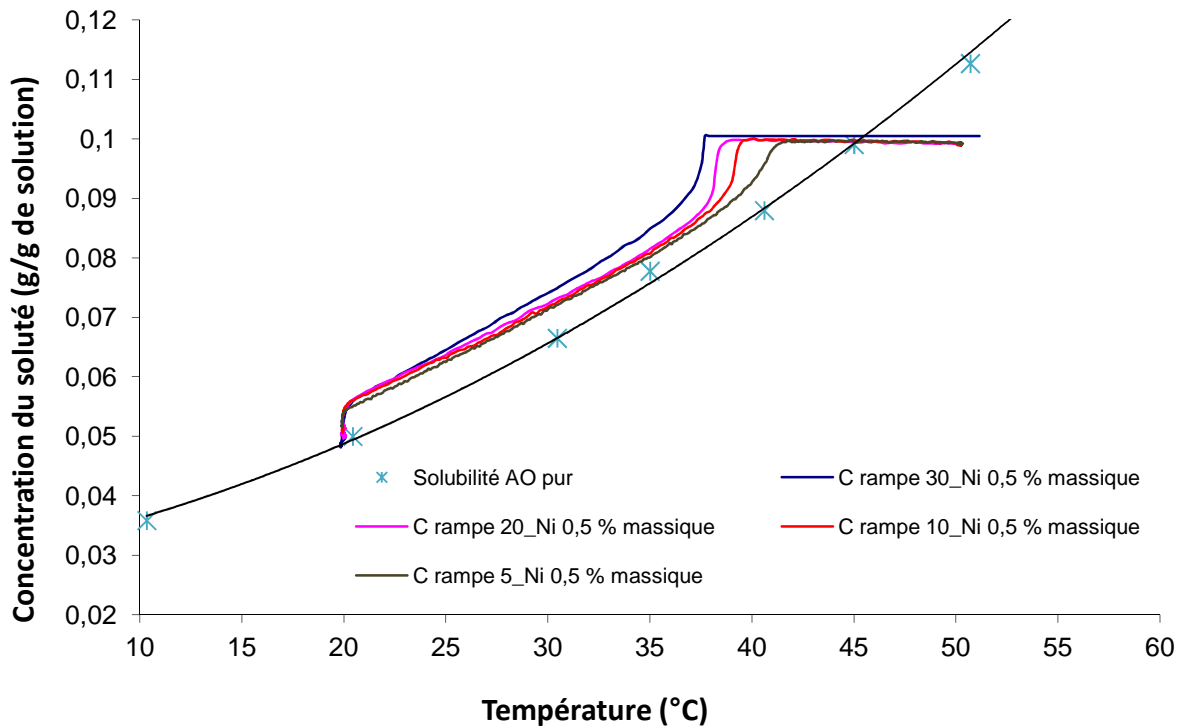


Figure 4- 33: Profils de concentration du soluté AO enregistrés lors d'opérations de cristallisation par refroidissement à -30, -20, -10 et -5°C/h pour $[\text{NiSO}_4] = 0.5\%$ (m/masse d'AO)

D'après la figure 4-32, nous pouvons constater que la nucléation est retardée en présence d'impuretés. Elle l'est d'autant plus que la concentration en impureté est importante pour une rampe de refroidissement donnée. Plus la concentration en impureté est importante, plus la sursaturation limite ou maximale (σ_{\max}) à laquelle la cristallisation se déclenche est importante.

Nous pouvons également constater, que lorsque la sursaturation est calculée sur la base de la solubilité du produit en présence d'impureté, le système finit par rejoindre l'équilibre de solubilité (sursaturation finale presque nulle).

Enfin, si l'on s'intéresse à l'allure du profil de sursaturation. Nous pouvons remarquer qu'après franchissement de la zone métastable par le système impur, la sursaturation est consommée dans un premier temps, puis elle augmente à nouveau jusqu'à atteindre une certaine valeur à partir de laquelle, la consommation de soluté disponible reprend.

La sursaturation est générée par le refroidissement. Comme cette dernière s'accroît au cours du processus de cristallisation, cela signifie qu'un ou plusieurs processus impliqués dans la cristallisation sont inhibés (nucléation et / ou croissance des cristaux) et que cette inhibition est peut être levée partiellement ou totalement, une fois que le système atteint une sursaturation suffisante.

A ce stade, il est difficile de mettre en évidence les phénomènes pouvant décrire ce type de profils de sursaturation, sachant qu'on ne trouve pas de résultats expérimentaux similaires dans la littérature dédiée aux impuretés.

D'après la figure 4-33, pour une concentration en impureté donnée, la largeur de zone métastable est d'autant plus importante que l'est la vitesse de refroidissement. Cette figure montre également qu'à cette concentration, bien que le sulfate de nickel n'affecte pas la solubilité de l'OA, il a tout de même un effet sur le déroulement de la cristallisation, aussi bien en termes de cinétique de nucléation que de croissance. En effet, si l'on compare le profil de concentration en présence et en absence d'impureté (Figure 4-17 à titre d'exemple), nous remarquons que le système ne rejoint la courbe de solubilité qu'en fin de procédé, pendant la phase isotherme à 20°C, contrairement au système pur où la presque totalité de la sursaturation est consommée en début de procédé.

Afin de mieux comprendre le type de phénomènes mis en jeu lors du déroulement de la cristallisation en présence de sulfate de nickel, regardons de plus près les enregistrements de la caméra in situ.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux deux opérations de cristallisation rapportées sur la figure 4-32. Pour faciliter la compréhension, ces deux expériences sont à nouveau représentées ci-dessous, en termes d'évolution de la sursaturation en fonction du temps.

Sur la figure 4-34, nous avons isolé la partie finale du profil de sursaturation pour souligner le problème rencontré avec la mesure ATR. La mesure a été interrompue après plus de 15h de suivi en continu. Nous avons été en mesure de remettre de l'azote liquide et de refaire un blanc au bout de 8 heures (soit 28800 secondes), en espérant pouvoir suivre la cinétique de retour du système à l'état d'équilibre mais nous constatons qu'il est impossible à suivre, à cette concentration d'impureté. Les mesures entourées sont erronées et ne sont pas à prendre en compte. Par contre, nous avons repris les mesures le lendemain, ce qui nous a permis d'obtenir la concentration finale à 20°C et d'avoir un profil complet en fonction de la température présenté plus haut (Fig. 4-32).

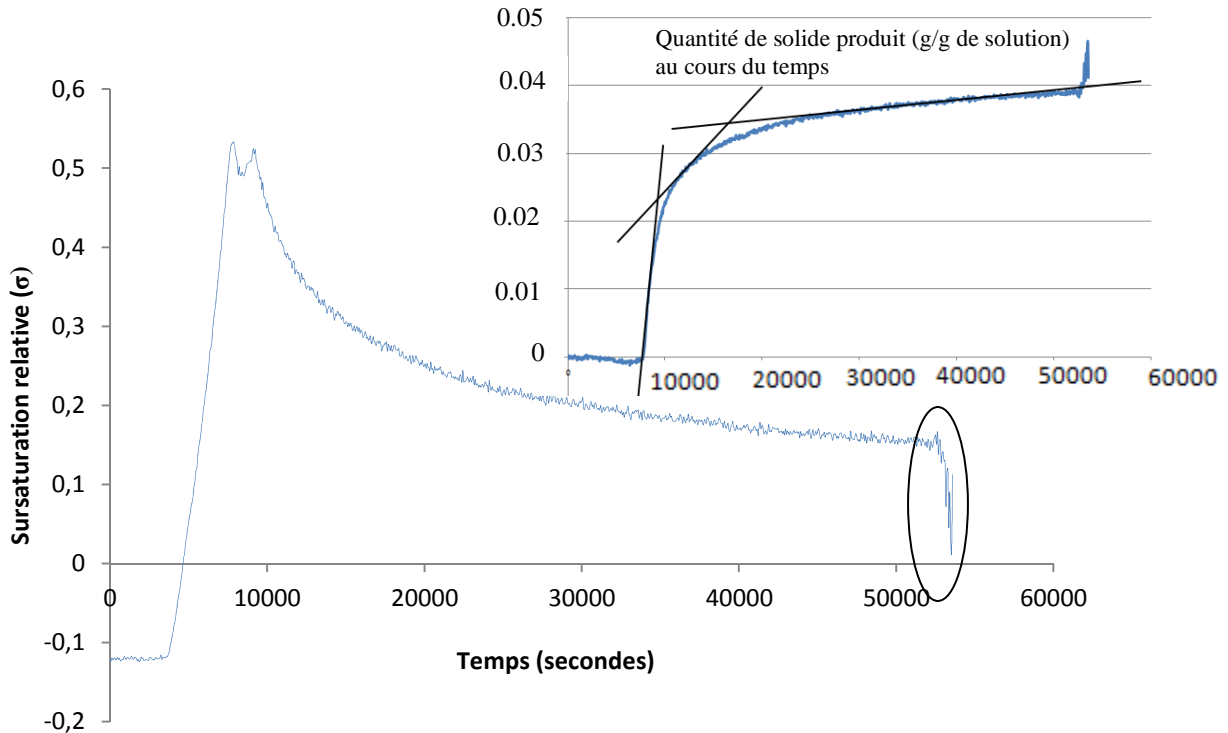


Figure 4- 34 : Profil de concentration du soluté AO enregistrés lors d'opérations de cristallisation par refroidissement à -20 °C/h pour $[NiSO_4] = 5.4 \%$ (m/masse d'AO)

Ce point clarifié, intéressons nous à l'évolution de la sursaturation au cours du temps. Nous pouvons décomposer ce profil en trois étapes représentées par la figures 4-35 (a), (b) et (c).

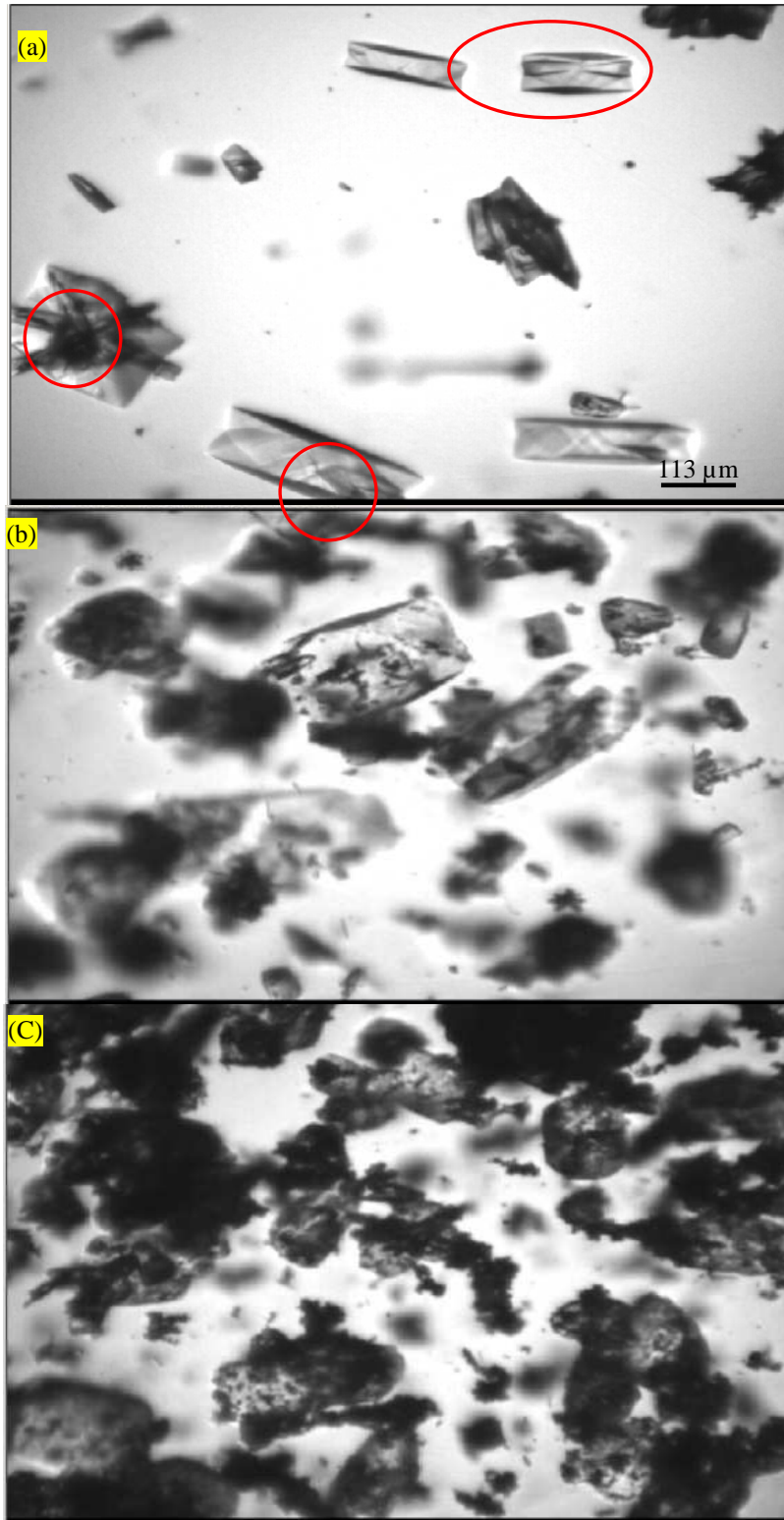


Figure 4- 35: Images acquises in situ à différentes phases de la cristallisation par refroidissement à $-20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ du système $\text{AO}+ 5.4\%$ (m/m) de NiSO_4 . (a) fin de première phase, (b) fin de deuxième phase, (c) milieu de troisième phase.

Lorsque le premier seuil de sursaturation est atteint (seuil en dessous duquel ni la nucléation, ni la croissance ne peuvent être déclenchées et dont la valeur est $\sigma = 0.53$), la cristallisation démarre. La nucléation et la croissance sont enclenchées et la sursaturation est consommée de façon réduite, compte tenu de sa valeur initiale. La consommation de soluté dure 120 secondes approximativement et la sursaturation à la fin de cette phase est de $\sigma = 0.469$.

Lors de cette phase, les images acquises in situ indiquent une faible vitesse de nucléation (très peu de particules visibles) associée à une faible vitesse de croissance. Le milieu de croissance (solution mère) est limpide et nous observons que l'habitus cristallin est déjà bien modifié, comme en atteste l'image 4-35 (a), acquise à la fin de cette première phase.

Comme nous avons noté que la morphologie de naissance des cristaux était modifiée dès les premiers instants de la cristallisation, cette observation suggère une adsorption immédiate des molécules d'impureté à la surface des cristaux en formation. Notons également la présence de striations, l'apparition de cristaux à partir de la zone centrale de cristaux préexistants (cf. Fig.4-35 (a) : cercles rouges).

Pendant la seconde phase, malgré la génération de sursaturation par le refroidissement, cette dernière n'est pas suffisamment consommée par la production de nouveaux cristaux ou par la croissance de ceux déjà présents dans le milieu. La sursaturation continue à croître, pendant 550 secondes, jusqu'à atteindre une valeur limite qui marque une reprise de la consommation de la sursaturation ($\sigma = 0.51$).

Les images acquises in situ, dont un exemple est illustré sur la figure 4-35 (b), indiquent que le nombre de cristaux générés augmente alors que la vitesse de croissance diminue, car la longueur moyenne des cristaux mesurée (sur quelques cristaux) semble très peu évoluer en comparaison avec la première période. De plus, la présence de cristaux parents dans le milieu ainsi que l'effet de l'agitation semblent induire un phénomène de nucléation secondaire dont le mécanisme (vrai ou activé) est difficile à déterminer.

Ces observations semblent indiquer un blocage prononcé de la croissance durant cette phase, pouvant être imputé à l'adsorption des molécules d'impureté sur la surface des cristaux. En effet, d'après la théorie de l'adsorption de Langmuir, le taux de recouvrement θ_{eq} , augmente avec l'augmentation de la surface cristalline et avec la diminution de la température, ce qui permet de confirmer l'hypothèse selon laquelle, la croissance cristalline serait plus affectée par l'impureté pendant cette seconde période.

La troisième période, où la température est maintenue à 20°C, est caractérisée par une sorte d'explosion de fines particules qui affluent au fur et à mesure de la poursuite de l'opération de cristallisation et dont le nombre croît de façon quasi exponentielle. Pendant cette période (déclenchée à $\sigma = 0.51$), la sursaturation est consommée de nouveau de façon graduelle, et cette consommation est accompagnée de ce qui semble être un phénomène d'attrition important. En effet, les cristaux apparaissent fragilisés et leur surface plus propice à des brisures dont la source semble être mécanique (agitation), comme nous pouvons le voir sur la figure 4-35 (c).

A ce stade, il est difficile d'attribuer un phénomène unique à la reprise de la consommation de la sursaturation. Il est évident que la nucléation (primaire et/ ou secondaire) est impliquée, du fait de l'augmentation brutale du nombre de particules. Cependant, la reprise de la croissance ne peut être exclue, bien que la longueur maximale mesurée sur quelques cristaux semble être du même ordre de grandeur que celle mesurée en seconde phase.

Enfin, comme nous pouvons aisément le voir sur le petit encadré rattaché à la figure 4-34, l'essentiel du solide produit pendant cette cristallisation a lieu pendant la phase isotherme, avec deux cinétiques différentes (cf. les pentes des droites), dont nous ignorons la raison à ce stade de l'étude.

La figure 4-36 présentée ci-dessous, correspond à l'expérience de cristallisation réalisée dans les mêmes conditions opératoires (concentration de solide AO initiale de 0.1 g/g de solution, rampe de refroidissement de -20°C/h) mais en présence de 0.25% (m/m) de NiSO_4 .

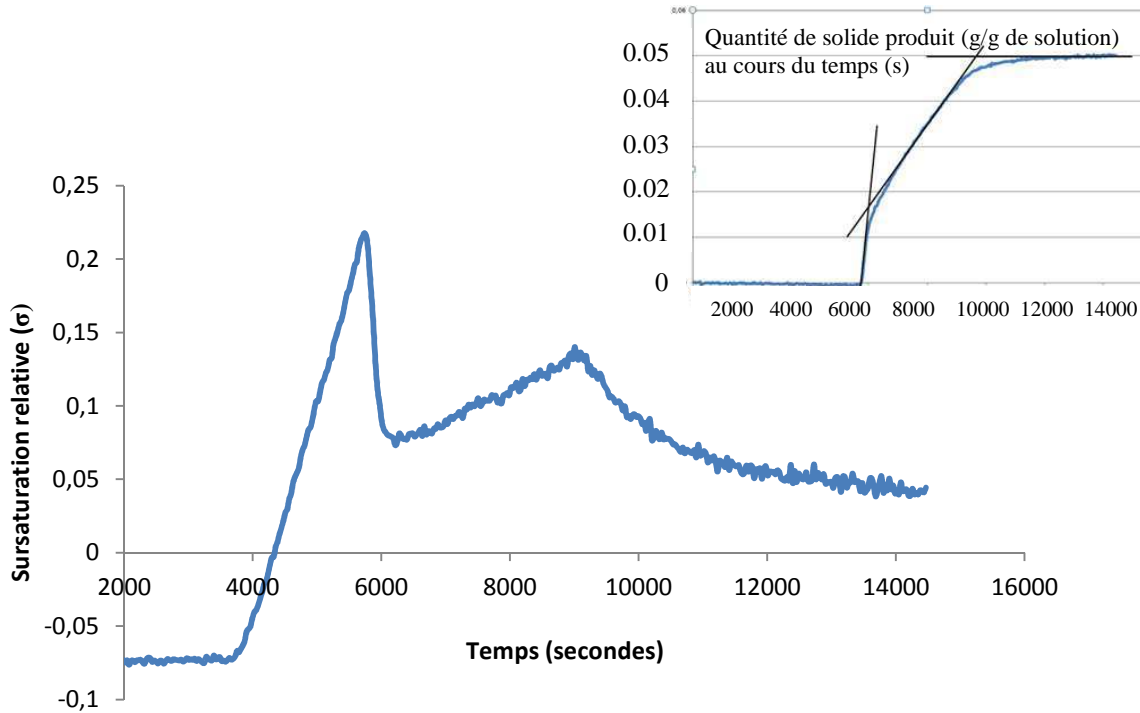


Figure 4- 36: Profil de concentration du soluté AO enregistrés lors d'opérations de cristallisation par refroidissement à -20°C/h pour $[\text{NiSO}_4] = 0.25\%$ (m/masse d'AO)

Avant de commenter cette figure, nous devons indiquer que, par manque de temps, la mesure ATR a été arrêtée au bout de 1h30 après le début de la phase isotherme. La mesure a été reprise le lendemain, le système ayant été maintenu à 20°C durant une nuit, pour vérifier l'état d'équilibre final du système.

Le profil de sursaturation est similaire à celui présenté précédemment, avec l'occurrence de deux maxima en termes de sursaturation. Cependant des différences dans les phénomènes sont observées à cette concentration d'impureté (0.25% m/m).

En effet, la sursaturation maximale développée juste avant le déclenchement de la cristallisation est moins importante ($\sigma = 0.218$), ce qui laisse supposer un blocage moins important de la nucléation. De plus, la durée de la phase pendant laquelle la sursaturation est consommée par des processus de nucléation et de croissance est plus importante (400 secondes) et le différentiel de sursaturation entre le début et la fin de cette phase est également plus important ($\Delta\sigma = 0.141$). Ceci laisse supposer un blocage moins important de la croissance, à cette concentration d'impureté.

Nous avons également remarqué, grâce au suivi vidéo in situ, que le nombre et la taille des cristaux durant cette phase étaient plus importants. Nous avons également noté que la modification de la morphologie de croissance n'était pas immédiate et que la forme des cristaux,

malgré l'apparition de certains défauts, était semblable à celle du produit pur, comme en atteste la série des images présentées ci-dessous (Fig. 4-37 (a))

La seconde phase, durant laquelle la sursaturation croît, est caractérisée par une durée plus importante (2760 s), et une sursaturation développée moins importante ($\sigma = 0.136$). Durant cette phase, les cinétiques de nucléation et de croissance sont réduites mais de façon moins sensible que dans le cas précédent, du fait d'une concentration d'impureté moins forte. En effet, le nombre de cristaux ainsi que leurs tailles sont plus élevés. Cependant, pendant cette phase, la modification de la morphologie de croissance est notifiable. Il est également important de noter, qu'à la fin de cette phase, la température est de l'ordre de 23°C, et que la solution mère est toujours limpide. Quelques images relatant le déroulement de cette phase sont présentées sur la figure 4-37 (b).

Le début de la troisième phase, durant laquelle la sursaturation décroît de nouveau, est marqué par une modification de la forme et de la couleur des cristaux et l'apparition de petits cristaux à la surface de cristaux de plus grande taille. Ces derniers semblent plus opaques, leur surface étant tapissée de petits cristaux. Ils sont également plus aplatis, et à mesure que nous avançons dans le temps, la solution contient de plus en plus de cristaux de petites taille mais dont le nombre, bien qu'important, reste inférieur à celui observé à plus forte concentration, comme nous pouvons le voir sur la figure 4-37 (c).

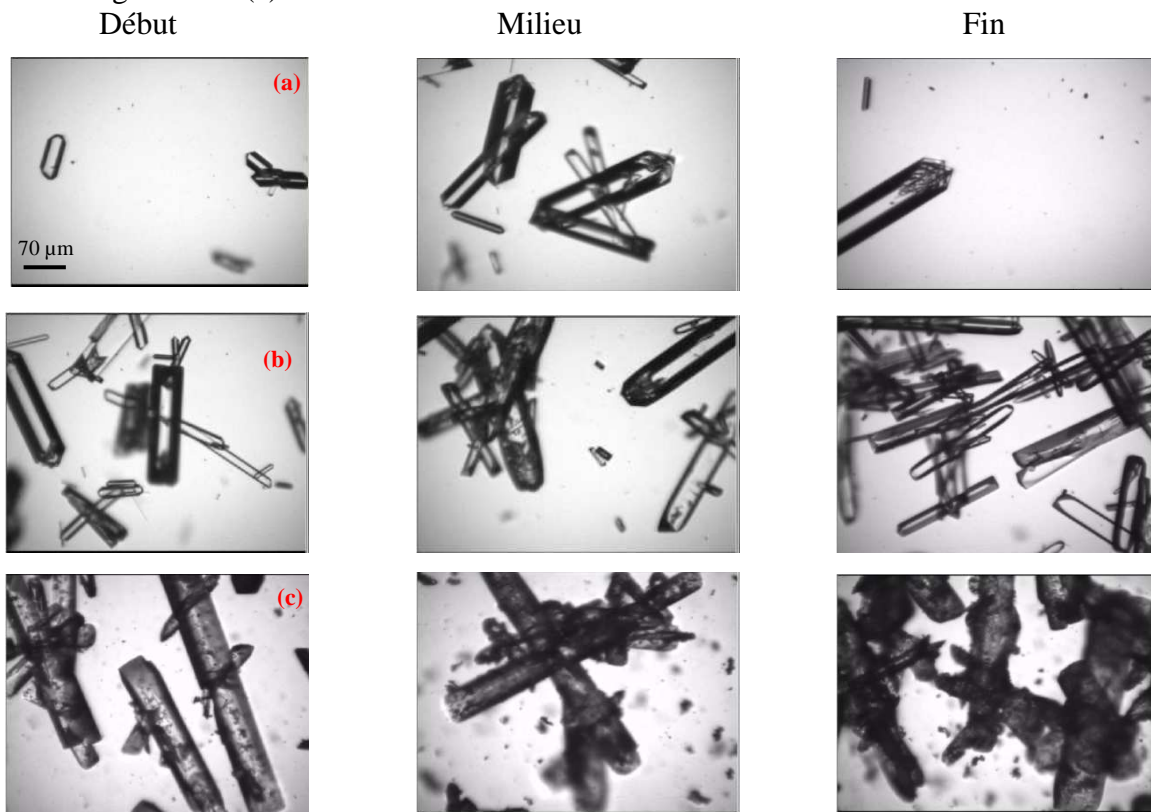


Figure 4- 37: Images acquises in situ à différentes phases de la cristallisation par refroidissement à -20°C/h du système AO + 0.25% (m/m) de NiSO₄. (a) première phase, (b) deuxième phase, (c) troisième

Comme précédemment, il est difficile d'attribuer à nos observations un mécanisme particulier qui serait responsable de la reprise de la consommation de la sursaturation. Il est clair que la nucléation (primaire et/ ou secondaire activée ou non) est impliquée, du fait de l'augmentation brutale du nombre de particules. Il est cependant difficile d'évaluer la contribution de la

croissance. En effet, lors de la « troisième phase », les cristaux observés présentent une longueur maximale moyenne inférieure à celles mesurées sur les cristaux de la « seconde phase. » Parallèlement, on observe une augmentation très importante du nombre de particules de petites tailles. Ces observations suggèrent d'une part que les cristaux formés dès le démarrage de la cristallisation ont tendance à se briser et d'autre part qu'ils ne croissent plus en dernière phase de cristallisation.

Enfin, comme nous pouvons aisément le voir sur le petit encadré rattaché à la figure 4-36, l'essentiel du solide produit durant cette cristallisation a lieu pendant la seconde phase et le début de la troisième phase, juste avant le démarrage de la phase isotherme, avec deux cinétiques différentes (cf. les pentes des droites).

Essayons maintenant de confronter le profil de sursaturation obtenu en cristallisant par refroidissement des solutions aqueuses d'AO en présence de sulfate de nickel avec ce qui est connu dans la littérature.

L'étude de l'effet des impuretés sur la croissance cristalline a révélé pour différents systèmes soluté-impureté, l'existence d'un seuil ou d'une barrière de sursaturation, communément connue sous la dénomination σ_c . En dessous de ce seuil, la croissance ne pourrait avoir lieu et il a été rapporté que la valeur 'seuil' serait d'autant plus importante que la concentration en impureté serait élevée [44].

Un seul seuil de sursaturation a été rapporté, jusqu'à ce que Bredikin et al. [45] observent deux barrières de sursaturation différentes σ_d et σ^* en étudiant la croissance de la face (100) des cristaux de KDP (dihydrogénophosphate de potassium) en présence d'impuretés cationiques trivalentes (Fe^{3+} et Al^{3+}). Ces barrières sont telles que :

- Pour $\sigma < \sigma_d$, la vitesse de croissance est nulle.
- Pour $\sigma_d < \sigma < \sigma^*$, la vitesse de croissance augmente légèrement suivant une loi parabolique de type BCF.
- Pour $\sigma > \sigma^*$, la vitesse de croissance augmente de façon importante suivant une loi du type $(\sigma - \sigma^*)^{5/4}$.

Sangwal a également rapporté des observations similaires dans le cas de la croissance des cristaux d'AO en présence de Cr (III) et Ni (II). Il a attribué l'apparition de ces seuils de sursaturation à une transition dans le mécanisme d'adsorption des impuretés, d'un modèle de type Cabrera-Vermilyea [35] vers un modèle de type Kubota Mullin [34].

Kubota et ses collaborateurs ont également rapporté des observations similaires, à savoir, une augmentation soudaine de la vitesse de croissance à partir d'une certaine valeur de $\sigma = \sigma^*$. Ils attribuèrent ce phénomène à une transition d'un régime d'adsorption instantanée des impuretés à un régime transitoire à $\sigma > \sigma^*$, où la vitesse de croissance augmente graduellement en s'approchant de celle du produit pur.

Les différentes considérations théoriques concernant ces seuils de sursaturation peuvent être retrouvées ailleurs [28]. Rappelons que ces observations portent sur la cinétique de croissance de monocristaux, dont la croissance a été étudiée dans des conditions de température et de

sursaturations fixées, en présence d'impuretés. En ce qui nous concerne, il s'agit de la croissance globale d'une population de cristaux soumis à des températures et sursaturations variant au cours du temps.

Cependant, lorsque nous observons le profil de sursaturation au cours du temps, nous retrouvons une certaine analogie avec les observations relatées plus haut, à savoir, des barrières de sursaturation à franchir pour passer d'une phase à l'autre.

En procédant par analogie, le premier seuil de sursaturation rencontré σ_{\max} , peut être considéré comme ayant le rôle de σ_c , seuil en dessous duquel, ni la nucléation, ni la croissance ne peuvent se produire.

Le deuxième seuil marque le début de ce que nous avons appelé « deuxième phase de cristallisation » phase durant laquelle la sursaturation croît.

Le troisième seuil, marque le début de la troisième phase, durant laquelle la sursaturation est de nouveau consommée par le système.

Entre le premier et le deuxième seuil, la croissance a lieu. Entre le second et le troisième, elle semble très fortement inhibée, alors qu'une fois la dernière barrière franchie un autre mécanisme que la croissance semble prendre le relais.

La transition entre la première phase de la cristallisation et la seconde, est peut être le résultat d'une transition de la cinétique de l'adsorption de l'impureté ou de son mécanisme. Rien ne permet de trancher en faveur de l'une ou de l'autre hypothèse, à ce stade de l'investigation.

4.3.4.2.2 Conclusions partielles

A partir des résultats expérimentaux présentés ci-dessus, nous pouvons d'ores et déjà souligner les points suivants :

- La mesure des profils de sursaturation en présence d'impuretés a permis d'obtenir des informations expérimentales nouvelles, qui révèlent un comportement cinétique de la cristallisation beaucoup plus complexe qu'en milieu pur. A notre connaissance, des profils similaires n'ont encore pas été rapportés dans la littérature. Ceci a été rendu possible grâce aux outils de suivi en ligne du procédé de cristallisation.
- Bien que ces profils posent des problèmes d'interprétation, les données de la littérature apportent un éclairage partiel sur les phénomènes impliqués, notamment en ce qui concerne la notion de barrières de sursaturation.
- L'impureté choisie affecte le processus de nucléation primaire. En effet, pour une rampe de refroidissement donnée, la nucléation est déclenchée plus tardivement en présence d'impuretés et ce d'autant plus que la concentration d'impureté est importante. Cependant, il est difficile de dire si ce retard à la nucléation est vraiment une conséquence de l'inhibition de la nucléation ou s'il résulte d'une inhibition de la croissance des germes cristallins, retardant ainsi le moment où ces derniers atteindraient la taille critique.

- Du fait de ce blocage, la sursaturation maximale développée avant le déclenchement de la cristallisation est plus importante, ce qui laisse supposer la génération ultérieure d'un nombre plus important de cristaux mais de plus petite taille en comparaison avec le système pur. Cependant, ceci n'est pas le cas pour la forte concentration en impureté (5.4%) puisque très peu de cristaux sont observés en début de cristallisation. En revanche, il semblerait que ce soit le cas pour la concentration de 0.25 % en impureté où les cristaux semblent être plus nombreux mais de taille moins importante comparés à ceux qui se développent en milieu pur.
- L'impureté affecte la cinétique de croissance globale et les vitesses de croissance individuelles des faces cristallines, puisqu'une diminution de la longueur des cristaux ainsi qu'une modification de leur habitus sont observés.
- L'impureté semble également affecter la cinétique de nucléation secondaire. Elle semble intervenir lors du deuxième pic de sursaturation où le nombre de petits cristaux (cf. images SEM présentés plus loin dans le manuscrit) augmente de façon importante. Ce phénomène semble être associé d'une part à l'agitation et d'autre part à la taille des cristaux et à la concentration en impureté. En effet, les cristaux semblent devenir plus fragiles, leur surface plus rugueuse et entre la première et la dernière phase, leur longueur maximale semble très peu modifiée. Ceci donne l'impression qu'à partir d'une certaine taille, qui dépend apparemment de la concentration en impureté, la surface des cristaux devient plus rugueuse et se fragmente. Cependant, du fait de niveau résiduel élevé de la sursaturation, on ne peut définitivement exclure l'implication de la nucléation primaire dans la génération de ces petits cristaux. Ici encore, la modélisation de la cristallisation devrait apporter des éléments de réponse à ces questions.

Dans la section qui suit, nous nous sommes attelés à la quantification des effets du sulfate de nickel, sur les cinétiques de nucléation et de croissance des cristaux d'AO, aux moyens des mêmes outils employés pour la caractérisation du système pur, modifiés cependant pour y intégrer l'effet des impuretés.

4.3.4.2.3 Cinétique de nucléation déterminée expérimentalement en présence d'impureté

4.3.4.2.3.1 Investigation de la largeur de zone métastable

Les figures 4-38 (a) & (b), représente l'évolution du sous refroidissement maximum (ΔT_{\max}) et de la sursaturation relative maximale atteinte ($S_{\max} = \beta_{\max}$), pour l'ensemble des expériences de cristallisation réalisées à différentes vitesses de refroidissement et différentes concentrations de NiSO_4 .

L'intégralité des résultats expérimentaux sont présentés en termes de moyennes (sur deux à six expériences répétées) par vitesse de refroidissement et par concentration de NiSO_4 .

Les valeurs de T_{\max} et S_{\max} ont été déterminées par dérivation de la sursaturation en fonction de la température pour une meilleure localisation des maxima.

Le sous refroidissement maximum ainsi que la sursaturation maximale augmentent lorsque la concentration en impureté augmente à vitesse de refroidissement donnée, et lorsque la vitesse de refroidissement augmente à concentration en impureté donnée.

L'augmentation de la valeur de S_{\max} correspondant à la largeur de zone de métastable en présence de concentrations différentes de NiSO_4 peut être expliquée sur la base de la théorie classique de la nucléation hétérogène tridimensionnelle. En effet, la présence d'impureté dans la solution peut affecter la cinétique de nucléation en modifiant l'énergie interfaciale et / ou le paramètre cinétique de nucléation. Ce dernier paramètre peut être modifié par le blocage des sites de croissance actifs des germes en cours de formation faisant suite à l'adsorption de molécules d'impuretés sur ces sites.

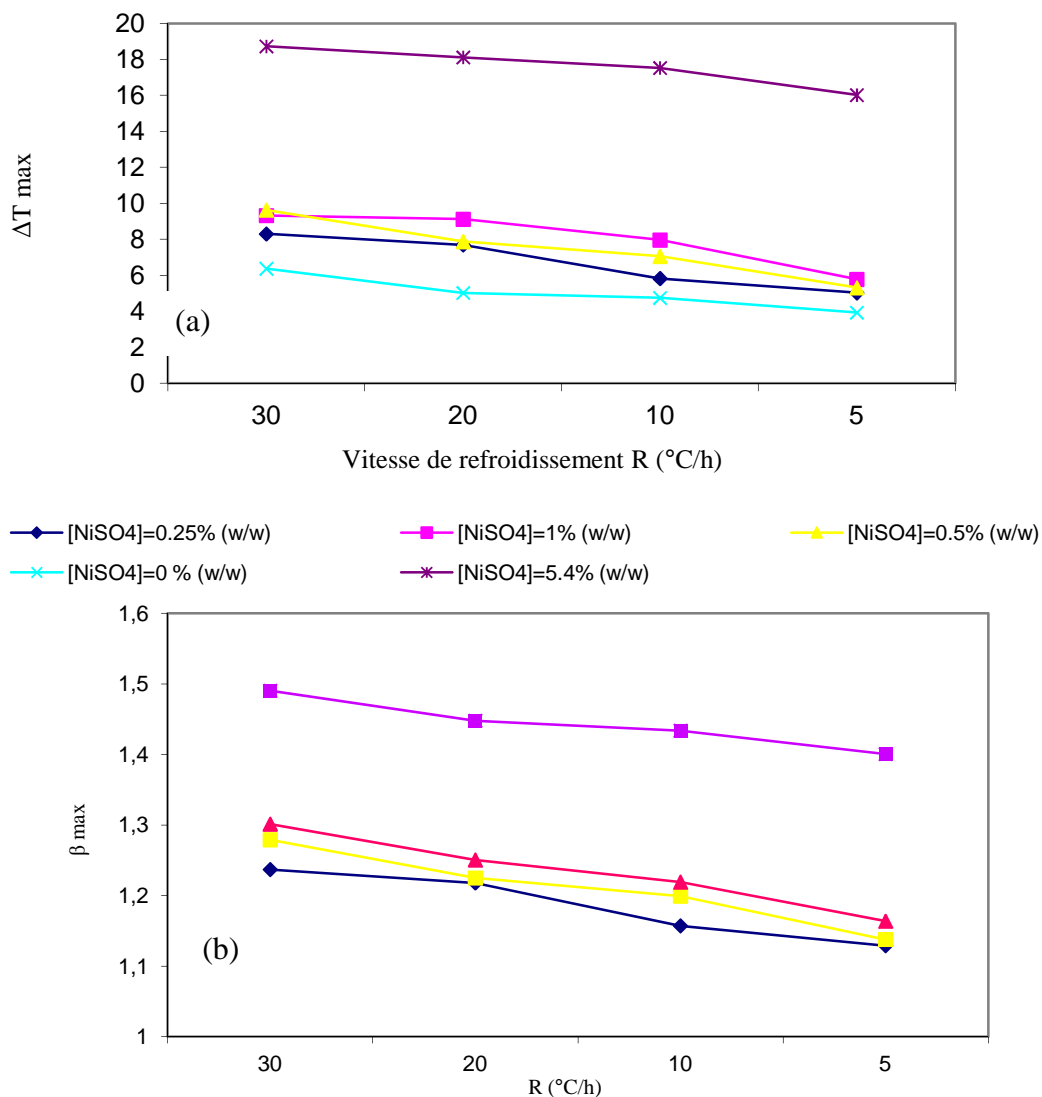


Figure 4- 38 : Evolution de T_{\max} (a) et β_{\max} (b), en fonction de la concentration de NiSO_4 et de la rampe de vitesse de refroidissement R (°C/h).

Si l'on suppose que cette adsorption suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir, selon Kashiev [46], la vitesse de nucléation J peut être exprimée comme suit :

$$J = \frac{A}{(1+Kc_i)} S \exp\left(\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad \text{Equation 4- 11}$$

Par ailleurs, ΔG^* est l'énergie libre requise pour la formation d'un germe critique dont l'expression pour un germe sphérique est la suivante :

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \gamma_{\text{eff}}^3 \Omega^2}{3T^2 k^2 \ln^2 S_{\text{max}}} \quad \text{Equation 4- 12}$$

En combinant les deux équations précédentes (4-11 & 4-12), S_{max} peut être exprimée de la façon suivante:

$$S_{\text{max}} = \exp\left(\frac{B}{\left(\ln\left(\frac{AS}{J}\right) - \ln(1+Kc_i)\right)^{0.5}}\right) \quad \text{Equation 4-13}$$

En faisant les hypothèses suivantes [44] : $\ln(1 + Kc_i) \ll \ln\left(\frac{AS}{J}\right)$ et $Kc_i \ll 1$, l'expression de S_{max} peut être simplifiée comme suit :

$$S_{\text{max}} = (1 + a) + bc_i \quad \text{Equation 4- 14}$$

$$\text{Où: } a = \frac{B}{\left(\ln\left(\frac{AS}{J}\right)\right)^{0.5}} \quad \text{et} \quad b = \frac{Ak}{2\ln\left(\frac{AS}{J}\right)}. \quad \text{Equation 4- 15}$$

Les paramètres a et b obtenus par ajustement des données expérimentales de la sursaturation maximale en fonction de la concentration de NiSO_4 pour chaque rampe de refroidissement sont rapportés dans le tableau 4-11. Le tableau 4-12 présente les valeurs des constantes de Langmuir et des énergies d'adsorption calculées à partir des paramètres a et b.

On remarque que les résultats relatifs à la vitesse de refroidissement -30°C/h se démarquent et ce indépendamment de la concentration de NiSO_4 . Ceci peut suggérer un mécanisme d'action différent de l'impureté à cette vitesse de refroidissement.

A l'exception de la rampe -30°C/h , les valeurs de l'énergie d'adsorption semblent similaires et proches de celle déterminée dans la section précédente. De plus, nous remarquons que lorsque la vitesse de refroidissement diminue, la valeur de la constante thermodynamique de nucléation (B) diminue, ce qui laisse suggérer une diminution de l'énergie interfaciale alors que le rapport $\ln\left(\frac{AS}{J}\right)$ semble quant à lui être très peu affecté par la variation de la vitesse de refroidissement.

Tableau 4- 11: Paramètres a et b de l'équation (4-13) déterminés par ajustement linéaire des données expérimentales et valeurs de $\ln(AS/J^*)$ et B déduits

R (°C/h)	a+1	b	$\ln(AS/J^*)$	B	R ²
30	1,26	4473,3	7,49	0,70	0,99
20	1,24	5092,3	1,39	0,29	0,99
10	1,22	4636,6	1,40	0,26	0,99
5	1,19	3857,3	1,41	0,23	0,99

Tableau 4-12: Estimation de la constante d'adsorption de Langmuir et de l'énergie d'adsorption à partir des paramètres estimés par les équations (4-12,4-13 et 4-14).

K	Eads (kJ/mol)	R (°C/h)	Ci (mol/ m ⁻³)
2,62 10 ⁵	32,36	30	8 10 ⁻⁷
5,78 10 ⁴	28,48	20	8 10 ⁻⁷
5,82 10 ⁴	28,58	10	8 10 ⁻⁷
5,73 10 ⁴	28,66	5	8 10 ⁻⁷
K	Eads (kJ/mol)	R (°C/h)	Ci (mol/ m ⁻³)
2,62 10 ⁵	32,26	30	1.9 10 ⁻⁶
5,78 10 ⁴	28,43	20	1.9 10 ⁻⁶
5,82 10 ⁴	28,51	10	1.9 10 ⁻⁶
5,73 10 ⁴	28,63	5	1.9 10 ⁻⁶
2,62 10 ⁵	32,18	30	3.8 10 ⁻⁶
5,78 10 ⁴	28,36	20	3.8 10 ⁻⁶
5,82 10 ⁴	28,35	10	3.8 10 ⁻⁶
5,73 10 ⁴	28,49	5	3.8 10 ⁻⁶
2,62 10 ⁵	31,12	30	2 10 ⁻⁵
5,78 10 ⁴	27,3	20	2 10 ⁻⁵
5,82 10 ⁴	27,42	10	2 10 ⁻⁵

4.3.4.2.3.2 Estimation de la cinétique de nucléation en présence d'impuretés

Les équations utilisées pour l'estimation de la cinétique de nucléation en présence d'impuretés sont exactement les mêmes que celles appliquées au système pur.

Tour à tour, l'approche de Nývlt, celles de Sangwal (3D CNT et Nývlt modifiée) et de Kim et Mersmann seront appliquées au système impur.

La différence porte sur la définition du facteur cinétique A de la nucléation homogène 3D, dont l'expression est modifiée [28] afin de tenir compte de l'adsorption des impuretés et de l'efficacité de cette adsorption, de la façon suivante :

$$A = A_0 (1 - \alpha_{\text{eff}} \theta) \quad \text{Equation 4- 16}$$

Où A_0 est le facteur cinétique de nucléation du système pur, θ le taux d'adsorption de l'impureté et α_{eff} l'efficacité d'adsorption.

Les relations linéaires reliant le logarithme du sous-refroidissement maximum (ΔT_{max}) de l'approche de Nývlt, le logarithme du sous refroidissement maximum adimensionné ($\Delta T_{\text{max}} / T_0$) de l'approche de Nývlt modifiée et la $(T_0/\Delta T_{\text{max}})^2$ de l'approche 3D CNT de Sangwal en fonction du logarithme de la vitesse de refroidissement sont respectivement présentées sur les figures 4-39 (a), (b) et (c) ci-dessous.

Les pentes et ordonnées à l'origine permettent l'estimation de l'ordre de nucléation apparent, de la constante de nucléation K, la constante cinétique A et thermodynamique B, ainsi que d'autres paramètres déduits des précédents (énergie interfaciale γ et le produit $\alpha_{\text{eff}} \theta$) selon les différentes approches. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 4-13 ci-dessous.

D'après les résultats obtenus, les approches de Nývlt et Nývlt modifiée donnent les mêmes ordres de grandeurs en ce qui concerne l'ordre de nucléation apparent (m). Pour des concentrations en impureté allant de 0 à 0.0038 mol/L (soit 1% m/m de produit pur), cette valeur varie entre 3.17 et 3.77, ce qui est cohérent avec le comportement généralement observé pour des systèmes similaires.

L'ordre de nucléation est inférieur à celui du produit pur. Les valeurs du facteur cinétique de nucléation K sont différentes selon l'approche adoptée, comme nous l'avons observé pour le système pur. Ils montrent cependant les mêmes tendances d'évolution en fonction de la concentration d'impureté, avec la particularité notée pour la concentration de NiSO_4 de 0.0019 mol/L (soit 0.5% m/m) où sa valeur est maximale. La valeur de ce facteur est supérieure à celle du produit pur.

Etant donné que le (ΔC) est inférieur à 1, la diminution de l'ordre de nucléation d'une part et l'augmentation de la valeur du facteur cinétique de nucléation d'autre part, suggèrent un effet promoteur de l'impureté sur la nucléation primaire, probablement par un mécanisme de nucléation hétérogène pour les concentrations de $\text{NiSO}_4 \leq 1\%$ (m/m).

Ceci signifie qu'un élargissement de la zone métastable en présence d'impureté, n'est pas forcément synonyme d'une inhibition de la nucléation. Elle serait retardée mais son intensité augmentée. Le phénomène peut être expliqué par une inhibition de la croissance des germes critiques, lesquels, en présence d'impuretés, nécessiteraient la présence d'un plus grand nombre de molécules de soluté pour atteindre une certaine taille et un nombre détectable, l'adsorption des molécules d'impuretés et de soluté, étant un phénomène compétitif.

Une exception est observée pour la concentration d'impureté de 0.02 mol/L (5.4% m/m), où l'ordre de nucléation est de **11.5**, ce qui est surprenant, les valeurs les plus importantes rapportées pouvant atteindre **8.3** pour des systèmes inorganiques [47]. De la même façon, le facteur

cinétique de nucléation K est inférieur à celui du système pur. Ceci indique une inhibition importante de la nucléation primaire, malgré le degré de sursaturation développé avant le déclenchement de la cristallisation qui pourrait au contraire être en faveur de l'apparition d'un grand nombre de particules de petite taille.

Lorsque l'approche 3D-CNT de Sangwal est appliquée au jeu de données expérimentales, les conclusions sont les mêmes que celles que nous venons de présenter, avec comme information supplémentaire, une estimation du produit $\theta \alpha_{\text{eff}}$ à 0.46, une augmentation très faible de l'énergie interfaciale jusqu'à la concentration d'impureté 0.0038 mol/L (1% (m/m)). Elle est trois fois plus importante que celle estimée sur le système pur pour la concentration 0.02 mol/L (5.4% m/m) de NiSO_4 .

L'approche 'temps d'induction' définie par Kim et Mersmann apporte également le même type d'informations que les autres approches. Le temps d'induction est d'autant plus important que la concentration en impureté et la vitesse de refroidissement le sont.

De plus, l'application de la théorie atomistique de Kashchiev [48] permet d'estimer le nombre de molécules constituant le germe critique (i^*).

La taille du germe critique en présence d'impureté dont la concentration est comprise dans l'intervalle]0, 0.0038] mol/L est inférieure à celle estimée sur le système pur (20 pour les faibles vitesses de refroidissement et 42 pour les vitesses plus élevées), ce qui est en faveur de l'occurrence de la nucléation hétérogène. De la même façon, une particularité est notée pour la concentration de NiSO_4 de 0.0019 mol/L (soit 0.5% m/m) où la valeur de i^* est minimale.

Enfin, pour la concentration de 0.02 mol/L (soit 5.4% m/m), la valeur de i^* augmente et devient supérieure à celle estimée pour le système pur. En effet, comme la vitesse de refroidissement -20°C/h est à la limite de transition entre les deux régimes de nucléation définis précédemment pour le système pur, et que les vitesses de refroidissement appliquées au système impur sont -5, -10, -20 et -30°C/h, la valeur de référence caractérisant le système pur retenue pour i^* est de 20. Moyennant cette approximation, la valeur de i^* indique une inhibition importante de la nucléation puisque la taille du germe critique augmente, indiquant que la barrière énergétique à franchir pour déclencher la nucléation, à cette concentration d'impureté, devient plus importante.

L'ensemble des résultats concernant l'approche 'temps d'induction' sont reportés sur la figure 4-40 et le tableau 4-14.

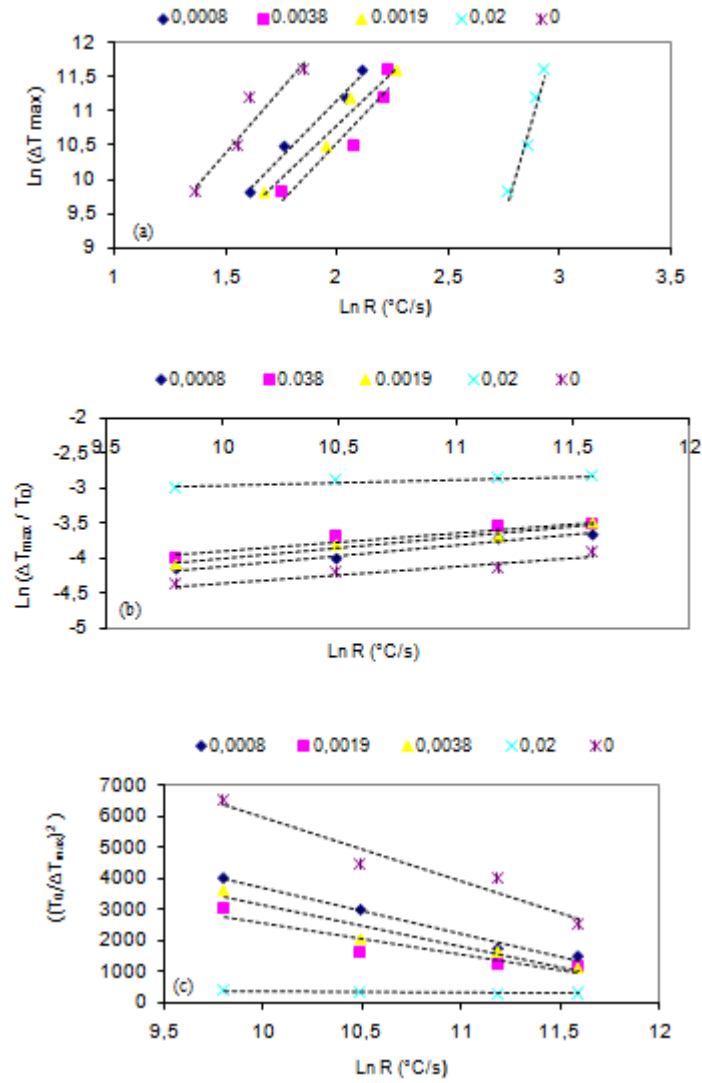


Figure 4- 39: (a) Droites expérimentales permettant l'estimation de l'ordre de nucléation apparent et constante de nucléation estimés à partir de la mesure de LZM en utilisant les approches de Nývlt, (b) l'approche "self-consistent" Nývlt's like method » proposée par Sangwal, (c) l'approche 3D-CNT de Sangwal. Les légendes représentent les différentes concentrations de NiSO₄ utilisées en mol/L.

Tableau 4- 13: Estimation du paramètres cinétique (K) et de l'ordre de nucléation (m) par l'application de l'approche de Nývlt, Nývlt modifiée développée par Sangwal et des paramètres cinétique (A) et thermodynamique (B) par l'application de l'approche 3D-CNT de Sangwal.

Approche de Nývlt					
[NiSO₄] en mol/L	m	K (germes m⁻³ s⁻¹)	R²		
0,02	11,5	3,59 10 ⁻¹⁶	0,96		
0,0038	3,4	1,23 10 ⁶	0,95		
0,0019	3,1	3,1210 ⁷	0,97		
0,0008	3,3	5,6510 ⁶	0,98		
0	3,8	1,6910 ⁵	0,95		
Approche de Nývlt modifiée					
[NiSO₄] en mol/L	m	K (germes m⁻³ s⁻¹)	R²		
0,02	11,6	1,42 10 ¹⁶	0,95		
0,0038	3,8	8,11 10 ³⁰	0,91		
0,0019	3,3	1,18 10 ³²	0,97		
0,0008	3,4	3,48 10 ³¹	0,98		
0	4,2	1,51 10 ²⁹	0,91		
Approche 3D CNT de Sangwal					
[NiSO₄] en mol/L	B	A (germes/ m⁻³ s⁻¹)	R²	γ	α_{eff} θ
0,02	1,34	1,42 10 ¹⁶	0,95	0,047	0,46
0,0038	0,076	8,11 10 ³⁰	0,91	0,019	0,47
0,0019	0,059	1,18 10 ³²	0,97	0,017	0,46
0,0008	0,039	3,48 10 ³¹	0,98	0,015	0,46
0	0,038	1,51 10 ²⁹	0,91	0,015	0

Tableau 4-14: Estimation des paramètres cinétiques (K) et ordre de nucléation (m) par l'application de l'approche de Nývlt, Nývlt modifiée développée par Sangwal et des paramètres cinétique (A) et thermodynamique (B) par l'application de l'approche 3D-CNT de Sangwal.

[NiSO₄] en mol/L	i*	R²
0,0008	15	0,98
0,0019	13	0,98
0,0038	15	0,96
0,02	27	0,94

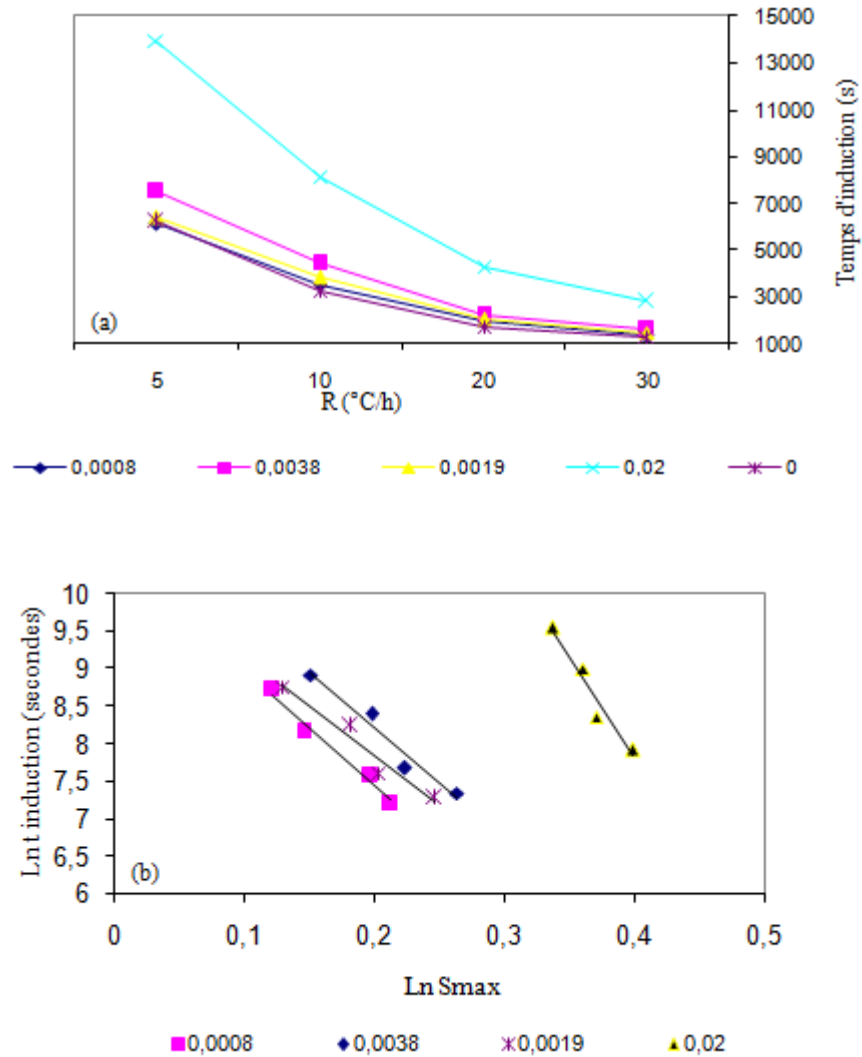


Figure 4- 40: (a) Temps d'induction en fonction de la vitesse de refroidissement pour différentes concentrations de NiSO_4 . (b) Estimation du nombre d'entités constitutives du germe critique d'après l'approche de Kashchiv. Les légendes représentent les différentes concentrations de NiSO_4 utilisées en mol/L.

4.3.5 Morphologie de croissance et distributions granulométriques

Dans cette partie, nous nous intéressons à la morphologie de croissance des cristaux d'AO en présence de NiSO_4 et plus précisément à la modification de l'habitus cristallin. Nous verrons ensuite l'effet combiné de la concentration en impureté et de la vitesse de refroidissement sur la distribution granulométrique des cristaux obtenus.

4.3.5.1 Morphologie de croissance des cristaux d'oxalate d'ammonium monohydrate en présence de sulfate de nickel

Les photographies présentées (Fig.4-41) ont été obtenues par microscopie électronique à balayage sur des cristaux prélevés à la fin d'opérations de cristallisation de solutions aqueuses

d'AO à 0.1 g/g de solution, conduite par refroidissement linéaire de -20°C/h en présence de concentrations variables de sulfate de nickel : 0 pour (a), 0.25% (m/m) pour (b) et 5.4% (m/m) pour (c). Une différence notable en termes de morphologie (lenticulaire) et de qualité de surface est observée entre les cristaux purs et ceux soumis à l'action du sulfate de nickel. Les cristaux semblent plus endommagés avec une tendance importante à l'agglomération en forme de « rose des sables », de cristaux aplatis et lamellaires comme on peut aussi le voir sur de la figure 4-42 (a) et (b) (plus fort grossissement), où des cristaux issus d'opérations de cristallisation par refroidissement à -30°C/h (a) et -5°C/h (b) en présence de 5.4% (m/m) de NiSO_4 sont présentés.

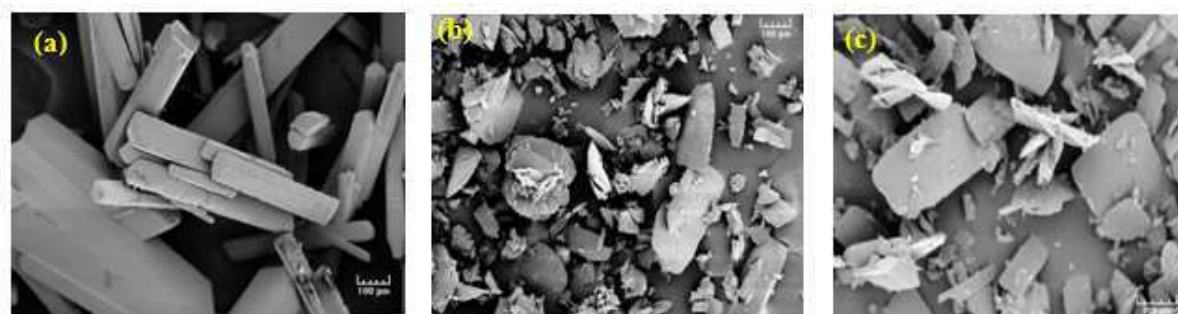


Figure 4- 41: Photographies SEM of de cristaux d'AO cristallisés à -20°C/h dans de l'eau pure (a) et en présence de $[\text{NiSO}_4] = 0.25\%$ (b) et 5.4% (c).

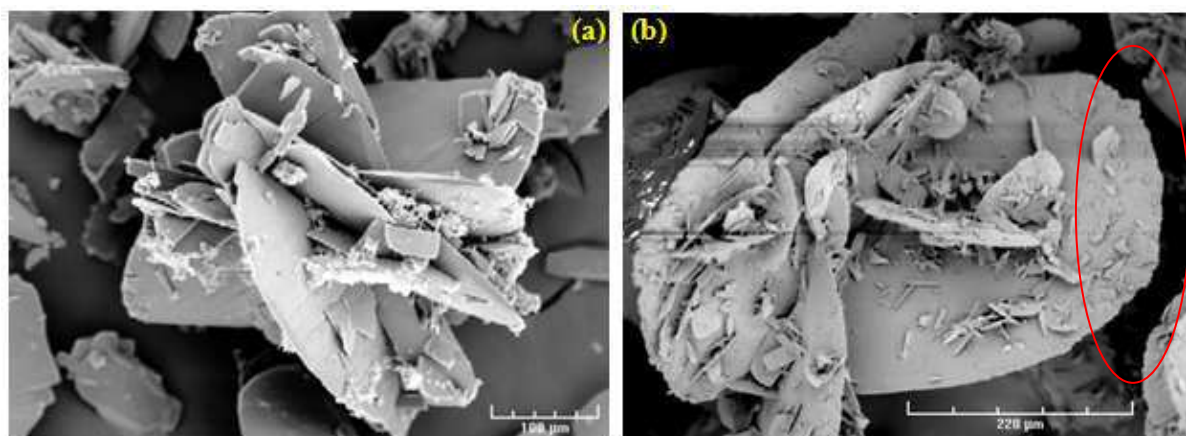


Figure 4- 42: Photographies SEM of de cristaux d'AO cristallisés : (a) à -30°C/h en présence de $[\text{NiSO}_4] = 5.4\%$ (m/m d'AO pur) et (b) : à -5°C/h en présence de $[\text{NiSO}_4] = 0.5\%$ (m/m d'AO pur)

Comme nous l'avons également observé auparavant sur les images acquises par vidéo in situ, la surface des cristaux est recouverte de nombreux petits cristaux et semble se briser à sa périphérie.

Ces observations peuvent être expliquées par l'effet d'impuretés adsorbées sur les vitesses de croissance individuelles des faces cristallines modifiant ainsi la morphologie de croissance des cristaux. De façon simultanée, des cisaillements et stress mécaniques localisés peuvent se produire au niveau de la maille cristalline par l'incorporation d'impureté, ce qui rendrait les cristaux plus fragiles et sujets à la macro-attribution. De plus, nous observons la formation de macles, lesquelles semblent être des macles par pénétration.

Nous avons essayé de comprendre la succession d'évènements pouvant expliquer le passage de la morphologie observée en milieu pur à celle observée en présence d'impureté.

Pour y parvenir, nous avons analysé les images de cristaux obtenus en présence d'impureté. Une photographie issue des expériences de cristallisation réalisées dans la cellule de croissance à -30°C/h , en présence de 0.0038 mol/L de NiSO_4 , et une photographie SEM sur un échantillon prélevé dans le réacteur à 2.5L en fin de cristallisation réalisée dans les mêmes conditions sont présentées ci-dessous.

En comparant les morphologies du cristal pur et celle des cristaux produits en présence de NiSO_4 , nous constatons que les faces cristallines ne sont pas affectées de la même façon par les molécules d'impuretés.

En se basant sur la morphologie du cristal pur, nous avons tenté par le biais de différentes combinaisons entre les faces en croissance, ou dont la croissance est bloquée, de reproduire la morphologie expérimentale en présence d'impureté grâce à un logiciel de dessin 3D.

Les images de la figure 4-43, apportent des informations pratiques relatives aux faces impliquées dans la morphologie finale, puisque nous avons sur la figure 4-43 (a) une vue de face et de profil d'un cristal et sur la figure 4-43(b) une transition morphologique sur un cristal (entouré).

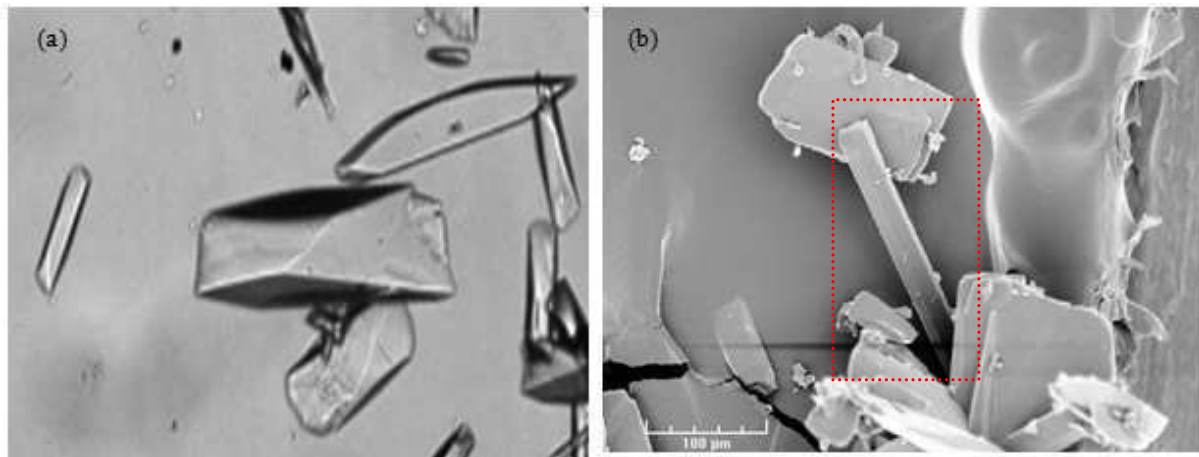


Figure 4- 43: Photographies de cristaux d'AO cristallisés à -30°C/h en présence de $[\text{NiSO}_4] = 1\%$ (m/m d'AO pur): (a) microscopie optique, (b) photographie SEM.

La figure 4-44 présente l'hypothèse la plus probable quant à la succession d'évènements conduisant à la morphologie observée :

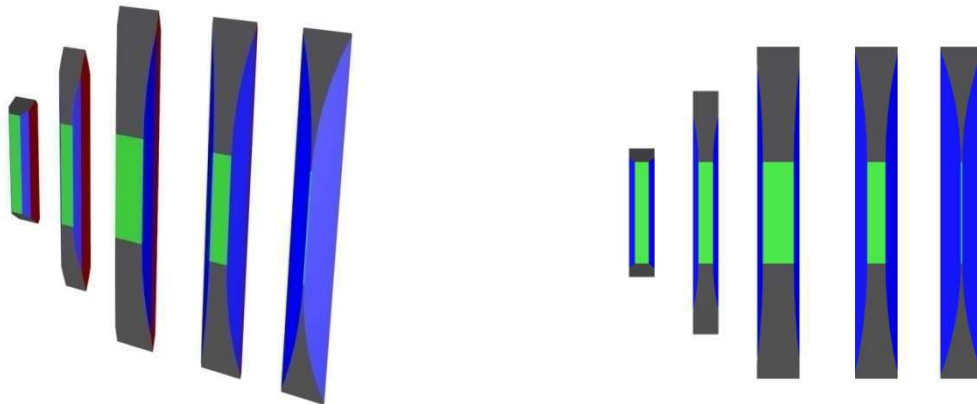


Figure 4- 44: Présentation graphique de l'hypothèse formulée sur le mécanisme d'action de l'impureté sur la croissance des cristaux d'AO : (a) vues de perspective et (b) vues de face.

Pour rappel, les codes couleurs représentent les faces cristallines suivantes : les faces {100} en rouge, les faces {021} en gris, les faces {010} en vert et enfin, les faces {110} en bleu.

Il semblerait que la croissance des faces du type {021} et {100} soit peu ou pas affectée par l'impureté. En effet, il semble que la croissance de ces faces est importante, et c'est celle des faces {021} qui serait responsable de l'allongement des extrémités du cristal. Elles se rejoignent pour former une extrémité très fine et de ce fait très fragile, susceptible de se briser facilement. Il en est de même pour la croissance des faces {100}, qui finissent par presque disparaître au niveau de la forme finale.

En revanche, l'impureté semble affecter la vitesse de croissance des faces {010} de façon importante, et celle des faces {110} de façon moins importante, puisque d'après les images collectées, ce qui resterait de ces faces, représente l'épaisseur du cristal final.

Plus le blocage de la face {010} est important, celui des autres faces l'étant beaucoup moins, plus le cristal final est fin et de forme arrondie, comme on peut le voir sur l'image suivante :

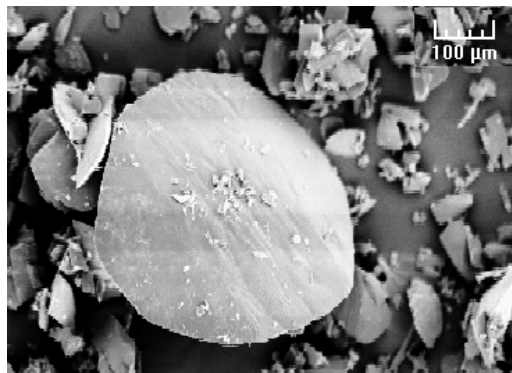


Figure 4- 45: Photographie SEM d'un cristal issu d'une cristallisation par refroidissement à -30°C/h en présence de 0.02 mol/L de NiSO_4 (x 90)

D'autres images montrent la possibilité d'un autre mécanisme pouvant expliquer certaines des morphologies cristallines observées. Il s'agirait de l'apparition de nouvelles faces entre les faces {021} et les faces {110}, comme l'illustre les images suivantes. Il s'agirait d'un phénomène connu sous le nom de « tapering ».

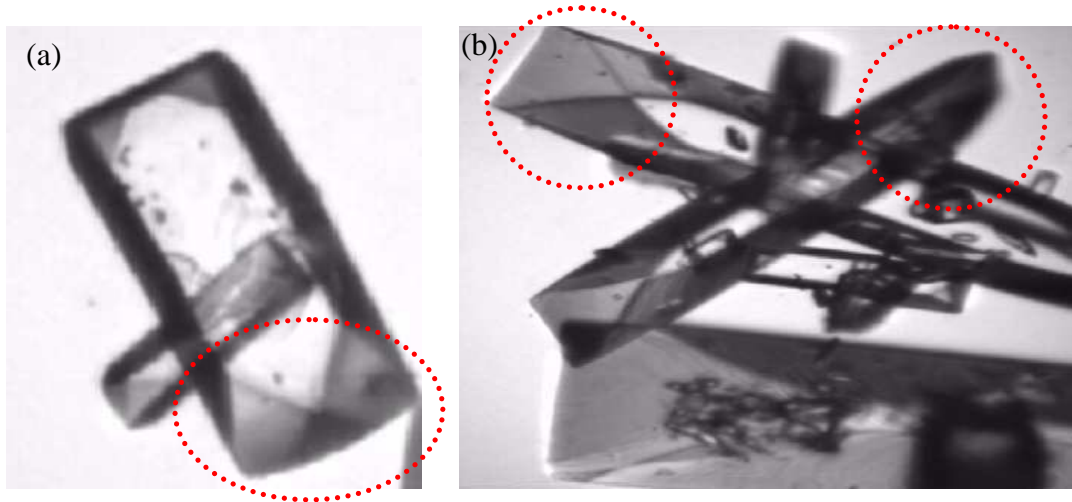


Figure 4- 46: Photographie acquises in situ de cristaux issus d'une cristallisation par refroidissement à -30°C/h en présence de 0.0008 mol/L de NiSO_4

Ce phénomène a bien été documenté dans la littérature. Notons à titre d'exemple les études réalisées sur la croissance des cristaux de KDP en solutions aqueuses en présence d'impuretés cationiques trivalentes Fe^{3+} , Cr^{3+} et Al^{3+} [49-51]

Des faces additionnelles d'indexes supérieurs, appelées « tapered faces » ou « faces fuselées », apparaissent entre les faces {100} and {101} lors de la croissance des cristaux de KDP. Ces nouvelles faces sont inclinées par rapport aux faces principales et l'angle d'inclinaison est fonction de la sursaturation, de la température, de l'agitation, du pH de la solution et de la présence d'impuretés dans le milieu de croissance.

Dans le cas des cristaux de KDP, Sangwal et ses collaborateurs [49], [50] associent l'apparition de ces faces à une diminution de la vitesse d'avancement des couches de croissance sur la face {100} suite à l'adsorption d'impuretés, ce qui induit leur accumulation et la formation de nouvelles faces entre les deux précédentes. L'angle d'inclinaison de ces faces est directement relié au processus d'adsorption et à la vitesse de croissance relative en présence et en absence d'impuretés.

Afin d'illustrer ces propos en ce qui concerne les cristaux d'AO, la figure 4-47 ci-dessous représente la succession des phénomènes probablement impliqués dans l'apparition de la morphologie dépeinte au niveau de la figure 4- 46 (a) et (b).

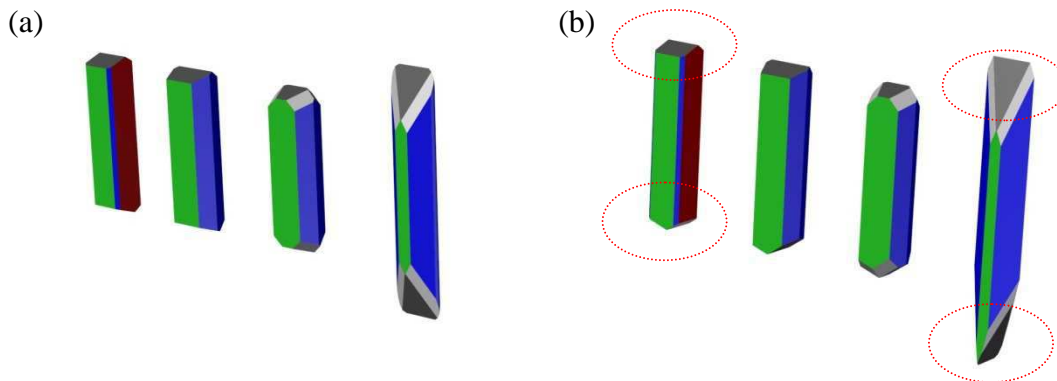


Figure 4- 47: Présentation graphique de l’hypothèse formulée sur le mécanisme d’action de l’impureté sur la croissance des cristaux d’AO : (a) cristal pur avec des faces pyramidales disposées de la même façon en haut et en bas et (b) faces pyramidales disposées sur deux plans transverses.

Dans la figure 4-47, deux configurations de départ pour le cristal pur ont été envisagées afin d’expliquer les morphologies observées en présence d’impuretés sur la figure 4-46 (a) puis (b).

Il semblerait que la croissance des faces du type $\{021\}$ et $\{100\}$ soit peu ou pas affectée par l’impureté. L’importance morphologique de la face $\{100\}$ est réduite et cette dernière semble disparaître complètement. Cette observation concorde avec celle de Sangwal [52] dans son étude sur les effets des ions Ni et du Co sur la cinétique de croissance de l’AO.

L’importance morphologique des faces $\{021\}$ et l’apparition de faces intermédiaires entre ces dernières et les faces $\{110\}$ expliquent l’allongement des extrémités du cristal et la morphologie observée sur la figure 4-46 (a) et (b).

En revanche, l’impureté semble affecter la vitesse de croissance des faces $\{010\}$ de façon importante, et celle des faces $\{110\}$ de façon plus ou moins importante, puisque d’après les images collectées, les faces $\{110\}$ peuvent être prédominantes et empiéter sur la face $\{010\}$ ou bien elles sont morphologiquement moins importantes et constituent l’épaisseur du cristal.

L’action des impuretés sur ces deux types de faces est probablement très étroitement corrélée à la durée de l’exposition du cristal à l’impureté, à la sursaturation et à la température.

Enfin, nous avons observé lors de la visualisation des images acquises in situ, qu’en présence d’impuretés, un nombre non négligeable de cristaux présentait une extrémité aplatie et l’autre effilée, comme nous pouvons le voir sur la figure 4-46 (b) et ce indépendamment des projections d’objets 3D sur un plan 2D. L’hypothèse la plus probable est présentée sur la figure 4-47 (b) et se rapporte à la morphologie initiale du cristal pur, où les extrémités de chaque côté du cristal sont construites sur des plans perpendiculaires (cf. cercles) et subissant les évolutions que nous venons d’exposer.

4.3.5.2 Hypothèses sur les mécanismes de croissance

Il a souvent été rapporté [2] qu'un même jeu de données expérimentales portant sur les cinétiques de croissance de cristaux peut être correctement décrit à la fois par un mécanisme BCF et B+S et ce d'autant plus que les sursaturations étudiées sont faibles.

Dans ce cas, c'est l'observation directe des processus mis en jeu qui permet d'apporter des éléments de réponse sur le mécanisme de croissance.

Des striations étaient visibles sur les premières images présentées dans le manuscrit, images obtenues à la suite de deux opérations de cristallisation par refroidissement réalisées à $-20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ en présence de 0.0008 et 0.02 mol/L de NiSO_4 . Il s'agit de vagues de croissance (des couches) ayant diverses directions de propagation, dépendant à la fois du flux de la solution mère à la surface et de la localisation des sources dont émergent ces macro-couches. Une illustration en est faite sur la figure 4-48 ci-dessous.

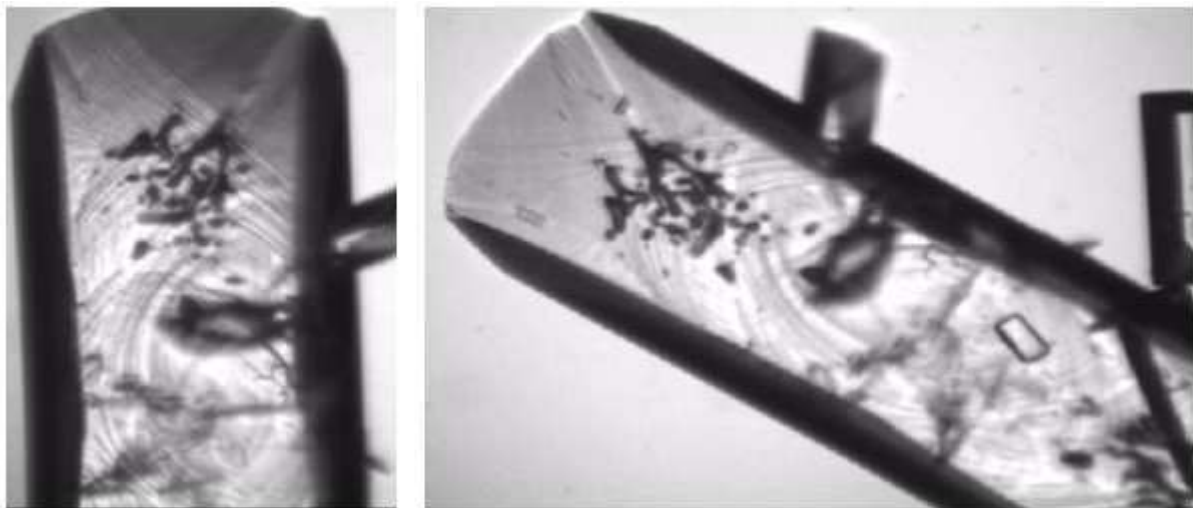


Figure 4- 48: Illustration de vagues de croissance apparaissant à la surface des cristaux. (Images acquises in situ lors d'une cristallisation par refroidissement à $-30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ en présence de 0.0008 mol/L de NiSO_4 .)

Afin de mettre en évidence un mécanisme de croissance en particulier, il est important de savoir dans quels intervalles de sursaturation les mécanismes de croissance BCF et par nucléation surfacique 2D sont valables. Pratiquement tous les cristaux possèdent des dislocations qui émergent au niveau des faces prédominantes dans leur morphologie de croissance.

De plus, il est souvent observé qu'à faible sursaturation (σ variant de 0 à 0.08) c'est la croissance par spirale qui prédomine, alors qu'à forte sursaturation ($\sigma > 0.08$), c'est le mécanisme de croissance par nucléation 2D qui prédomine [53].

Dans le cas de la croissance des cristaux d'AO en présence de NiSO_4 , il semblerait que les deux mécanismes coexistent, avec une prédominance du mécanisme de croissance par nucléation 2D, comme nous pouvons le voir sur les images suivantes. Cette observation semble être cohérente avec d'une part le niveau de sursaturation développé en présence de l'impureté et d'autre part, avec le mécanisme d'action de certaines impuretés qui favorisent ce type de mécanisme.

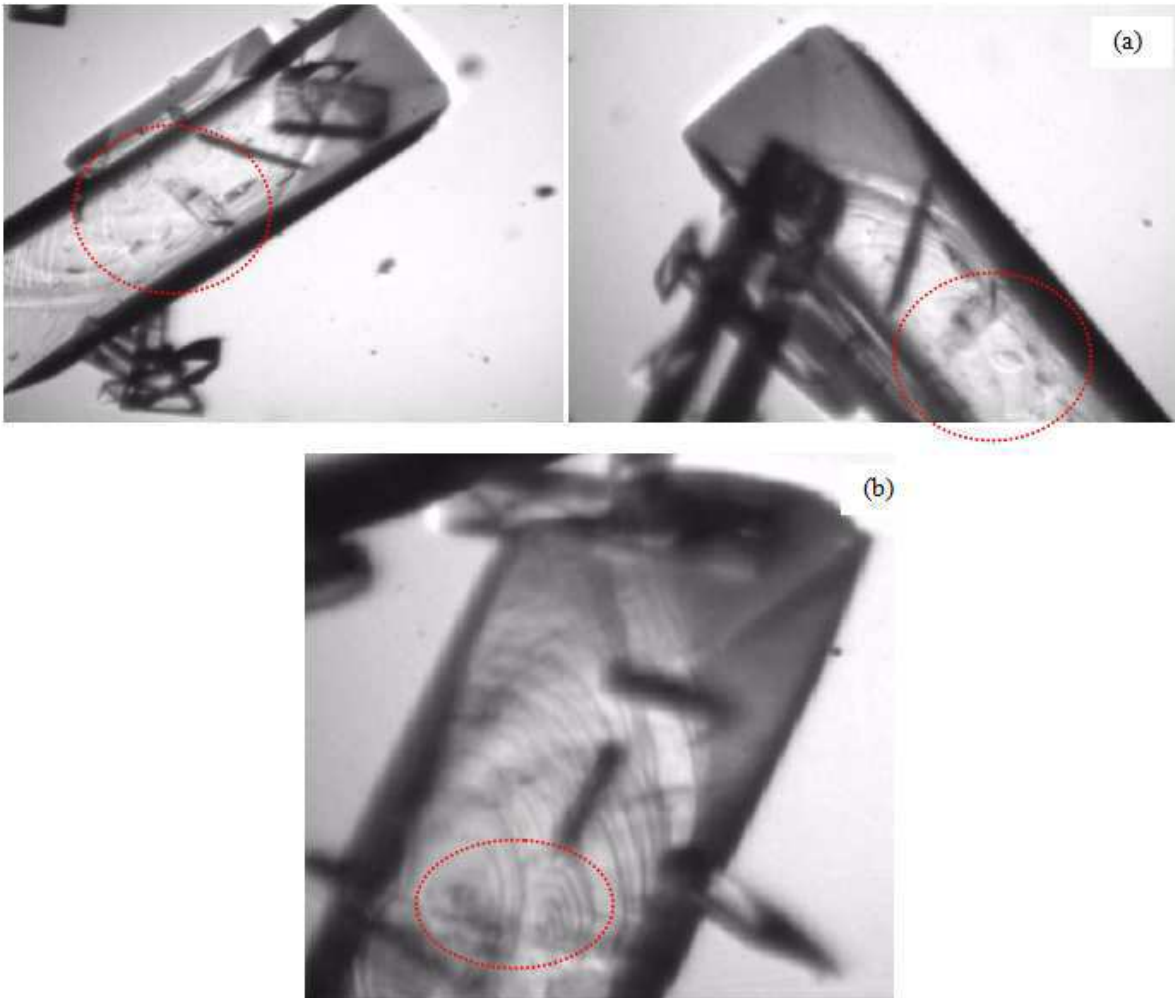


Figure 4- 49: Illustration des sources de génération de vagues de croissance observées expérimentalement. Images acquises in situ lors d'une cristallisation par refroidissement à -30°C/h en présence de 0.0008 mol/L de NiSO_4 . (a) : Nucléation 2D, (b) : macro-spirales et mécanisme BCF.

De plus, d'autres études montrent qu'une distinction entre les deux mécanismes est difficile à établir. En effet, Sangwal et Mielniczek-Brzóška [4], [5] analysèrent les vitesses de croissance expérimentales de l'AO en présence d'impuretés en utilisant trois modèles cinétiques différents :

- Le modèle de diffusion en surface BCF
- Le modèle faisant appel à une source complexe de dislocation vis
- Le modèle de nucléations multiples.

L'utilisation des deux premiers modèles est justifiée par la présence de « macroscopic growth hillocks » sur les surfaces morphologiquement importantes au niveau des cristaux, aussi bien en absence qu'en présence d'impuretés.

L'utilisation du troisième modèle est également justifiée par le fait que les données expérimentales, à l'exception de l'intervalle à faibles sursaturations, s'ajustaient parfaitement à ce

modèle. De plus, la fonction d'ajustement qui décrivait le mieux les données expérimentales en présence d'impuretés, était celle qui correspondait au modèle de croissance par nucléation 2D.

Compte tenu des données bibliographiques et des observations expérimentales, il est difficile de conclure à un mécanisme en particulier. Les deux pouvant coexister dans des domaines de sursaturations différents et même pour un même domaine de sursaturation. Ceci est d'autant plus vrai que les expériences de cristallisation réalisées dans le cadre de ce travail, permet de balayer un intervalle de sursaturation assez large.

De plus, cette distinction est purement mécanistique et peut s'avérer inutile. En effet, dans l'application qui nous intéresse, à savoir, simuler l'effet des impuretés sur la base du modèle de Kubota-Mullin, la référence en termes de croissance est celle du produit pur, lequel croît par mécanisme BCF. La modélisation par bilan de population permettra de déceler par la suite si la distinction des mécanismes de croissance et donc le choix des expressions des cinétiques de croissance en présence d'impuretés est à prendre en compte ou non.

4.3.5.3 Effet de la vitesse de refroidissement et de la concentration de sulfate de nickel sur la taille des cristaux et les distributions granulométriques

Les figures 4-50 (a) et (b) présentent un exemple de distributions granulométriques obtenues à deux vitesses de refroidissement : -30°C/h en (a) et -5°C/h en (b) pour le système pur et avec deux concentrations extrêmes en NiSO_4 : 0.25% (m/m) et 5.4% (m/m).

Avant de commenter les distributions de taille des cristaux, il faut souligner que les résultats obtenus sont à prendre avec précaution car soumis à une limitation importante. Dans un souci de comparaison avec le système pur, nous nous sommes intéressés à la distribution granulométrique finale. Dans cette configuration, nous sous-estimons de façon considérable le nombre de particules fines, car celles-ci, très nombreuses, sont difficiles à individualiser. Surestimer le nombre de particules de taille plus importante favorise l'évaluation des vitesses de croissance globale mises en jeu dans ce type d'expérience.

D'après la figure 4-50, les particules ont une taille plus importante à faible vitesse de refroidissement pour une concentration donnée en impureté. Elles augmentent également de taille pour une vitesse de refroidissement donnée, lorsque la concentration en impureté diminue.

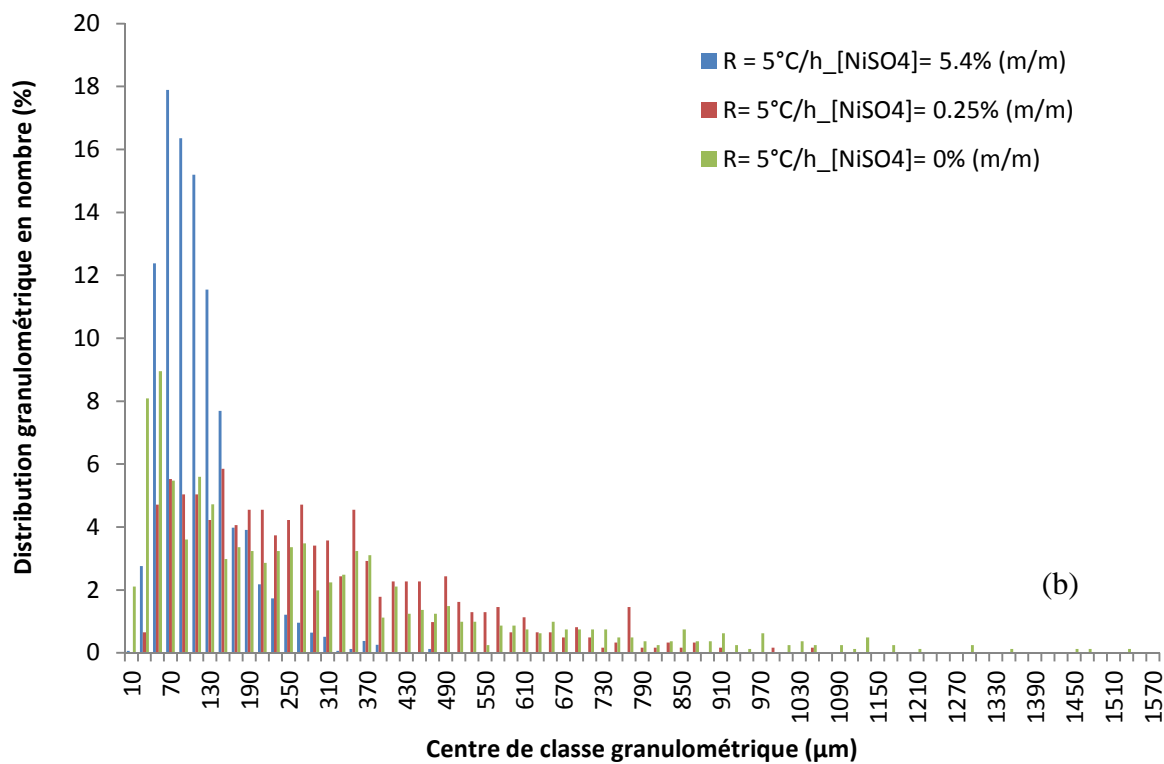
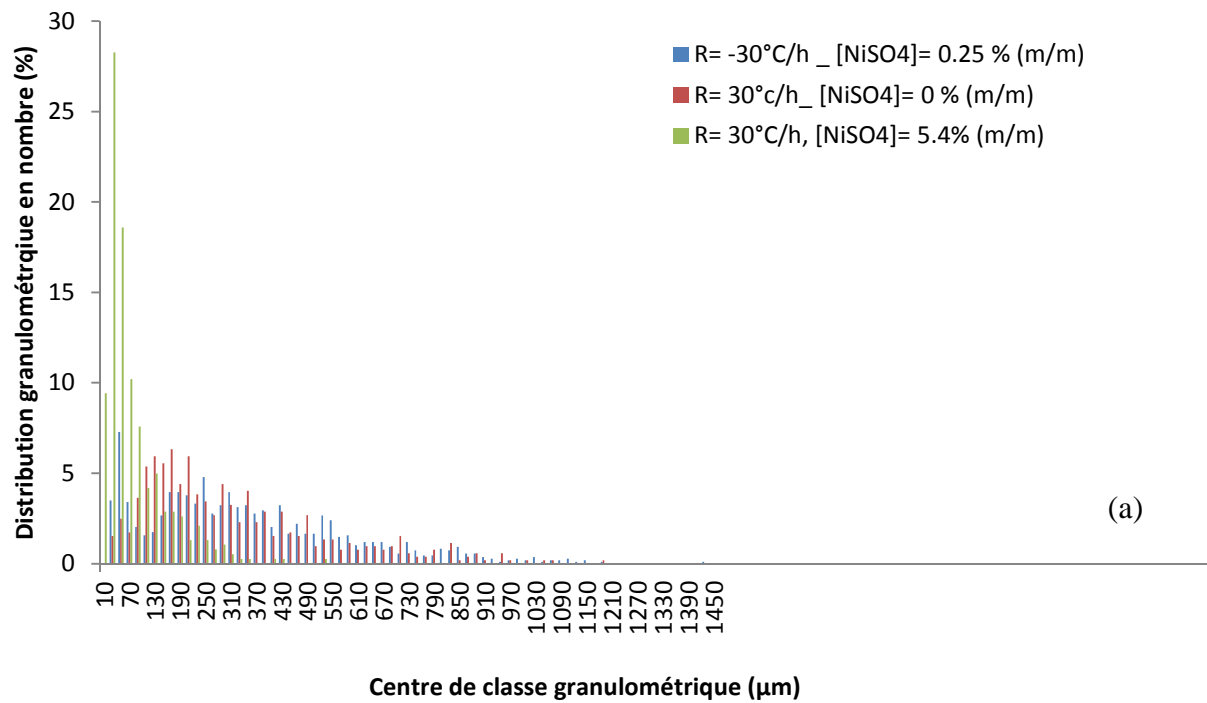


Figure 4- 50: Distributions granulométriques en nombre obtenues à deux vitesses de refroidissement : -30°C/h en (a) et -5°C/h en (b) pour le système pur et deux concentrations extrêmes en NiSO₄ : 0.25% (m/m) et 5.4% (m/m).

Afin d'avoir une meilleure visibilité des résultats, l'évolution de la taille moyenne des cristaux dans les deux directions, (001) dans le sens de la longueur et (010) dans le sens de la largeur, a été calculée, et les résultats sont présentées sur la figure 5-51 (a) et (b).

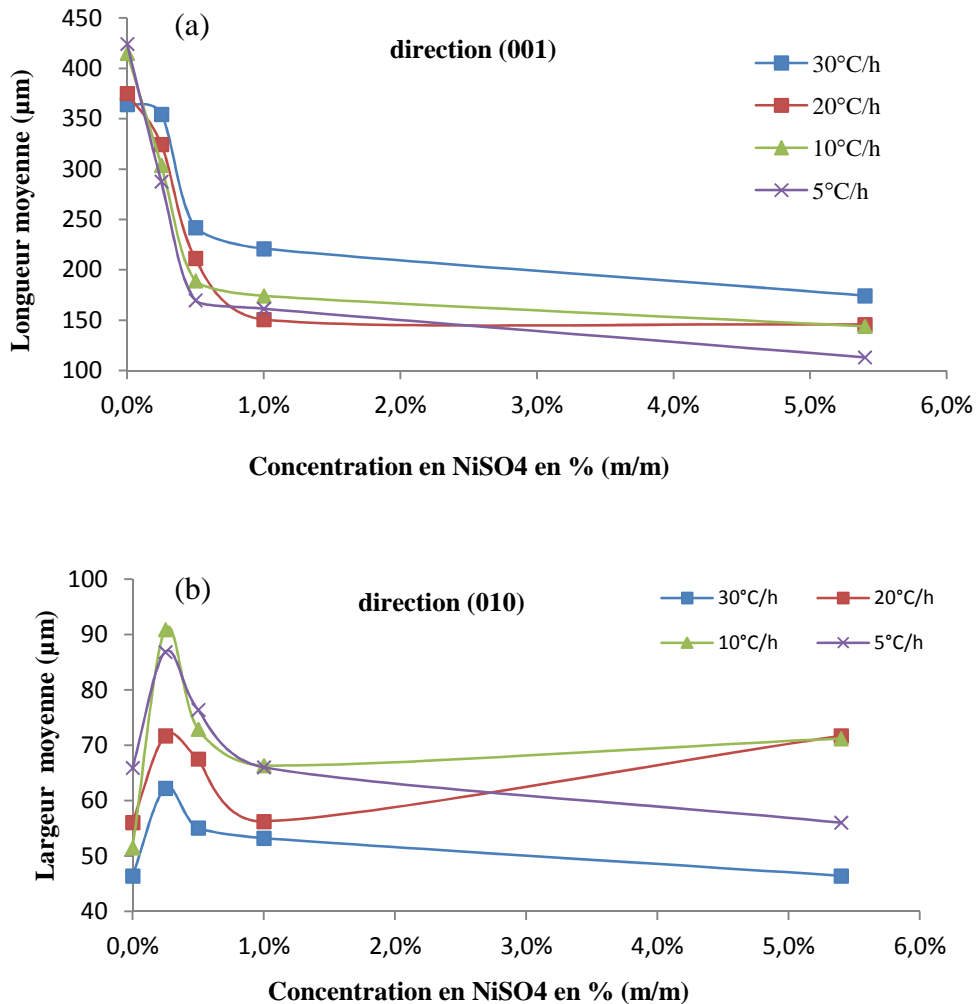


Figure 4- 51: Longueurs (a) et largeurs (b) moyennes des cristaux dans différentes conditions de concentration en impureté et de vitesse de refroidissement.

L'estimation des tailles réalisée grâce à l'analyse d'image montre une diminution prononcée de la longueur moyenne des cristaux et une augmentation de leur largeur moyenne, lorsque le système est soumis à l'impureté.

L'étendue de la diminution de la longueur moyenne dépend à la fois de la vitesse de refroidissement et de la concentration en impureté. Elle est d'autant plus importante que la concentration d'impureté est importante et que la vitesse de refroidissement est faible. L'effet le plus prononcé est observé pour une concentration d'impureté de 5.4% (m/m) et une vitesse de refroidissement de 5°C/h.

L'effet de l'impureté sur la largeur des cristaux est le suivant. La largeur augmente lorsque la concentration en impureté ainsi que la vitesse de refroidissement diminuent. L'augmentation la plus importante est observée pour une concentration d'impureté de 0.25 % (m/m) et une vitesse de refroidissement de 10 et 5°C/h.

La croissance est bloquée dans la direction (001), ce qui privilégie l'étalement des cristaux dans la direction (010).

Afin de montrer l'évolution simultanée de ces deux tailles caractéristiques, la figure 4-52 présente l'évolution du facteur de forme moyen, défini par le rapport longueur sur largeur, en fonction des vitesses de refroidissement et de la concentration en impureté. Il apparaît que ce rapport est d'autant plus faible que la concentration d'impureté est élevée que la vitesse de refroidissement est faible.

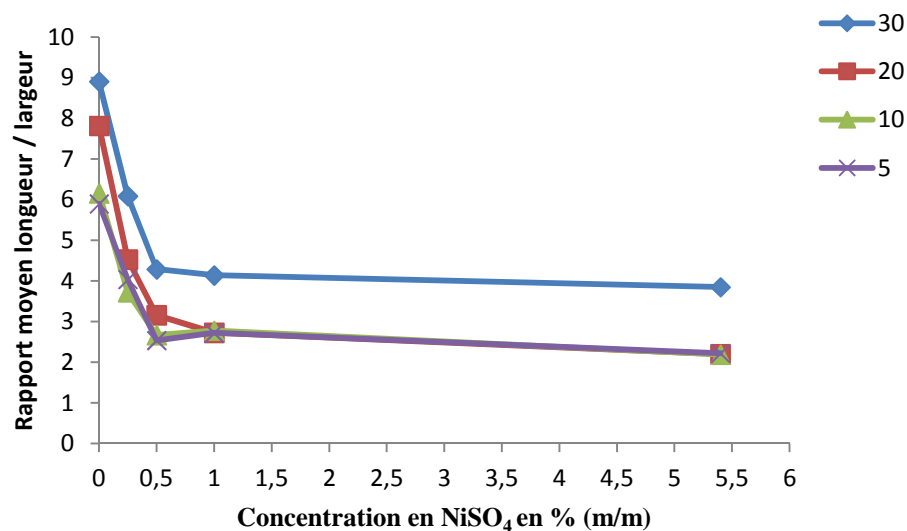


Figure 4- 52: Evolution du rapport longueur / largeur des cristaux dans différentes conditions de concentration en impureté et de vitesse de refroidissement (-30°C/h en bleu, -20°C/h en rouge, -10°C/h en vert et -5°C/h en violet).

4.3.6 Hypothèses sur le mode d'action des impuretés

A ce stade de l'étude, différentes questions se posent. En effet, quelle est la vraie nature de ou des impuretés impliquées dans le phénomène observé, en d'autres termes, l'ion sulfate jouerait-il un rôle ?

Si tel est le cas, par quel mécanisme et dans quelle mesure le sulfate et le nickel affecteraient-ils les vitesses de croissance des cristaux ? En d'autres termes, agissent-ils par adsorption et/ou par incorporation et quelles sont les caractéristiques thermodynamiques des deux mécanismes en question, à savoir, le coefficient de ségrégation et les constantes d'adsorption de Langmuir ?

Enfin, concernant l'adsorption, s'agit-il d'un phénomène d'adsorption immédiat ou transitoire, obéissant à une cinétique particulière qu'il est important de déterminer. Dans la mesure du

possible, nous allons tenter, ci-dessous, d'apporter quelques éclairages permettant d'émettre des hypothèses acceptables nécessaires à la modélisation des phénomènes observés.

4.3.6.1 Nature des ions impliqués en tant qu'impureté

Au cours de nos expériences, nous avons considéré comme impureté l'ion Ni^{2+} . Cependant, les premières observations SEM réalisées sur des cristaux prélevés en milieu impur, montrent l'existence de macles qui rappellent certains précipités du sulfate. Nous nous sommes donc questionnés sur l'éventuelle contribution de l'ion sulfate en tant qu'impureté.

Ceci semble d'autant plus possible, que le sulfate pourrait interagir avec les ammoniums de l'AO par le biais d'interactions électrostatiques, si ces derniers étaient exposés de façon majoritaire à la surface de certaines faces cristallines.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé deux expériences de cristallisation par refroidissement à $-30^\circ\text{C}/\text{h}$ en présence de 0.0019 mol/L de chlorure de nickel (a) et de sulfate d'ammonium (b). Les images présentées ci-dessous (Fig.4-53), ont été acquises in situ sur des cristaux formés lors de ces expériences, elles sont comparées aux cristaux purs (c) cristallisés dans les mêmes conditions.



Figure 4- 53: Images acquises in situ lors de cristallisations par refroidissement à $-30^\circ\text{C}/\text{h}$ en présence de : (a) 0.0019 mol/L de NiCl_2 , (b) 0.0019 mol/L de NH_4SO_4 et (c) solution d'AO pure.

Nous remarquons un effet prépondérant de l'ion nickel sur les modifications morphologiques que subit l'AO. Néanmoins, l'action du sulfate ne peut être écartée, car bien que les effets sur la morphologie soient moins bien prononcés, les propriétés de surface semblent être modifiées. Les cristaux sont plus fragilisés, prompts à la rupture et à l'attrition et présentent des extrémités plus arrondies, lorsqu'on les compare aux cristaux purs.

Pour s'en assurer nous avons comparé les profils de sursaturations obtenus lors d'une expérience de cristallisation par refroidissement à $-30^\circ\text{C}/\text{h}$ en présence de 0.0019 mol/L de NiCl_2 à ceux obtenus en présence de la même concentration de NiSO_4 .

Etant donné le caractère qualitatif de ces expériences, le suivi de la phase isotherme a été réalisé sur une période d'une heure.

L'expérience effectuée en présence de NH_4SO_4 a uniquement été suivie par caméra in situ du fait de l'indisponibilité de la sonde ATR-FTIR au moment de la réalisation de cette expérience.

Les profils de sursaturation obtenus sont présentés sur la figure 4-54 ci-dessous.

D'après la figure 4-54, nous observons qu'en présence d'ions nickel uniquement, la première vague de nucléation a été déclenchée plus précocement, la consommation de la sursaturation en première phase est légèrement différente du cas NiSO_4 et surtout, l'inhibition des phénomènes de nucléation et de croissance en seconde phase est plus importante. Ceci confirme l'existence d'une compétition entre les ions nickel et sulfate lorsqu'ils sont présents conjointement dans la solution.

Ainsi, de ces différences structurales et de répartition de charges peuvent naître des différences en matière d'adsorption : une molécule (une impureté) peut s'adsorber spécifiquement sur une face et pas l'autre, ce qui engendrerait des profils de sursaturation différents.

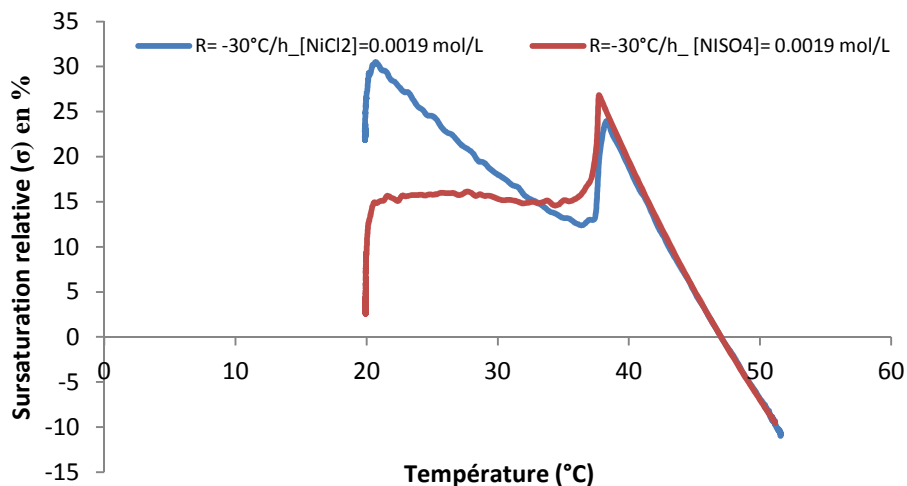


Figure 4- 54: Profils de sursaturation pour une opération de cristallisation par refroidissement à -30°C/h en présence de 0.0019 mol/L de NiCl_2 (trait bleu) et NiSO_4 (trait rouge)

Pour une meilleure compréhension des phénomènes impliqués, il est important de savoir si le phénomène d'adsorption compétitive porte sur les mêmes faces cristallines ou s'il s'agit d'une action spécifique de chaque impureté.

La nature des interactions et donc de l'effet que peut avoir une impureté sur la croissance cristalline, et surtout lorsqu'il s'agit de cristaux ioniques, comme c'est le cas ici, tient essentiellement à la structure cristalline.

Nous avons par conséquent fait appel à la technique de modélisation moléculaire afin d'estimer le potentiel électrostatique, la topographie et la constitution moléculaire des différentes faces des cristaux d'AO.

La théorie des énergies d'attachement, prévoit une forme d'équilibre qui se rapproche de celle proposée par Küppers [25], [26].

Les énergies d'attachement pour les différentes faces ont été corrigées afin d'obtenir une forme d'équilibre qui se rapproche du cristal théorique et donc de la forme que l'on observe le plus souvent au cours de nos expériences.

La simulation est réalisée sur un total de 4000 atomes, avec un rayon de coupure de 13\AA , ce qui est suffisant pour représenter la structure d'un petit cristal.

D'après les résultats de la simulation moléculaire, deux faces se sont révélées particulièrement intéressantes : les faces $\{010\}$ et $\{110\}$.

La face $\{010\}$ est assez escarpée. Elle est constituée d'une succession de sillons comprenant les oxygènes de l'oxalate et d'arrêtes constituées d'ions ammoniums exposés à la surface, comme on peut le voir sur la figure 4-55 (a).

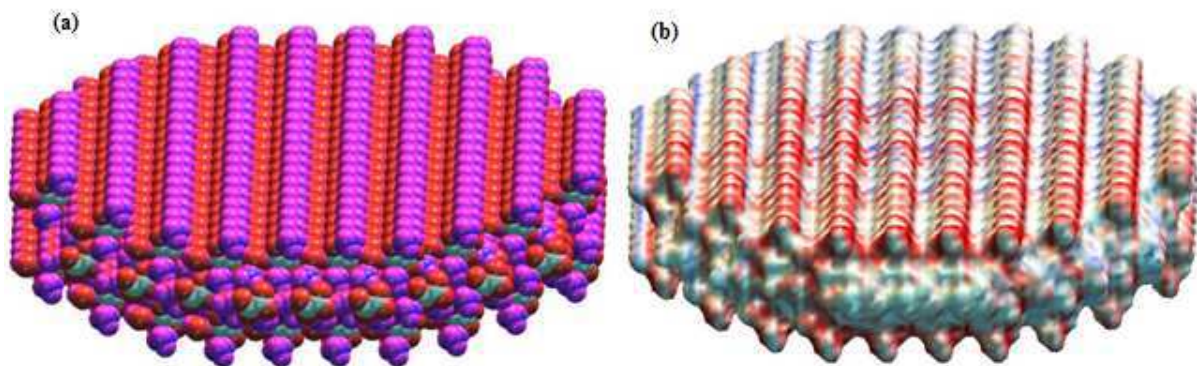


Figure 4- 55: (a) - Présentation de Van der Waals d'une surface cristalline d'un plan (010) (structure en volume). L'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le carbone sont respectivement en rouge, violet, bleu et en blanc. (b) - Présentation de la distribution de charge : charges positives en bleu et négative en rouge. L'intensité de la couleur reflète l'importance du potentiel électrostatique.

Comme le montre la figure 4-55 (b), cette face contient donc des puits électropositifs pouvant interagir avec les ions sulfates et des arrêtes électronégatives pouvant interagir avec les ions nickel. L'interaction sera conditionnée par la position et par la taille moléculaire des particules en question. A priori, sur cette face, il est possible d'avoir un phénomène d'adsorption compétitive entre les deux types d'impuretés avec probablement une prévalence de l'adsorption du nickel du fait de la topologie de la surface et de la taille de l'ion en question.

La deuxième face intéressante est la face $\{110\}$. Elle semble plus lisse avec une alternance de sillons et d'arrêtes faisant surtout apparaître des zones favorables à l'adsorption des ions sulfate.

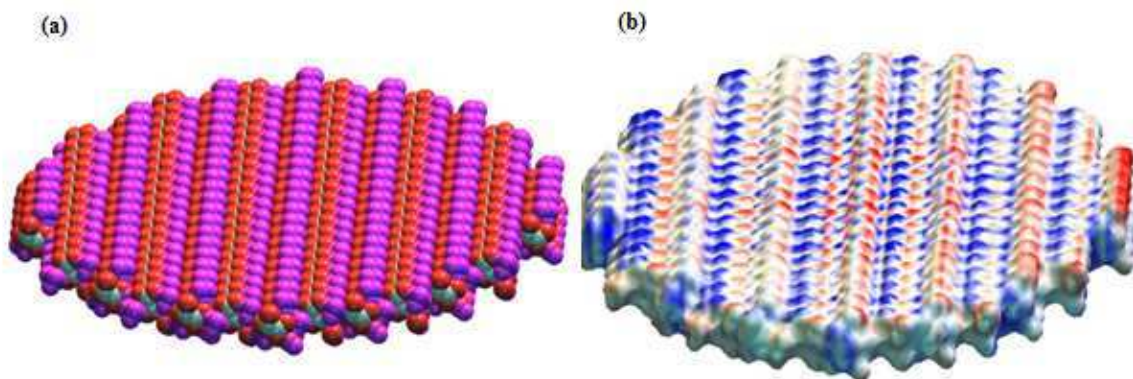


Figure 4- 56: (a) - Présentation de Van der Waals d'une surface cristalline d'un plan (110) (structure en volume). L'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le carbone sont respectivement en rouge, violet, bleu et en blanc. (b) – Présentation de la distribution de charge : charges positives en bleu et négative en rouge. L'intensité de la couleur reflète l'importance du potentiel électrostatique.

Ces premiers éléments permettent d'envisager un effet inhibiteur du sulfate sur la cinétique de cristallisation. Cette molécule peut gêner, de part son volume, l'accès du nickel à la surface cristalline, entrant ainsi en compétition avec ce dernier. Cette hypothèse n'a pas été envisagée au début de l'étude car il est généralement admis que les 'anions' ont très peu ou pas d'effet sur la croissance cristalline (Bennema dans [28]).

4.3.6.2 Mécanisme d'action des impuretés : Adsorption et / ou incorporation

Maintenant que nous avons établi l'action conjointe des ions nickel et sulfate, une deuxième question se pose : quel est le mécanisme d'action de ces impuretés ? Agissent elles par adsorption uniquement ou sont elles incorporées au niveau de la maille cristalline ?

Afin de déterminer le mécanisme mis en jeu, différentes analyses de caractérisation du solide produit en présence et en absence d'impuretés ont été effectuées et dont les résultats sont présentés en annexe 4-1.

La diffraction aux rayons X ainsi que l'analyse de texture des produits ne montrent pas de différences significatives permettant de conclure à des modifications des paramètres de maille ou à l'existence de phases différentes dans les cristaux, même pour la concentration 0.02 mol/L de NiSO₄.

L'analyse XPS et le spectre Raman sont des analyses de surface. Elles portent sur les premières couches cristallines, puisque la profondeur explorée au niveau de l'échantillon est de l'ordre de quelques nanomètres.

Sur ces mêmes échantillons, l'XPS montre la présence de traces de nickel et de sulfate (soufre) en surface. Bien qu'il s'agisse d'une analyse semi-quantitative, un doute subsiste quant à la présence de traces de sulfate du fait de la limite du seuil de détection.

L'analyse Raman montre une légère différence (shift + raies) au niveau de la première partie du spectre, qui porte justement sur la structure cristalline (maille).

Ceci montre bien que les ions nickel se retrouvent en surface, sans qu'il soit possible de conclure à une éventuelle incorporation. Si tel est le cas, il s'agirait probablement d'une incorporation en surface. Cette dernière pourrait résulter d'une incorporation au niveau de la maille, ou au niveau d'inclusions liquides présentes dans le cristal, ou tout simplement de résidus présents dans la couche de solution mère entourant la surface des cristaux et qui s'y seraient déposés lors du séchage des échantillons.

Afin d'avoir d'autres éléments de réponse, nous avons une nouvelle fois fait appel à la modélisation moléculaire pour juger de la possibilité d'une incorporation.

Les résultats de la simulation de l'adsorption des ions sulfate et nickel sur la face {101}, montrent que :

- l'ion nickel est lié par le biais de quatre liaisons de covalence dative avec trois oxygènes des ions oxalates adjacents et un oxygène de la molécule d'eau. Au vu de sa position, il se trouverait légèrement en dessous de la surface, la première couche directement exposée au milieu étant constituée d'ions ammoniums.
- le sulfate d'adsorbe également à la surface. Il interagit avec les atomes d'azote de deux ions ammoniums par interactions électrostatique et avec les atomes d'oxygènes de deux molécules d'eau par liaisons hydrogènes faibles.

Du fait de sa petite taille, et de la force des interactions de l'ion nickel avec l'environnement (liaison avec les ions oxalate et la molécule d'eau), il peut s'incorporer dans la structure cristalline, du moins sur une faible profondeur, alors que l'ion sulfate s'adsorberait en surface.

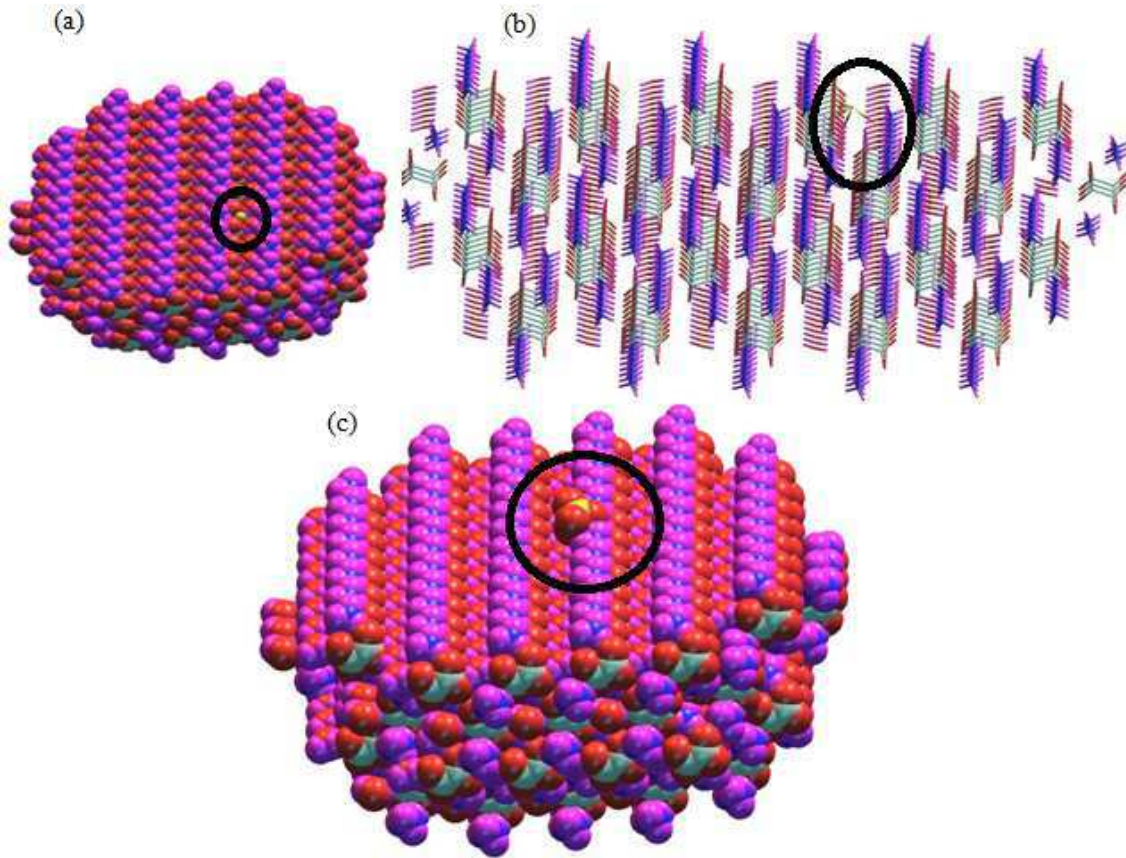


Figure 4- 57: (a) - Présentation de Van der Waals d'une surface cristalline d'un plan (010) (structure en volume) en présence de Nickel (volume *3 pour permettre sa visualisation). (b) - Présentation en bâtonnets d'une surface cristalline d'un plan (010) (structure en volume) en présence de Nickel, (c) - Présentation de Van der Waals d'une surface cristalline d'un plan (010) (structure en volume) en présence de Sulfate .L'hydrogène, l'azote et le carbone sont respectivement en rouge, violet, bleu et en blanc.

Au niveau de la face $\{110\}$, l'ion nickel interagit par covalence dative avec trois oxygènes d'oxalates adjacents et l'oxygène d'une molécule d'eau située au dessus des oxalates et exposée à l'extérieur de la face. Au vu de sa position, il s'agirait plus probablement d'une adsorption en surface, comme nous pouvons le voir sur la figure 4-58 (a) et (b).

De façon similaire à la face $\{010\}$, l'ion sulfate s'adsorberait en surface. (Cf. Fig. 4-58-(c)).

En conclusion, les ions sulfate et nickel agissent sur la croissance et la morphologie cristalline essentiellement par adsorption. L'incorporation du nickel ne peut être complètement exclue. Cette dernière possibilité est peu envisageable, et si tel est le cas, elle concernerait essentiellement la surface de la face $\{010\}$.

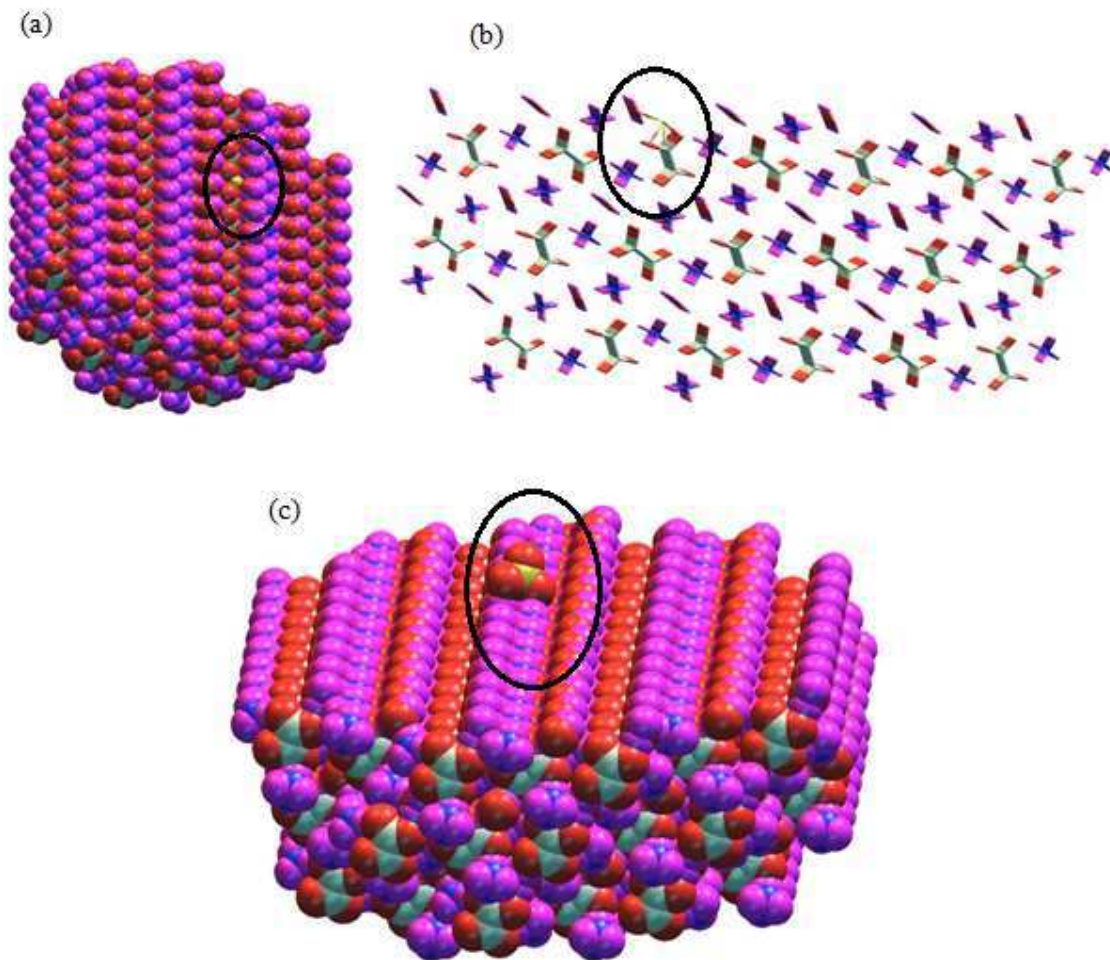


Figure 4- 58: (a) - Présentation de Van der Waals d'une surface cristalline d'un plan (110) (structure en volume) en présence de Nickel (volume *3 pour permettre sa visualisation). (b) - Présentation en bâtonnets d'une surface cristalline d'un plan (110) (structure en volume) en présence de Nickel, (c) - Présentation de Van der Waals d'une surface cristalline d'un plan (110) (structure en volume) en présence de Sulfate .L'hydrogène, l'azote et le carbone sont respectivement en rouge, violet, bleu et en blanc.

4.3.6.3 Caractérisation thermodynamique et cinétique de l'adsorption

4.3.6.3.1 Caractérisation thermodynamique de l'adsorption

La détermination de l'équilibre d'adsorption passe par la réalisation d'expériences qui déterminent la cinétique d'adsorption d'une impureté pour une concentration donnée et une température donnée. Il s'agit de suivre la cinétique d'adsorption en mesurant, au moyen d'une méthode appropriée, la concentration de l'impureté d'intérêt en fonction du temps. Lorsque cette dernière se stabilise, nous pouvons conclure à l'établissement de l'équilibre thermodynamique d'adsorption. La différence entre la concentration finale atteinte et la concentration initiale

introduite dans le milieu permet d'accéder à la quantité qui s'est fixée à la surface des cristaux. Moyennant un calcul faisant intervenir la surface spécifique des cristaux, nous accédons au taux de recouvrement pour une concentration donnée et une température donnée.

Une fois cette opération réalisée pour différentes concentrations en impuretés, et différentes température, la compilation des données permet de calculer l'énergie d'adsorption spécifique et donc la constante d'équilibre de Langmuir, isotherme utilisée par défaut.

Une quantité fixée de cristaux d'AO, dont la surface spécifique a été préalablement mesurée, est dispersée dans un volume fixe (la quantité de solide ne doit pas dépasser les 10% en volume) de solution saturée d'AO, afin d'éviter toute modification de la surface spécifique par l'occurrence de phénomènes de croissance ou de dissolution.

Ensuite, une quantité donnée de sulfate d'ammonium est ajoutée au milieu. Cette quantité est calculée sur la base des concentrations introduites lors des différentes opérations de cristallisation par refroidissement. Des concentrations intermédiaires ont également été testées afin d'avoir un nombre significatif de points expérimentaux.

Des prélèvements de la phase aqueuse sont effectués à intervalles réguliers. Le suivi des concentrations en sulfate se fait au moyen de la CI, et celles des ions nickel par ICP.

Les premières expériences ont été réalisées à température ambiante (25°C). L'examen des premiers résultats a révélé deux difficultés principales liées à la méthode utilisée :

- En effet, l'introduction du sulfate de nickel sous forme de poudre, implique une certaine cinétique de dissolution que nous n'avions pas anticipée. Les expériences de cristallisation étant réalisées avec des solutions dopées et préalablement dissoutes à plus de 50°C, la dissolution complète avait été vérifiée. A 25°C, ce n'était plus le cas. Il fallait donc procéder autrement et dissoudre tout d'abord le sulfate de nickel dans la solution saturée puis l'introduire.
- Malgré cela, l'évolution des concentrations en nickel, sulfate et en oxalate indiquait un autre phénomène. En effet, l'ajout d'impureté dans le milieu augmente la solubilité du produit, l'oxalate d'ammonium se dissout, sa surface est modifiée au cours du temps, ce qui rend les résultats difficilement exploitables.

Compte tenu de la difficulté liée à une détermination expérimentale des cinétiques et thermodynamiques d'adsorption des ions nickel et sulfate, la modélisation moléculaire offrait une autre possibilité pour l'estimation des énergies spécifiques d'adsorption sur les différentes faces cristallines.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4-15 suivant.

Tableau 4- 15 : Calcul des énergies d'adsorption du sulfate et du nickel sur les faces cristallines affectées par les deux impuretés. (Energies exprimées en kJ/mol).

Face	Energie d'attachement	Energie d'adsorption SO ₄ ⁻²	Energie d'adsorption Ni ²⁺	(Eatt-Eads) SO ₄ ⁻²	(Eatt-Eads) Ni ²⁺
110	-20.5	-26.85	-23.2	-6.4	-2.7
010	-0.5	-20.39	-23.7	-20.9	-24.2

Lorsque la différence entre les énergies d'attachement des plans et l'énergie d'adsorption d'une impureté sur ces mêmes plans est positive, l'adsorbat a peu d'influence sur la croissance de la face, en revanche quand elle est négative elle ralentit ou bloque la croissance de la face, et celle-ci s'étale.

De plus, plus cette différence d'énergie est faible, plus l'effet compétitif entre molécules de soluté et d'impureté est important et le devenir de cette face devient incertain.

D'après les calculs effectués, les faces dont la croissance est affectée par la présence des impuretés sont la face {010} puis dans une moindre mesure la face {110}, comme nous l'avons souligné plus en amont.

Le modèle d'énergie d'attachement s'applique aux cristaux dont la croissance se fait couche par couche (Stranski-Krastanov). Il s'agit surtout des cristaux organiques dans lesquels l'énergie de van der Waals prédomine et pour lesquels la croissance est très lente à faible sursaturation.

Dans les cristaux d'oxalate d'ammonium c'est l'énergie électrostatique qui prédomine, cependant, les énergies d'adsorption restent significatives quant à leur influence sur la croissance. C'est pourquoi il est important, à ce stade, de savoir dans quelle mesure les calculs ainsi obtenus sont valides et exploitables en vue de la modélisation par bilan de population.

Afin de valider les énergies calculées par modélisation moléculaire et donc les paramètres du champ de force, la comparaison de l'énergie totale du cristal obtenue par cette méthode et celle obtenue expérimentalement devrait permettre de conclure quant à la validité du champ de force utilisé et des calculs qui en découlent.

L'énergie du cristal calculée par GenMol® est de -443 kJ/mol.

Une méthode de mesure directe par calorimétrie, bien que difficile à exploiter, a été utilisée pour l'estimation de l'énergie du cristal.

En effet, l'AO commence à se décomposer à partir de 70°C. À partir de cette température l'eau s'évapore avec un maximum d'évaporation à 115°C et se poursuit jusqu'à 200°C.

Entre 200°C et 235°C puis entre 235°C et 300°C, un phénomène de fusion puis de vaporisation associée à une décomposition prennent place de façon concomitante [54]. Le diagramme DSC est représenté au niveau de l'annexe 4-1.

Ne disposant que de la méthode DSC pour estimer l'énergie du cristal, et malgré les restrictions que nous venons de souligner, nous avons tout de même calculé l'énergie de sublimation en

faisant l'approximation suivante : L'énergie de sublimation est la somme des énergies d'évaporation de l'eau de structure et de celle apparentée aux phénomènes de fusion / vaporisation.

L'intégration des pics obtenus par analyses DSC donne une « pseudo » énergie de sublimation dont la valeur est de 230 kJ/mol.

Comme l'énergie du cristal est approximativement deux fois supérieure à l'énergie de sublimation, on peut conclure que le champ de forces utilisé et donc les énergies d'adsorption calculées par GenMol® sont valides.

4.3.6.3.2 Caractérisation de la cinétique d'adsorption

Disposant des énergies d'adsorption respectives du sulfate et du nickel, il est possible de calculer des équilibres d'adsorption compétitive pour différentes températures et donc tout au long d'un profil de sursaturation qui évolue avec la température.

Il reste donc à déterminer la cinétique d'adsorption ou plus exactement de savoir s'il s'agit d'une adsorption immédiate (constante d'adsorption nulle) ou de type transitoire. S'il s'agit du dernier mécanisme, l'objectif est d'avoir une estimation de la constante de temps d'adsorption.

Afin d'y parvenir, nous avons entrepris des expériences de cristallisation par refroidissement réalisées pour différentes vitesses de refroidissement et différentes concentrations en impureté. Cependant, l'impureté est introduite à différents moments de la cristallisation du produit pur : au moment de la nucléation ou une fois que la cristallisation ait été bien amorcée.

Pour des raisons techniques (indisponibilité de la sonde ATR-FTIR), nous n'avons pas pu tester différentes configurations et la durée de la phase isotherme à 20°C n'est que d'une heure. Un exemple de résultats est rapporté sur les figures ci-dessous.

La figure 4-59 (a) représente trois opérations de cristallisation par refroidissement à -30°C/h, réalisées sur une solution d'AO pur, en présence de 0.02 mol/L de NiSO₄ dissous à 55°C et en présence de la même concentration de NiSO₄ introduite 10 minutes après le démarrage de la cristallisation. Pour ce dernier cas de figure, l'évolution de la sursaturation en fonction du temps est rapportée sur la figure 4-60 (b).

D'après les figures 4-59 (a) et (b), nous remarquons une nouvelle fois la reproductibilité des opérations de cristallisation, puisque les deux profils de sursaturation de la solution pure et celle avant introduction de l'impureté sont superposables. Notons également que l'ajout d'impureté (sous forme préalablement dissoute), n'affecte pas rapidement le profil de sursaturation, ce qui laisse supposer une constante de temps d'adsorption de l'ordre de 100 secondes (moment à partir duquel la sursaturation augmente).

Notons enfin, que le profil de sursaturation est différent de celui enregistré dans le cas de la solution initialement dopée, avec un blocage plus important. Ceci s'explique d'une part par la quantité d'impureté et de solide cristallin pur, disponibles au moment de l'introduction de l'impureté, et d'autre part, par la plage de température qui est en faveur d'une adsorption plus

importante. Nous observons néanmoins que la fin de l'opération dans les deux cas est similaire, avec un retour graduel vers l'état d'équilibre.

Une expérience similaire, réalisée avec la même concentration en impureté, introduite 10 minutes après le démarrage d'une opération de cristallisation réalisée avec une vitesse de refroidissement de $-5^{\circ}\text{C}/\text{h}$, fait apparaître une constante de temps d'adsorption de l'ordre de 180 secondes (Cf. Fig. 4-60).

Enfin, pour une concentration de NiSO_4 plus faible, de 0.0019 mol/L , introduite en deux temps, et une vitesse de refroidissement de $-5^{\circ}\text{C}/\text{h}$, la constante de temps d'adsorption est de 100 secondes pour la première introduction et de 240 secondes pour la seconde. Les profils de sursaturation sont similaires bien avant la phase dite isotherme. Notons par ailleurs, que suite à la première phase d'introduction de l'impureté, nous avons déclenché la cristallisation, sans doute une nucléation hétérogène.

A partir de ces données, nous pouvons émettre l'hypothèse d'une adsorption transitoire avec une constante de temps d'adsorption de l'ordre de la centaine de secondes. Sa valeur dépend à la fois de la quantité d'impureté introduite, de la sursaturation ainsi que de la température au moment de l'introduction de l'impureté. Cette dépendance de la constante de temps d'adsorption de la sursaturation rappelle les expériences de Kubota et Martins [34], [55]. Par ailleurs, une notion importante à laquelle nous n'avons pas encore fait appel est celle de l'efficacité d'adsorption, qui est inversement proportionnelle au produit (σT) et qui peut également intervenir dans la phénoménologie observée. Cependant, plus le produit (σT) est faible, ce qui se passe lorsque l'impureté est introduite tardivement, plus l'adsorption est efficace, et plus l'impureté est susceptible d'affecter rapidement le profil de sursaturation. De plus, d'autres phénomènes sont sûrement impliqués, notamment des modifications de l'énergie interfaciale, qui ne peuvent être explorées par le biais de ce type d'expériences.

Enfin, que ce type d'expérience permette ou non de trancher pour une cinétique d'adsorption donnée, faire d'emblée l'hypothèse d'une adsorption transitoire enlève une restriction, puisque s'il s'agit d'un mode transitoire, l'identification paramétrique du modèle d'EBP devrait renvoyer une valeur de constante de temps d'adsorption non nulle, dans le cas contraire, cette dernière serait nulle.

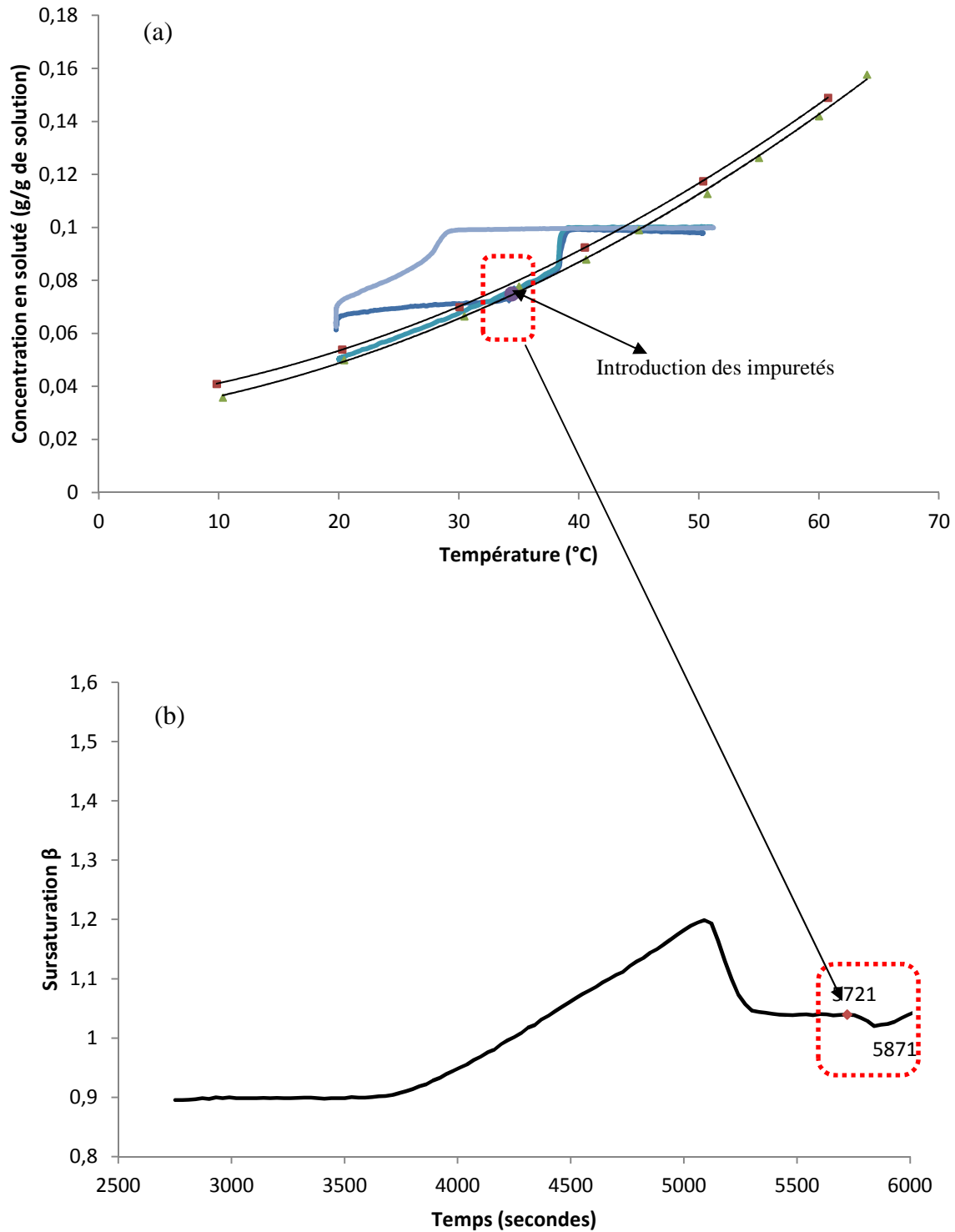


Figure 4- 59: (a) Profils de concentration (C en fonction de T) relatifs à des cristallisations par refroidissement à $-30^{\circ}\text{C}/\text{h}$, réalisées sur une solution d'AO pur (croix bleues), en présence de 0.02 mol/L de NiSO_4 dissoute à 55°C avant le démarrage du refroidissement (bleu claire) et en présence de la même concentration de NiSO_4 introduite 10

minutes (35.09°C soit à 5721s) après le démarrage de la cristallisation (bleu foncé). Pour ce dernier cas de figure, l'évolution de la sursaturation en fonction du temps est rapportée sur la figure 5-58 (b).

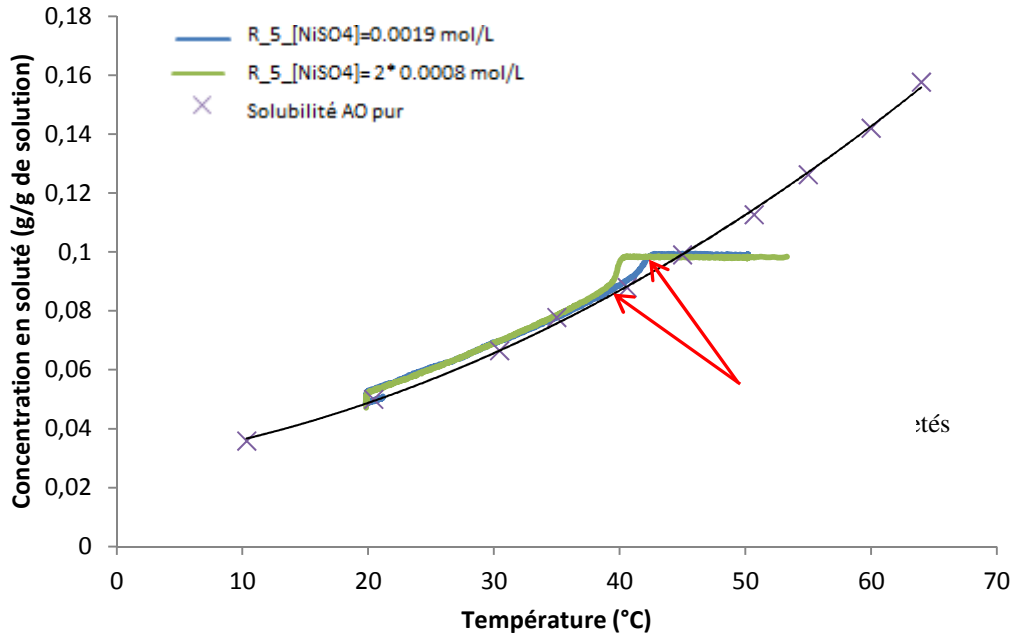


Figure 4- 60: Profils de concentration (C en fonction de T) relatifs à des cristallisations par refroidissement à $-5^{\circ}\text{C}/\text{h}$, réalisées sur une solution d'AO en présence de 0.0019 mol/L de NiSO_4 dissoute à 55°C avant le démarrage du refroidissement (vert) et en présence de la même concentration de NiSO_4 introduite en deux fois (courbe bleue, flèches rouges)

4.3.7 Estimation des cinétiques de croissance

Compte tenu de l'indisponibilité du matériel (ATR-FTIR et Chromatographe Ionique) lors de la réalisation de expériences de cristallisation en présence d'impuretés au moyen du dispositif 'cellule de croissance', il nous a été impossible de déterminer les cinétiques de croissance en présence d'impuretés. Cependant, nous avons fait le choix de présenter quelques résultats, certes qualitatifs, mais qui apportent néanmoins des éléments de compréhension quant aux phénomènes mis en jeu.

Il est également important de préciser que contrairement à la procédure suivie lors de l'investigation expérimentale, au moyen de la cellule de croissance, de la cinétique de croissance des cristaux d'AO purs, nous n'avons pas introduit de cristaux dans la cellule. Nous nous sommes contentés de suivre la cristallisation de la solution sursaturée et dopée par 1% (m/m d'AO pur) de NiSO₄, extraite à partir du réacteur à 1.5 L, filtrée (3 filtres consécutifs avec diamètres de pores décroissants), et alimentant la cellule. Du fait du refroidissement, la cristallisation se produit dans la cellule en absence d'agitation mécanique.

La présence du sulfate de nickel provoque un retard à la nucléation, puisque celle-ci a été déclenchée à des températures inférieures à celles observées pour l'AO pur. Contrairement à ce que nous avons observé lors des expériences de cristallisation réalisées dans le réacteur de 2.5 L (Cf. Fig. 4-38), ce retard à la nucléation est d'autant plus important que la rampe de refroidissement est faible, comme nous pouvons le voir sur le tableau 4-16 ci-dessous.

Cette observation suggère que les phénomènes d'échelle, probablement en lien avec les conditions hydrodynamiques, affectent également le mode d'action des impuretés.

Tableau 4-16: Température de nucléation (T) au sein de la cellule de croissance en présence et en absence de NiSO₄ en fonction de la vitesse de refroidissement.

Vitesse de refroidissement (°C/h)	T de nucléation impur (°C)	T de nucléation pur (°C)	ΔT (°C)
5	44.6	38.2	6.4
10	41.8	37.2	4.6
20	40.2	36.1	4.1
30	39.6	35.8	3.8

A cette concentration d'impuretés, les cristaux évoluant dans la cellule présentent des caractéristiques morphologiques similaires à celles des cristaux issus des opérations de cristallisation réalisées dans les mêmes conditions expérimentales (vitesse de refroidissement et concentration en NiSO₄) dans le réacteur de 2.5 L. Cependant, contrairement à ces derniers, les cristaux évoluant dans la cellule, semblent moins abîmés et leurs surfaces beaucoup plus lisses et nettes, sans doute, du fait de l'absence de l'agitation mécanique, comme on peut le voir sur l'image 4-61 ci-dessous.

Par ailleurs, en addition à l'impossibilité de mesurer la sursaturation dans le réacteur, il s'est également avéré qu'il était très difficile, voire impossible, de suivre pour un cristal donné, apparu au moment de la nucléation, l'évolution de ses longueurs caractéristiques au cours du temps. En effet, des cristaux affluent en permanence suite à la nucléation et gênent la visualisation. Malgré

ces restrictions, nous avons remarqué qu'en présence de cette concentration d'impuretés, la croissance des cristaux se fait en deux temps.

Juste après la nucléation, la croissance est rapide et mais inférieure à la vitesse de croissance des cristaux d'AO purs. Cependant, après cette première phase, dont la durée varie en fonction de la vitesse de refroidissement (elle est plus importante pour les fortes vitesses de refroidissement), la vitesse de croissance des cristaux diminue et tend à s'annuler. Au même moment, nous observons l'apparition d'un grand nombre de cristaux de petite taille, lesquels croissent très lentement.

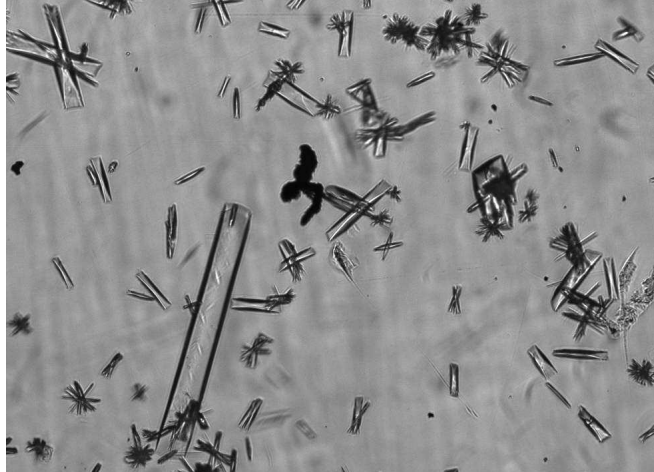


Figure 4- 61: Photographie obtenue par microscopie optique sur des cristaux d'AO issus de la cristallisation d'une solution d'AO à 0.1 g/g de solution, dopée par 1% (m/m d'AO pur) de NiSO₄. Vitesse e refroidissement -30°C/h (agrandissement x 4).

Afin d'illustrer ces propos, une série de photographies acquises à différents instants lors d'une cristallisation par refroidissement à -20°C/h est présentée dans la figure 4-62 ci-dessous.

D'après ces images, la nucléation primaire est peu intense en début de cristallisation alors que la croissance semble importante (cf. Fig.4-62 (a), (b) et (c)). 21 minutes après le début de la cristallisation, la nucléation devient de plus en plus importante (cf. Fig. 4-61 (d), (e), (f)). En effet, le nombre de petites particules devient de plus en plus important, surtout lors de la phase isotherme à 20°C, représentée par les images 4-62 (e) et (f), où l'on assiste à une seconde vague de nucléation sous la forme d'une explosion (burst) de particules.

Bien que le nombre des particules augmente, la taille des particules présentes avant 'l'explosion' ne semble pas se modifier, ce qui suggère que la croissance est très faible à ce stade de la cristallisation. Ces images suggèrent que le système résorbe son écart à l'équilibre (consommation de l'excédent de sursaturation accumulé du fait de la présence d'impuretés), par la création et la croissance très limitée d'un grand nombre de particules et ce indépendamment de la fragmentation mécanique (agitation ou collisions entre cristaux).

Si l'on observe plus attentivement les images (cf. Fig. 4-63 (e) et (f)), nous pouvons remarquer que la surface des cristaux se modifie, essentiellement au moment où la croissance cristalline devient très faible. En effet, la surface des cristaux semble plus rugueuse et moins régulière à certains endroits, notamment au niveau des extrémités qui semblent brisées. Ces irrégularités de

surface peuvent induire un mécanisme de nucléation secondaire [56],[57] qui se produirait en addition à la nucléation primaire, à partir de ‘pseudo clusters’ situés essentiellement à la surface des cristaux ou à partir de fragments cristallins se détachant à partir des ces surfaces irrégulières (macro-marches) et qui se développeraient dans le bulk, dans des conditions favorables de sursaturation et de température.

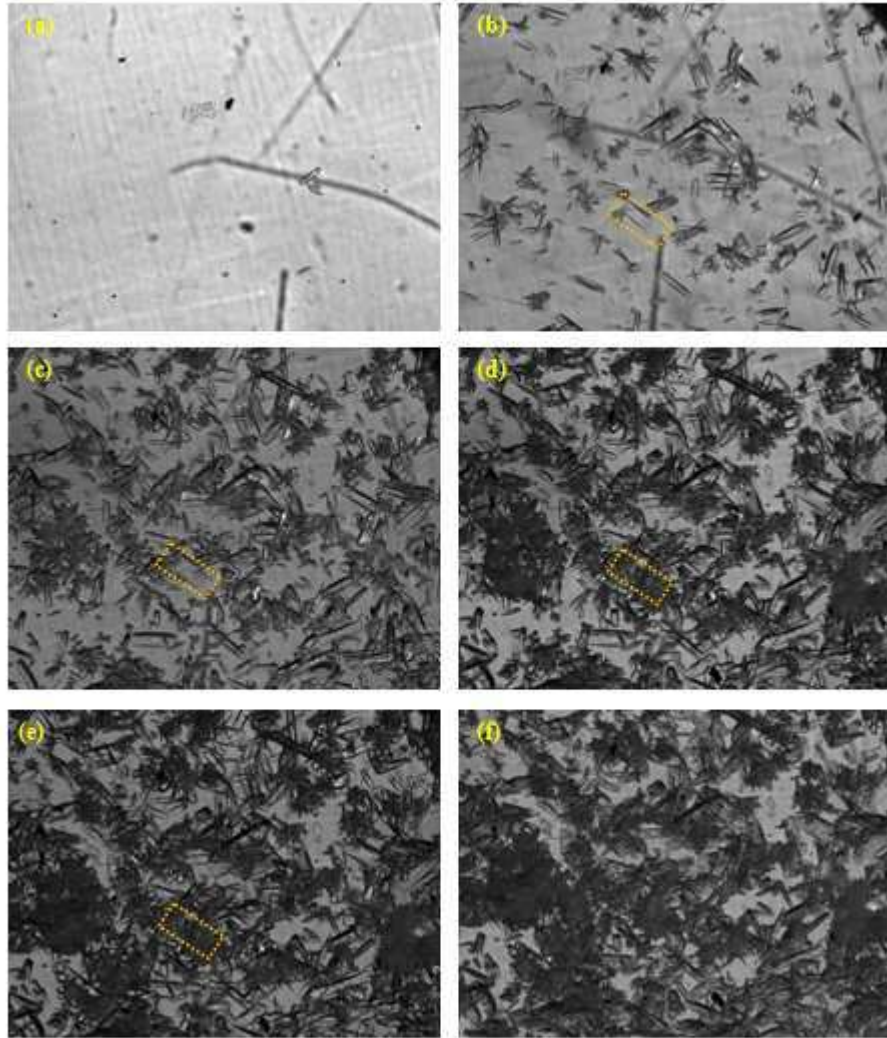


Figure 4- 62: Photographie obtenue par microscopie optique sur des cristaux d’AO issus de la cristallisation d’une solution d’AO à 0.1 g/g de solution, dopée par 1% (m/m d’AO pur) de NiSO₄. Vitesse e refroidissement -20°C/h (agrandissement x 4) : (a) – t₀ = Nucléation, (b)- t₀+12 min, (c) – t₀+ 21 min, (d)- t₀+ 44 min, (e)- t₀+ 65 min, (f)- t₀+ 153 min. les phases (e) et (f) correspondent à la phase isotherme à 20°C.

Flood [58] a récemment publié un article qui synthétise de nombreux travaux portant sur un mécanisme d’interaction entre la vitesse de croissance cristalline et les caractéristiques de la surface des cristaux en croissance, et la manière dont cette relation peut influencer le design de cristallisoirs industriels.

Cet article montre que la croissance cristalline dans un domaine de sursaturation élevée provoque une dégradation de la surface cristalline, laquelle devient rugueuse, probablement en raison de l’incorporation imparfaite d’unités ou clusters de croissance. L’effet devient plus prononcé

lorsque la vitesse de croissance est élevée ou que le temps d'exposition des cristaux à ce degré de sursaturation est élevé. Ce mécanisme nécessite que la sursaturation dépasse un niveau seuil, dit « de transition rugueuse macroscopique », qui est variable selon les cristaux. À titre d'exemple, ce seuil est relativement bas (2.5 à 3.9%) pour les cristaux de saccharose.

Toujours selon le même auteur, le relation entre surface et vitesse de croissance semble être associé à l'énergie superficielle du cristal de la façon suivante : les surfaces cristallines dont l'énergie interfaciale est élevée sont celles qui présentent une dégradation même à faibles niveaux de sursaturations et une vitesse de croissance très faible, une fois que la transition rugueuse se produit. Le phénomène semble également lié à la dispersion des vitesses de croissance [58] et à l'adsorption d'impuretés [28].

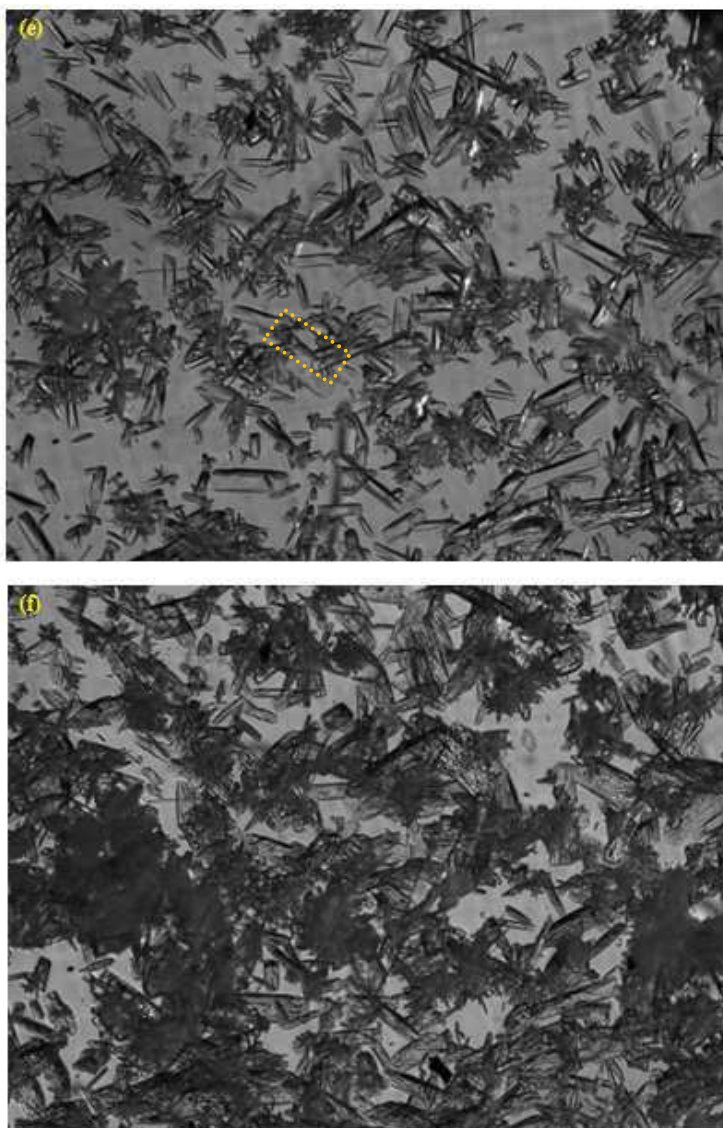


Figure 4- 63: Photographie obtenue par microscopie optique sur des cristaux d'AO issus de la cristallisation d'une solution d'AO à 0.1 g/g de solution, dopée par 1% (m/m d'AO pur) de NiSO₄. Vitesse e refroidissement -20°C/h (agrandissement) : (e)- t₀+ 65 min, (f)- t₀+ 153 min. Les phases (e) et (f) correspondent à la phase isotherme à 20°C.

Enfin, si l'on s'intéresse à la température à laquelle se produit la deuxième vague de nucléation en fonction des différentes vitesses de refroidissement, nous constatons, que pour cette concentration de NiSO₄, 'l'explosion' de fines particules se produit autour de (33.5 ± 0.5) °C, pour les quatre vitesses de refroidissement investiguées (-5, -10, -20 et -30°C/h).

De plus, les images acquises in situ lors de cristallisations réalisées dans les mêmes conditions expérimentales (vitesse de refroidissement et concentration de NiSO₄), au sein du réacteur de 2.5 L, montrent des températures similaires (33 ± 0.5°C).

Comme ce résultat est en accord avec les images acquises in situ dans le grand réacteur (2.5 L), nous avons déterminés par visualisation des films ces températures pour différentes vitesses de refroidissement et différentes concentrations de NiSO₄. L'hypothèse selon laquelle cette température est indépendante de la vitesse de refroidissement s'est avérée justifiée.

Les températures auxquelles ces bursts de particules apparaissent sont les suivantes :

- 24.2 ± 0.7 °C pour [NiSO₄]= 0.02 mol/L ou 5.4 % (m/m)
- 34.8 ± 0.4 °C pour [NiSO₄]= 0.0038 mol/L ou 1 % (m/m)
- 35.8 ± 0.5 °C pour [NiSO₄]= 0.0019 mol/L ou 0.5 % (m/m)
- 36.7 ± 0.4 °C pour [NiSO₄]= 0.0008 mol/L ou 0.25 % (m/m)

Il semble que pour chaque concentration d'impureté, il existe une température critique à partir de laquelle la nucléation secondaire est déclenchée.

Il semble plus exact ici de considérer la température comme paramètre déterminant, et non de sursaturation car ce fût le facteur commun entre les différentes expériences réalisées à différentes vitesses de refroidissement. En effet, l'apparition d'une vague de nouvelles petites particules pour ces différentes expériences a eu lieu à des sursaturations différentes, sans qu'il soit possible de classer ces sursaturations selon un ordre précis qui dépendrait des vitesses de refroidissement. En revanche, nous avons remarqué que l'apparition de cette vague se produisait à une température donnée, laquelle variait peu en fonction des vitesses de refroidissement pour une concentration donnée d'impuretés.

Cette notion de température « d'explosion » associée aux observations expérimentales selon lesquelles des modifications macroscopiques de la surface cristalline (surface devenant rugueuses) à ce stade du procédé, fait penser à la notion de température de transition rugueuse de la croissance cristalline.

4.3.8 Conclusions : Caractérisation expérimentale du système AO+NiSO₄

Les techniques de suivi en ligne de l'évolution phases continue et dispersée de solutions d'oxalate d'ammonium monohydrate dopées avec des quantités variables de sulfate de nickel lors d'opérations de cristallisation par refroidissement linéaire ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- Le sulfate de nickel affecte la solubilité, la largeur de zone métastable, la taille et la morphologie cristalline.
- L'effet sur la solubilité semble s'expliquer par la théorie de l'adsorption, avec une nouvelle observation portant sur la notion de sursaturation résiduelle en fin de procédé. Cette dernière, selon nos observations, ne représenterait ni plus ni moins la concentration à l'équilibre de solubilité du nouveau système (AO+ impureté).
- Nous avons également mis en évidence des profils de sursaturation qui laissent supposer l'occurrence de phénomène de nucléations multiples (primaire et / ou secondaire) lors de l'évolution du système et qui, à notre connaissance, n'ont jamais été rapportés pour ce type d'expériences de cristallisation.
- Le sulfate de nickel affecte à la fois les mécanismes et cinétiques de nucléation et de croissance : il semblerait que la nucléation soit promue à faible concentration d'impureté alors qu'elle est fortement inhibée à forte concentration d'impureté.
- De la même façon, la croissance des faces cristallines est fortement affectée par la présence d'impuretés dans le milieu, aboutissant à la formation de cristaux maclée, moins longs, plus larges, plus fins et plus fragiles.
- Le nickel, impureté considérée au départ, est concurrencé par le sulfate. En plus d'observations directes, cet effet a été mis en évidence par la technique de modélisation moléculaire, avec une spécification des faces les plus affectées par la présence des deux impuretés (anion et cation) qui concorde bien avec les observations expérimentales et les données de la littérature. Elle a également permis l'estimation d'une énergie d'interaction pour les faces affectée et pour chaque impureté.
- L'incorporation des impuretés sera considérée négligeable. De la même façon, comme l'adsorption est un phénomène réversible portant sur une faible quantité d'ions (Ni²⁺ et SO₄²⁻) jouant le rôle d'impuretés, nous considérerons, dans le cadre de la modélisation que la concentration en impuretés dans le milieu est constante et égale à ce qui a été introduit au départ.
- Enfin, un modèle d'adsorption transitoire et compétitive des deux impuretés peut être envisagé en vue d'une modélisation ultérieure de l'effet des impuretés sur les cinétiques combinée de nucléation et de croissance.

4.4 Conclusion générale

Grâce à la complémentarité des techniques de suivi in situ employées dans le cadre de ce travail, les principales caractéristiques de la cristallisation par refroidissement linéaire et sans ensemencement de solutions aqueuses d'AO pures et en présence de quantités variables de sulfate de nickel, l'impureté, ont pu être mises en évidence.

Il a notamment été possible d'émettre l'hypothèse d'une possible transition de régime en termes de cinétiques ou de mécanismes de nucléation (primaire et / ou secondaire) et / ou de croissance en fonction des vitesses de refroidissement linéaires expérimentées, avec une sorte de régime intermédiaire pour l'intervalle de vitesse -12 à -20°C/h.

Ce type d'observation est assez intéressant et pose un certain nombre de questionnements théoriques peu explorés dans la littérature, pour lesquels nous tenterons dans la mesure du possible d'apporter des explications sur la base de la modélisation numérique des cinétiques des mécanismes mis en jeu lors de la cristallisation.

De la même façon, l'action des impuretés sur les cinétiques de nucléation, de croissance et sur la morphologie de croissance des cristaux a pu être qualifiée et certaines hypothèses nécessaires à la modélisation formulées sur la base d'observations expérimentales.

Disposant d'un nombre important de données expérimentales, il est maintenant important d'étudier dans quelle mesure, par quels mécanismes et quelles cinétiques de nucléation et de croissance il est possible de reproduire les comportements du système pur et impur. Cette étude permettra d'imputer aux phénoménologies observées sur les deux types de systèmes, des mécanismes particuliers qui en seraient à l'origine.

Dans le chapitre 5 suivant, nous présenterons les résultats de la modélisation en termes de cinétiques de nucléation et de croissance, les confronterons aux résultats expérimentaux et discuterons de leur pertinence et de leur limite.

Les principes de la modélisation mathématique d'opérations de cristallisation et la méthode de résolution choisie ainsi que sa mise en pratique sont présentés en annexe 5.

Références

- [1] K. Sangwal et K. Wójcik, « Investigation of metastable zone width of ammonium oxalate aqueous solutions », *Crystal Research and Technology*, vol. 44, n° 4, p. 363-372, avr. 2009.
- [2] K. Sangwal, A. Zdyb, D. Chocyk, et E. Mielniczek-Brzóska, « Effect of Supersaturation and Temperature on the Growth Morphology of Ammonium Oxalate Monohydrate Crystals Obtained from Aqueous Solutions », *Crystal Research and Technology*, vol. 31, n° 3, p. 267-273, 1996.
- [3] K. Sangwal, « Effect of impurities on the metastable zone width of solute-solvent systems », *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, n° 16, p. 4050-4061, août. 2009.
- [4] K. Sangwal et E. Mielniczek-Brzóska, « Effect of Fe(III) ions on the growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 233, n° 1-2, p. 343-354, nov. 2001.
- [5] K. Sangwal et E. Mielniczek-Brzóska, « Effect of Cr(III) ions on the growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 242, n° 3-4, p. 421-434, juill. 2002.
- [6] K. Sangwal et E. Mielniczek-Brzóska, « Study of segregation coefficient of Mn(II) impurity in ammonium oxalate monohydrate crystals and the relationship between segregation coefficient and growth kinetics », *Journal of Crystal Growth*, vol. 257, n° 1-2, p. 185-198, sept. 2003.
- [7] K. Sangwal et E. Mielniczek-Brzóska, « Effect of impurities on metastable zone width for the growth of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 267, n° 3-4, p. 662-675, juill. 2004.
- [8] K. Sangwal et E. Mielniczek-Brzóska, « Effect of cationic impurities on solubility and crystal growth processes of ammonium oxalate monohydrate: Role of formation of metal-oxalate complexes », *Crystal Research and Technology*, vol. 42, n° 6, p. 531-543, juin. 2007.
- [9] K. Sangwal et E. Mielniczek-Brzóska, « Study of copper complexes in saturated and unsaturated aqueous ammonium oxalate solutions containing Cu(II) impurity », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 258, n° 2, p. 199-205, sept. 2007.
- [10] K. Sangwal et T. Palczyńska, « On the supersaturation and impurity concentration dependence of segregation coefficient in crystals grown from solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 212, n° 3-4, p. 522-531, mai. 2000.
- [11] A. De Robertis; C. De Stefano; S. Sammartano; R. Scarcella, « Formation and stability of some dicarboxylate-NH₄⁺ complexes in aqueous solution at 25°C », *J.Chem.Research (S)*, p. 322-323, 1985.
- [12] B. Menczel, A. Apelblat, et E. Korin, « The molar enthalpies of solution and solubilities of ammonium, sodium and potassium oxalates in water », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 36, n° 1, p. 41-44, janv. 2004.
- [13] A. Seidell, *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds.*, Third ed. Van Nostrand, New York: , 1953.
- [14] A. Myerson, *Handbook of industrial crystallization*, 2^e éd. Boston: Butterworth-Heinemann, 2002.
- [15] J. Nývlt, R. Rychlý, J. Gottfried, et J. Wurzelová, « Metastable zone-width of some aqueous solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 6, n° 2, p. 151-162, Janvier.
- [16] N. Kubota, « A new interpretation of metastable zone widths measured for unseeded solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, n° 3, p. 629-634, févr. 2008.
- [17] S.Teychené, « Control of polymorphism in pharmaceutical crystallization process: application to the crystallization of Eflucimibe drug », INP thesis, 2004.
- [18] K.-J. Kim et A. Mersmann, « Estimation of metastable zone width in different nucleation processes », *Chemical Engineering Science*, vol. 56, n° 7, p. 2315-2324, avr. 2001.
- [20] J. W. Mullin, « Nucleation », in *Crystallization (Fourth Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001, p. 181-215.
- [21] N. Kubota, « A unified interpretation of metastable zone widths and induction times measured for seeded solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, n° 4, p. 548-554, févr. 2010.
- [22] M. Kobari, N. Kubota, et I. Hirasawa, « Simulation of metastable zone width and induction time for a seeded aqueous solution of potassium sulfate », *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, n° 19, p. 2734-2739, sept. 2010.
- [23] M. Kobari, N. Kubota, et I. Hirasawa, « Computer simulation of metastable zone width for unseeded potassium sulfate aqueous solution », *Journal of Crystal Growth*, vol. 317, n° 1, p. 64-69, févr. 2011.
- [24] M. Cadene et A. Fournel, « Phonons optiques de l'oxalate d'ammonium hydraté à 295 K et 10 K », *Journal of Molecular Structure*, vol. 37, n° 1, p. 35-57, mars. 1977.

- [25] H. Küppers, «The crystal structure of ammonium hydrogen oxalate hemihydrate », *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 29, n^o. 2, p. 318-327, févr. 1973.
- [26] H. Küppers, « Anisotropy of thermal expansion of ammonium and potassium Oxalates », *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 140, n^o. 5-6, p. 393-398, déc. 1974.
- [27] J. H. Robertson, « Ammonium oxalate monohydrate: structure refinement at 30°K », *Acta Crystallographica*, vol. 18, n^o. 3, p. 410-417, mars. 1965.
- [28] K. Sangwal, *Additives and crystallization processes: from fundamentals to applications*. Chichester England; Hoboken NJ: Wiley, 2007.
- [29] K. Sangwal, A. Zdyb, D. Chocyk, et E. Mielniczek-Brzóska, « Effect of Supersaturation and Temperature on the Growth Morphology of Ammonium Oxalate Monohydrate Crystals Obtained from Aqueous Solutions », *Crystal Research and Technology*, vol. 31, n^o. 3, p. 267-273, janv. 1996.
- [30] E. Mielniczek-Brzóska et K. Sangwal, « Study of the Growth Morphology of Ammonium Oxalate Monohydrate Crystals Obtained from Aqueous Solutions », *Crystal Research and Technology*, vol. 30, n^o. 6, p. 807-811, janv. 1995.
- [31] M. Jakubczyk, R. Misztal, « MORPHOLOGY AND KINETIC OF CRYSTAL GROWTH », *S. Physic.2007.N40.P.180-184*.
- [32] S. X. M. Boerrigter, H. M. Cuppen, R. I. Ristic, J. N. Sherwood, P. Bennema, et H. Meekes, « Explanation for the Supersaturation-Dependent Morphology of Monoclinic Paracetamol », *Crystal Growth & Design*, vol. 2, n^o. 5, p. 357-361, 2002.
- [33] S. D. Finnie, R. I. Ristic, J. N. Sherwood, et A. M. Zikic, « Morphological and growth rate distributions of small self-nucleated paracetamol crystals grown from pure aqueous solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 207, n^o. 4, p. 308-318, déc. 1999.
- [34] N. Kubota et J. W. Mullin, « A kinetic model for crystal growth from aqueous solution in the presence of impurity », *Journal of Crystal Growth*, vol. 152, n^o. 3, p. 203-208, juill. 1995.
- [35] Cabrera N and Vermilyea DA, « Growth of crystals from solution. In: Growth and Perfection of Crystals », *Proceedings*, p. 393-410, 1958.
- [36] A. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 5^e éd. Oxford [Oxfordshire] ; New York: Clarendon Press; Oxford University Press, 1984.
- [37] N. V. Plyasunova, M. Wang, Y. Zhang, et M. Muhammed, « Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions II. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Cu²⁺ at 298.15 K », *Hydrometallurgy*, vol. 45, n^o. 1-2, p. 37-51, mai. 1997.
- [38] K. Sangwal et E. Mielniczek-Brzóska, « Effect of cationic impurities on solubility and crystal growth processes of ammonium oxalate monohydrate: Role of formation of metal-oxalate complexes », *Crystal Research and Technology*, vol. 42, n^o. 6, p. 531-543, juin. 2007.
- [39] E. W. Berg, *Physical and Chemical Methods of Separation*,. New York: McGraw-Hill,, 1963.
- [40] L. Erdey, « Thermoanalytical properties of analytical-grade reagents Ammonium salts », *Talanta*, vol. 11, n^o. 6, p. 913-940, juin. 1964.
- [41] N. Kubota, J. Fukazawa, H. Yashiro, et J. W. Mullin, « Pseudo-solubilities of potassium sulfate caused by traces of chromium(III) salts under controlled pHs », *Journal of Crystal Growth*, vol. 143, n^o. 3-4, p. 287-293, oct. 1994.
- [42] N. Kubota, J. Fukazawa, H. Yashiro, et J. W. Mullin, « Impurity effect of chromium(III) on the growth and dissolution rates of potassium sulfate crystals », *Journal of Crystal Growth*, vol. 149, n^o. 1-2, p. 113-119, avr. 1995.
- [43] A. Mersmann, *Crystallization Technology Handbook*. CRC Press, 2001.
- [44] K. Sangwal, « On the nature of supersaturation barriers observed during the growth of crystals from aqueous solutions containing impurities », *Journal of Crystal Growth*, vol. 242, n^o. 1-2, p. 215-228, juill. 2002.
- [45] V. I. Bredikhin, V. P. Ershov, V. V. Korolikhin, V. N. Lizyakina, S. Y. Potapenko, et N. V. Khlyunov, « Mass transfer processes in KDP crystal growth from solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 84, n^o. 3, p. 509-514, sept. 1987.
- [46] D. Kashchiev et A. Firoozabadi, « Nucleation of gas hydrates », *Journal of Crystal Growth*, vol. 243, n^o. 3-4, p. 476-489, sept. 2002.
- [47] J. Nývlt, « Kinetics of nucleation in solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 3-4, p. 377-383, 1968.
- [48] D. Kashchiev, « Induction time », in *Nucleation*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000, p. 413-427.
- [49] I. Owczarek et K. Sangwal, « Effect of impurities on the growth of KDP crystals: On the mechanism of adsorption on {100} faces from tapering data », *Journal of Crystal Growth*, vol. 99, n^o. 1-4, Part 2, p. 827-831, janv. 1990.

- [50] I. Owczarek et K. Sangwal, « Effect of impurities on the growth of KDP crystals: Mechanism of adsorption on (101) faces », *Journal of Crystal Growth*, vol. 102, n° 3, p. 574-580, mai. 1990.
- [51] Mullin, J.W., A. Amatavivadhama, and M. Chakraborty, *J. Appl. Chem.*, p. 153, 1970.
- [52] E. Mielniczek-Brzóska et K. Sangwal, « Growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate single crystals from aqueous solutions containing Co(II) and Ni(II) impurities », *Crystal Research and Technology*, vol. 39, n° 11, p. 993-1005, nov. 2004.
- [53] Teng HH, Dove PM, and DeYoreo JJ, « Kinetics of calcite growth: Analysis of surface processes and relationships to macroscopic rate laws », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2255-2266.
- [54] L. Erdey, S. Gál, et G. Liptay, « Thermoanalytical properties of analytical-grade reagents: Ammonium salts », *Talanta*, vol. 11, n° 6, p. 913-940, juin. 1964.
- [55] P. M. Martins, A. Ferreira, S. Polanco, F. Rocha, A. M. Damas, et P. Rein, « Unsteady-state transfer of impurities during crystal growth of sucrose in sugarcane solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, n° 15, p. 3841-3848, juill. 2009.
- [56] J. Denk et G. D. Botsaris, « Fundamental studies in secondary nucleation from solution », *Journal of Crystal Growth*, vol. 13-14, p. 493-499, mai. 1972.
- [57] A. E. D. M. van der Heijden, J. P. van der Eerden, et G. M. van Rosmalen, « The secondary nucleation rate: a physical model », *Chemical Engineering Science*, vol. 49, n° 18, p. 3103-3113, sept. 1994.
- [58] A. E. Flood, « Feedback between crystal growth rates and surface roughness », *CrystEngComm*, vol. 12, n° 2, p. 313, 2010.

Liste des figures

Figure 4- 1 : Formule semi-développée de l'oxalate d'ammonium monohydrate	85
Figure 4- 2: Concentrations des différentes espèces présentes dans les solutions pures et saturées d'oxalate d'ammonium monohydrate en fonction du pH.	Error! Bookmark not defined.
Figure 4- 3 : (a) Mesures ATR-FTIR de la concentration en soluté lors d'opérations de cristallisations discontinues de l'AO pour des vitesses de refroidissement $R = -dT/dt = -30^{\circ}\text{C/h}$. (b) Profils de sursaturations relatives mesurées pour des vitesses de refroidissement $R = -30$ et -5°C/h	89
Figure 4- 4: Evolution du sous refroidissement maximum ΔT_{max} (a) et de la sursaturation maximale S_{max} (b) en fonction de la vitesse de refroidissement R (les déviations standards des résultats expérimentaux sont représentées par les barres d'erreur)	91
Figure 4- 5 : (a) Ordre de nucléation apparent et constante de nucléation estimés à partir de la mesure de LZM en utilisant les approches de Nyvlt et Kubota, (b) pentes et ordonnées à l'origine estimés à partir des mesures de LZM en utilisant "self-consistent" Nyvlt's method »' proposée par Sangwal, (c) pentes et ordonnées à l'origine estimés à partir des mesures de LZM en utilisant l'approche 3D-CNT de Sangwal.	93
Figure 4- 6 : (a) Evolution du temps d'induction en fonction de la vitesse de refroidissement. (b) Logarithme du temps d'induction en fonction de $1/(\ln S_{\text{max}})^2 T_{\text{max}}^3$	97
Figure 4- 7: Photographies de cristaux d'AO obtenus in situ après cristallisation par refroidissement et sans ensemencement (acquisition vidéo in situ). (a) $R = -5^{\circ}\text{C/h}$, (b) $R = -30^{\circ}\text{C/h}$	98
Figure 4- 8: Photographies de cristaux d'AO obtenus in situ après cristallisation par refroidissement et sans ensemencement à -5°C/h (a) photographie SEM (b) acquisition vidéo in situ.....	100
Figure 4- 9: (a)- Morphologie BFDH, (b) -Morphologie d'équilibre des cristaux d'AO purs d'après K. Sangwal [28].	101
Figure 4- 10: Différentes projections de la structure cristalline de l'AO: (a) projection [001] et (b) projection [010]. La projection (a) met en évidence les distances interatomiques et la nature des liaisons entre les différentes molécules et ions impliqués. Il est à noter que la projection [010] (b), est constituée de deux types d'unités de croissance disposées au niveau des couches A et B, et qui sont symétriques. Dans la figure (b), les grandes sphères noires, les sphères noires de taille moyenne, les sphères grises de taille moyenne, et enfin les petites sphères grises correspondent aux molécules ou atomes suivants : ammonium, oxygène, carbone, et molécule d'eau respectivement.[28].....	101
Figure 4- 11: Morphologies des cristaux d'AO obtenues expérimentalement.....	102
Figure 4- 12: (a) photographie SEM des 'growth hillocks' sur un cristal d'AO (x220). (b) macro-spirale sur les faces de type {021} (x160).....	104
Figure 4- 13: Morphologie de croissance des cristaux d'AO pour différentes vitesses de refroidissement.....	105
Figure 4- 14: Photographie SEM (x200) montrant un cristal d'AO avec des instabilités de surface et probablement des inclusions liquides	105
Figure 4- 15: (a). Photographies acquises par caméra in situ lors du suivi d'une opération de cristallisation par refroidissement de -5°C/h , (b). Photographies acquises par caméra in situ lors du suivi d'une opération de cristallisation par refroidissement à -30°C/h	107
Figure 4- 16: Distributions granulométriques comparées (CSD pour Crystal Size Distribution), pour les deux vitesses de refroidissement (-5 et -30°C/h)	108
Figure 4- 17: Profils de concentrations expérimentaux, pour les différentes vitesses de refroidissement (-5 , -7 , -10 , -12 , -20 et deux profils à -30°C/h).....	109
Figure 4- 18: Ecarts relatifs entre deux distributions granulométriques (CSD en nombre) représentatives de deux opérations de cristallisation par refroidissement à -20°C/h en fonction des classes de taille.....	110
Figure 4- 19: Evolution du rapport moyen des deux dimensions caractéristique des cristaux (Longueur / largeur) en fonction des vitesses de refroidissement.	110
Figure 4- 20 : Dispositif de suivi de la croissance cristalline en cellule par microscopie optique	112
Figure 4- 21: Vitesse de croissance mesurée sur quelques cristaux en fonction de la sursaturation. vitesse de refroidissement : (a) -30°C/h , (b) -10°C/h	113
Figure 4- 22: Evolutions simultanées des facteurs d'efficacité de la croissance (courbe bleue) et de la sursaturation (courbe noire) pour une taille caractéristique de $300\mu\text{m}$. Vitesse de refroidissement : (a) -10°C/h , (b) -30°C/h .116	
Figure 4- 23: Courbes de solubilités obtenues pour différentes températures et concentration en NiSO_4 , et confrontation avec les données de la littérature [8].....	121

Figure 4- 24: (a) Spéciation des différentes formes d'oxalate et d'ammonium en solution, en présence de différentes concentrations de sulfate de nickel à 25°C. Axe secondaire pour les espèces minoritaires : NH_3 , $[\text{Ni C}_2\text{O}_4]$, HC_2O_4^-	124
Figure 4- 24: (b) Spéciation des différentes formes d'oxalate et d'ammonium en solution, en présence de différentes concentrations de sulfate de nickel à 50°C. Axe secondaire pour les espèces minoritaires : NH_3 , $[\text{Ni C}_2\text{O}_4]$, HC_2O_4^-	125
Figure 4- 25: Evolution de la concentration en azote total et carbone total (mol /kg de solution) pour différentes concentrations de NiSO_4 et différentes températures : (a) 25°C, (b) 40°C, (c) 50°C.....	126
Figure 4- 26: Ecarts de solubilités simulés converties en g/g de solution entre l'AO pur et en présence de concentrations croissantes de NiSO_4 à 25, 40 et 50°C.	127
Figure 4- 27: logarithme de la solubilité (fraction molaire) en fonction de $1/T$ pour des solutions d'AO pur et en présence de concentrations croissantes de NiSO_4	129
Figure 4- 28: Profils de concentration en soluté lors d'opérations de cristallisation par refroidissement à -20°C/h et -10°C/h en présence de 0.02 mol/L de NiSO_4	132
Figure 4- 29: logarithme de l'inverse de la sursaturation résiduelle en fonction du logarithme de l'inverse de la température appliquée aux données de solubilité de l'AO en présence de 0.02 mol/L de NiSO_4	134
Figure 4- 30: Estimation de la solubilité du système (AO + NiSO_4) pour des concentrations de 0 % (AO pur et valeurs de solubilité visibles : violet) 0.25%, 0.5% et 1% (m/masse d'AO pur). Pour cette dernière concentration, les valeurs de solubilité sont visibles (rouge).	136
Figure 4- 31: Profils de sursaturation relative (σ) enregistrés lors d'opérations de cristallisation par refroidissement à -20°C/h pour des solutions d'AO pur et en présence de 0.25 % et 1% (m/m) de NiSO_4	137
Figure 4- 32: Profils de concentration du soluté AO enregistrés lors d'opérations de cristallisation par refroidissement à -30, -20, -10 et -5°C/h pour $[\text{NiSO}_4] = 0.5\%$ (m/masse d'AO)	138
Figure 4- 33 : Profil de concentration du soluté AO enregistrés lors d'opérations de cristallisation par refroidissement à -20 °C/h pour $[\text{NiSO}_4] = 5.4\%$ (m/masse d'AO)	139
Figure 4- 34: Images acquises in situ à différentes phases de la cristallisation par refroidissement à -20°C/h du système AO+ 5.4% (m/m) de NiSO_4 . (a) fin de première phase, (b) fin de deuxième phase, (c) milieu de troisième phase.	140
Figure 4- 35: Profil de concentration du soluté AO enregistrés lors d'opérations de cristallisation par refroidissement à -20 °C/h pour $[\text{NiSO}_4] = 0.25\%$ (m/masse d'AO)	142
Figure 4- 36: Images acquises in situ à différentes phases de la cristallisation par refroidissement à -20°C/h du système AO + 0.25% (m/m) de NiSO_4 . (a) première phase, (b) deuxième phase, (c) troisième phase.	143
Figure 4- 37 : Evolution de T_{max} (a) et β_{max} (b), en fonction de la concentration de NiSO_4 et de la rampe de vitesse de refroidissement R (°C/h).	147
Figure 4- 38: (a) Droites expérimentales permettant l'estimation de l'ordre de nucléation apparent et constante de nucléation estimés à partir de la mesure de LZM en utilisant les approches de Nývlt, (b) l'approche "self-consistent" Nývlt's like method »' proposée par Sangwal, (c) l'approche 3D-CNT de Sangwal. Les légendes représentent les différentes concentrations de NiSO_4 utilisées en mol/L.	152
Figure 4- 39: (a) Temps d'induction en fonction de la vitesse de refroidissement pour différentes concentrations de NiSO_4 . (b) Estimation du nombre d'entités constitutives du germe critique d'après l'approche de Kashchiev. Les légendes représentent les différentes concentrations de NiSO_4 utilisées en mol/L.	154
Figure 4- 40: Photographies SEM of de cristaux d'AO cristallisés à -20°C/h dans de l'eau pure (a) et en présence de $[\text{NiSO}_4] = 0.25\%$ (b) et 5.4% (c).	155
Figure 4- 41: Photographies SEM of de cristaux d'AO cristallisés : (a) à -30°C/h en présence de $[\text{NiSO}_4] = 5.4\%$ (m/m d'AO pur) et (b) : à -5°C/h en présence de $[\text{NiSO}_4] = 0.5\%$ (m/m d'AO pur)	155
Figure 4- 42: Photographies de cristaux d'AO cristallisés à -30°C/h en présence de $[\text{NiSO}_4] = 1\%$ (m/m d'AO pur): (a) microscopie optique, (b) photographie SEM.	156
Figure 4- 43: Présentation graphique de l'hypothèse formulée sur le mécanisme d'action de l'impureté sur la croissance des cristaux d'AO : (a) vues de perspective et (b) vues de face.	157
Figure 4- 44: Photographie SEM d'un cristal issu d'une cristallisation par refroidissement à -30°C/h en présence de 0.02 mol/L de NiSO_4 (x 90)	157
Figure 4- 45: Photographie acquises in situ de cristaux issus d'une cristallisation par refroidissement à -30°C/h en présence de 0.0008 mol/L de NiSO_4	158
Figure 5- 46: Présentation graphique de l'hypothèse formulée sur le mécanisme d'action de l'impureté sur la croissance des cristaux d'AO : (a) cristal pur avec des faces pyramidales disposées de la même façon en haut et en bas et (b) faces pyramidales disposées sur deux plans transverses.	159

Figure 4- 47: Illustration de vagues de croissance apparaissant à la surface des cristaux (Images acquises in situ lors d'une cristallisation par refroidissement à -30°C/h en présence de 0.0008 mol/L de NiSO ₄	160
Figure 4- 48: Illustration des sources de génération de vagues de croissance observées expérimentalement. Images acquises in situ lors d'une cristallisation par refroidissement à -30°C/h en présence de 0.0008 mol/L de NiSO ₄ . (a) : Nucléation 2D, (b) : macro-spirales et mécanisme BCF.....	161
Figure 4- 49: Distributions granulométriques en nombre obtenues à deux vitesses de refroidissement : -30°C/h en (a) et -5°C/h en (b) pour le système pur et deux concentrations extrêmes en NiSO ₄ : 0.25% (m/m) et 5.4% (m/m).163	163
Figure 4- 50: Longueurs (a) et largeurs (b) moyennes des cristaux dans différentes conditions de concentration en impureté et de vitesse de refroidissement.....	164
Figure 4- 51: Evolution du rapport longueur / largeur des cristaux dans différentes conditions de concentration en impureté et de vitesse de refroidissement (-30°C/h en bleu, -20°C/h en rouge, -10°C/h en vert et -5°C/h en violet).	165
Figure 4- 52: Images acquises in situ lors de cristallisations par refroidissement à -30°C/h en présence de : (a) 0.0019 mol/L de NiCl ₂ , (b) 0.0019 mol/L de NH ₄ SO ₄ et (c) solution d'AO pure.....	166
Figure 4- 53: Profils de sursaturation pour une opération de cristallisation par refroidissement à -30°C/h en présence de 0.0019 mol/L de NiCl ₂ (trait bleu) et NiSO ₄ (trait rouge).....	167
Figure 4- 54: (a) - Présentation de Van der Waals d'une surface cristalline d'un plan (010) (structure en volume). L'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le carbone sont respectivement en rouge, violet, bleu et en blanc. (b) - Présentation de la distribution de charge : charges positives en bleu et négative en rouge. L'intensité de la couleur reflète l'importance du potentiel électrostatique.....	168
Figure 4- 55: (a) - Présentation de Van der Waals d'une surface cristalline d'un plan (110) (structure en volume). L'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le carbone sont respectivement en rouge, violet, bleu et en blanc. (b) - Présentation de la distribution de charge : charges positives en bleu et négative en rouge. L'intensité de la couleur reflète l'importance du potentiel électrostatique.....	169
Figure 4- 56: (a) - Présentation de Van der Waals d'une surface cristalline d'un plan (010) (structure en volume) en présence de Nickel (volume *3 pour permettre sa visualisation). (b) - Présentation en bâtonnets d'une surface cristalline d'un plan (010) (structure en volume) en présence de Nickel, (c) - Présentation de Van der Waals d'une surface cristalline d'un plan (010) (structure en volume) en présence de Sulfate .L'hydrogène, l'azote et le carbone sont respectivement en rouge, violet, bleu et en blanc.	171
Figure 4- 57: (a) - Présentation de Van der Waals d'une surface cristalline d'un plan (110) (structure en volume) en présence de Nickel (volume *3 pour permettre sa visualisation). (b) - Présentation en bâtonnets d'une surface cristalline d'un plan (110) (structure en volume) en présence de Nickel, (c) - Présentation de Van der Waals d'une surface cristalline d'un plan (110) (structure en volume) en présence de Sulfate .L'hydrogène, l'azote et le carbone sont respectivement en rouge, violet, bleu et en blanc.	172
Figure 4- 58: (a) Profils de concentration (C en fonction de T) relatifs à des cristallisations par refroidissement à -30°C/h, réalisées sur une solution d'AO pur (croix bleues), en présence de 0.02 mol/L de NiSO ₄ dissoute à 55°C avant le démarrage du refroidissement (bleu claire) et en présence de la même concentration de NiSO ₄ introduite 10 minutes (35.09°C soit à 5721s) après le démarrage de la cristallisation (bleu foncé). Pour ce dernier cas de figure, l'évolution de la sursaturation en fonction du temps est rapportée sur la figure 5-58 (b).	177
Figure 4- 59: Profils de concentration (C en fonction de T) relatifs à des cristallisations par refroidissement à -5°C/h, réalisées sur une solution d'AO en présence de 0.0019 mol/L de NiSO ₄ dissoute à 55°C avant le démarrage du refroidissement (vert) et en présence de la même concentration de NiSO ₄ introduite en deux fois (courbe bleue, flèches rouges)	178
Figure 4- 60: Photographie obtenue par microscopie optique sur des cristaux d'AO issus de la cristallisation d'une solution d'AO à 0.1 g/g de solution, dopée par 1% (m/m d'AO pur) de NiSO ₄ . Vitesse e refroidissement -30°C/h (agrandissement x 4).	180
Figure 4- 61: Photographie obtenue par microscopie optique sur des cristaux d'AO issus de la cristallisation d'une solution d'AO à 0.1 g/g de solution, dopée par 1% (m/m d'AO pur) de NiSO ₄ . Vitesse e refroidissement -20°C/h (agrandissement x 4) : (a) - t ₀ = Nucléation, (b)- t ₀ +12 min, (c) - t ₀ + 21 min, (d)- t ₀ + 44 min, (e)- t ₀ + 65 min, (f)- t ₀ + 153 min. les phases (e) et (f) correspondent à la phase isotherme à 20°C.	181
Figure 4- 62: Photographie obtenue par microscopie optique sur des cristaux d'AO issus de la cristallisation d'une solution d'AO à 0.1 g/g de solution, dopée par 1% (m/m d'AO pur) de NiSO ₄ . Vitesse e refroidissement -20°C/h (agrandissement) : (e)- t ₀ + 65 min, (f)- t ₀ + 153 min. Les phases (e) et (f) correspondent à la phase isotherme à 20°C.	182

Liste des tableaux

Tableau 4- 1 : Estimation des paramètres cinétiques de nucléation en utilisant les données expérimentales issues de la mesure de La LZM en utilisant les différentes approches. Intervalle de confiance de 95%. ($m=1/\beta$).	92
Tableau 4-2 : Estimation des paramètres cinétique s K et f par l'application de l'approche de Nývlt modifiée développée par Sangwal.....	94
Tableau 4- 3 : Estimation des paramètres cinétique (A) et thermodynamique (B) par l'application de l'approche 3D-CNT de Sangwal.....	95
Tableau 4- 4 : Valeurs des constantes intermédiaires calculées pour l'estimation des paramètres cinétique (A) et thermodynamique (B) par l'application de l'approche 3D-CNT de Sangwal.....	95
Tableau 4- 5: Suivi de la croissance cristalline lors d'une cristallisation par refroidissement à -30°C/h	103
Tableau 4- 6: Comparaison des températures de nucléation entre le petit et le grand réacteur pour différentes vitesses de refroidissement.	112
Tableau 4- 7: Estimation des paramètres cinétiques de croissance obtenus pour le meilleur ajustement des vitesses de croissances expérimentales en fonction de la sursaturation pour différentes vitesses de refroidissement	114
Tableau 4-8: Détermination des paramètres d'ajustement des courbes de solubilité de l'AO en présence de différentes concentrations de NiSO_4	121
Tableau 4- 9: Ecarts de solubilités mesurés expérimentalement en g/g de solution entre l'AO pur et en présence de concentrations croissantes de NiSO_4 à 25, 40 et 50°C	128
Tableau 4-10: Valeurs des ΔH_s (Kj/mol) estimées par ajustement linéaire des données expérimentales collectées sur des suspensions d'AO pur et en présence de NiSO_4	130
Tableau 4- 11: Paramètres a et b de l'équation (4-13) déterminés par ajustement linéaire des données expérimentales et valeurs de $\ln(AS/J^*)$ et B déduits.....	149
Tableau 4-12: Estimation de la constante d'adsorption de Langmuir et de l'énergie d'adsorption à partir des paramètres estimés par les équations (4-12,4-13 et 4-14).	149
Tableau 4- 13: Estimation du paramètres cinétique K et de l'ordre de nucléation m par l'application de l'approche de Nývlt, Nývlt modifiée développée par Sangwal et des paramètres cinétique (A) et thermodynamique (B) par l'application de l'approche 3D-CNT de Sangwal.	153
Tableau 4-14: Estimation des paramètres cinétique s K et ordre de nucléation m par l'application de l'approche de Nývlt, Nývlt modifiée développée par Sangwal et des paramètres cinétique (A) et thermodynamique (B) par l'application de l'approche 3D-CNT de Sangwal.	153
Tableau 4- 15 : Calcul des énergies d'adsorption du sulfate et du nickel sur les faces cristallines affectées par les deux impuretés. (Energies exprimées en kJ/mol).....	174
Tableau 4-16: Température de nucléation (T) au sein de la cellule de croissance en présence et en absence de NiSO_4 en fonction de la vitesse de refroidissement.....	179

Chapitre 5 :

Résultats de la modélisation par bilan de population et identification cinétique

Ce chapitre est consacré à la modélisation des mécanismes de cristallisation de l'oxalate d'ammonium monohydrate pur et en présence de sulfate de nickel. Rappelons qu'il s'agit de cristallisations discontinues en mode hétérotherme réalisées à différentes vitesses de refroidissement linéaire et en présence de différentes concentrations d'impuretés.

La résolution des bilans de population par la méthode des caractéristiques est détaillée dans l'annexe 5-1 à laquelle le lecteur est prié de se référer.

Pour rappel, il s'agit de résoudre les bilans suivants (cf. Annexe 5-1) :

- Système AO pur

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \psi(L, t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial \psi(L, t)}{\partial L} = 0 \\ \psi(L, 0) = 0 \\ \psi(0, t) \cong \psi(L^*, t) = \frac{R_N(t)}{G(t)} \end{array} \right. \quad \text{Système 1}$$

- Système AO + NiSO₄

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \phi(L, t, \nu)}{\partial t} + G(t, \nu) \frac{\partial \phi(L, t, \nu)}{\partial L} = 0 \\ \phi(L, 0, \nu) = 0 \\ \phi(0, t, \nu) = \frac{R_N(t)}{G(t, \nu)} \delta(t - \nu) \end{array} \right. \quad \text{Système 2}$$

Où ν est le moment de l'apparition par nucléation d'une particule donnée, et donc $(t - \nu)$, la durée de l'exposition d'une particule aux impuretés.

Les données expérimentales obtenues par spectroscopie ATR et acquisition d'images in situ, sont utilisées pour identifier les cinétiques de cristallisation par résolution du bilan de population et identification paramétrique. Par ailleurs, l'analyse des résultats expérimentaux, présentée dans le chapitre 4, a permis de mettre en évidence les mécanismes intervenant lors de la cristallisation et de choisir les expressions appropriées pour exprimer les cinétiques de nucléation et de croissance. De ce fait, le présent chapitre portera essentiellement sur la présentation et la discussion des résultats de la modélisation cinétique.

La démarche adoptée en vue de la simulation consiste à déterminer les cinétiques mises en jeu en s'appuyant sur les profils de sursaturation dans un premier temps, puis sur les distributions granulométriques dans un second temps.

La modélisation devrait permettre ou non de valider certaines hypothèses postulées au cours de l'analyse des résultats expérimentaux.

5.1 Identification des cinétiques de nucléations et de croissance de l'AO pur

5.1.1 Cinétiques choisies

Trois cinétiques faisant intervenir un nombre importants de paramètres sont utilisées. Le comportement de l'AO est décrit par sa vitesse de croissance, ainsi que par une fréquence de nucléation primaire et secondaire. Afin de simplifier le modèle, la cinétique de croissance est choisie indépendante de la taille des particules (pas de limitation diffusionnelle), et le phénomène de dispersion des vitesses de croissance n'est pas pris en compte.

Du fait de sa simplicité et du nombre restreint de paramètres qu'il fait apparaître, un modèle phénoménologique basique couramment utilisé en génie des procédés a été choisi :

$$G(t) = k_g \sigma(t)^i = \frac{dL}{dt} \quad \text{Equation 5- 1}$$

k_g (s/m) est le coefficient cinétique de croissance, lequel pour des raisons de simplicité, est considéré indépendant de la température

Les résultats expérimentaux obtenus laissent penser que le mécanisme de nucléation comprend à la fois de la nucléation primaire (RN_1) et secondaire (RN_2).

De nombreux modèles de nucléation primaire homogène sont disponibles dans la littérature. Nous utiliserons le modèle suivant :

$$RN_1 = A \exp\left[-\frac{B}{T^3 (\ln \beta)^2}\right], \text{ avec } B = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma \Omega^{2/3}}{K_B}\right)^3 \quad \text{Equation 5- 2}$$

RN_1 est la fréquence de nucléation primaire [$Nb.s^{-1}.m^{-3}$]. Les paramètres A ($Nb.s^{-1}.m^{-3}$) et B possèdent différentes expressions selon qu'il s'agisse de nucléation contrôlée par la diffusion ou l'intégration pour le paramètre cinétique A , ou d'une nucléation homogène ou hétérogène pour le paramètre thermodynamique B . Pour les besoins de la modélisation et afin de limiter le nombre de paramètres à identifier, ces distinctions ne seront pas prises en compte.

La nucléation secondaire semble également intervenir dans la cristallisation de l'AO. L'expression phénoménologique choisie a pour objectif de tenir à la fois compte de l'effet de la sursaturation (qui est prépondérant dans le cas d'une nucléation secondaire activée) et de la quantité de solide en suspension (effet prépondérant dans le cas d'une nucléation secondaire par attrition).

$$RN_2 = A_{SN} C_S^k \sigma^i \quad \text{Equation 5- 3}$$

RN_2 est fréquence de nucléation secondaire par attrition [$Nb.s^{-1}.m^{-3}$], A_{SN} , le coefficient cinétique d'attrition qui est considéré indépendant de la température [-], k , exposant à la concentration en solide [-] et i , exposant à la sursaturation [-]. Les exposants k et i sont généralement compris entre 0 et 2.

La vitesse d'agitation étant la même pour tous les essais, le terme relatif à la puissance dissipée est intégré dans la constante A_{SN} .

5.1.2 Procédure d'indentification paramétrique

Les cinétiques utilisées dans la résolution du bilan de population font donc intervenir un nombre important de paramètres qui ne sont pas connus à priori. L'objectif de l'identification paramétrique est de déterminer un jeu de paramètres cinétiques permettant de reproduire, le plus fidèlement possible, les différents mécanismes mis en jeu.

Il s'agit de minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées en optimisant le vecteur de paramètres cinétiques Θ . Le principe de l'optimisation paramétrique repose donc sur la minimisation d'une fonction critère (ou fonction coût), représentant l'écart entre la simulation et l'expérience, et sensible à la variation du vecteur de paramètres, par un algorithme d'identification. Le problème peut être représenté par la figure 5-1 suivante :

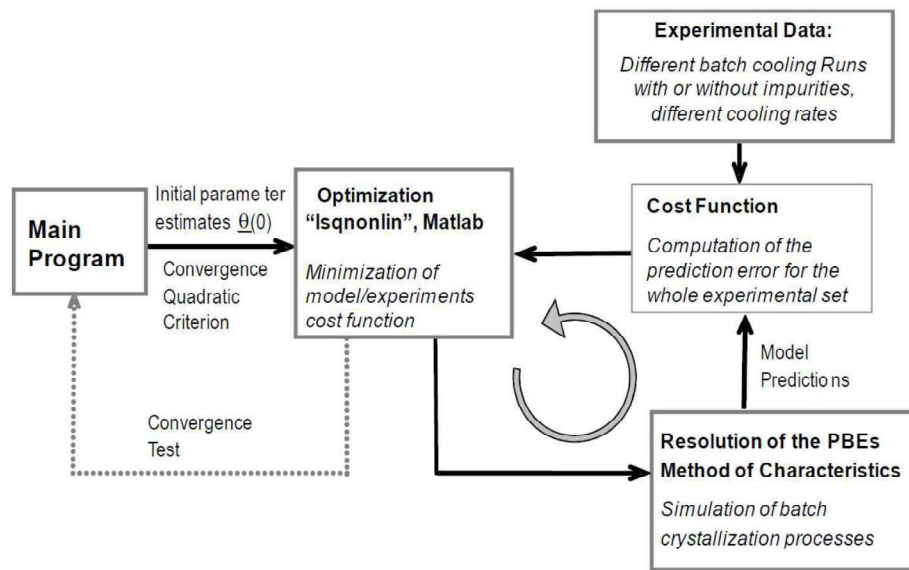


Figure 5- 1: Schéma de principe de l'identification paramétrique

Les deux parties fondamentales de l'identification paramétrique résident dans l'écriture de la fonction critère et dans le choix de l'algorithme d'identification.

La fonction critère non linéaire et quadratique choisie pour l'optimisation est la suivante :

$$f(t, n, \Theta) = \min \left[\sum_{N=1}^{N_{exp}} \left[\frac{1}{t_{n,end}} \int_{t=0}^{t_{n,end}} [\tilde{C}_n(t, \Theta) - \hat{C}_n(t, \Theta)]^2 dt + \lambda \sum_{k=0}^{k_{max}} [\tilde{\varphi}_k(L_k, \Theta) - \hat{\varphi}_k(L_k, \Theta)]^2 \right] \right]$$

Avec : $\Theta = [k_g, j, A, B, A_{SN}, k, i]$; $n \in [0, N_{exp}]$ est le numéro d'une expérience donnée utilisée pour l'estimation des paramètres et N_{exp} est le nombre total des expériences ayant servi à l'estimation; $t_{n,end}$ est la durée de la $n^{ème}$ expérience, k est le numéro d'une classe

granulométrique (dont le nombre total est k_{\max}) et $\check{\varphi}_k$ est le nombre de particules appartenant à la classe k contenant des particules de taille moyenne L_k . λ est un facteur de pondération introduit pour équilibrer l'influence respective des deux variables concentration et distribution granulométrique, la première étant continue alors que la seconde est discrétisée. Enfin, les notations \wedge et \sim se réfèrent aux valeurs mesurées et simulées respectivement.

Le problème d'optimisation a été résolu en utilisant la fonction *lsqnonlin* de la toolbox « optimization » de MATLAB®. Elle nécessite un jeu de paramètres initial ainsi que l'écriture d'un sous programme test de convergence. Le test de convergence s'effectue sur la variation de la valeur des paramètres d'une itération à la suivante. L'optimisation peut être interrompue si la solution diverge et / ou que le nombre d'itérations dépasse le nombre maximum autorisé d'itérations.

5.1.3 Résultats de la simulation et estimation paramétrique

Lorsqu'il s'agit de quantifier les cinétiques de cristallisation, il est important que les données expérimentales collectées puissent fournir assez d'information pour permettre l'évaluation de plusieurs phénomènes simultanés et couplés. En pratique, il est très difficile "d'isoler" ces derniers phénomènes ou du moins de séparer leurs contributions respectives dans un processus de cristallisation global.

Cette difficulté particulière est illustrée par un exemple présenté ci-dessous, où l'on montre que des mesures, même précises, des variations de concentration au cours du temps ne permettent pas d'évaluer la vitesse de nucléation et de croissance. Ce résultat montre que les données de CSD expérimentales sont essentielles pour faire la distinction entre les effets de la nucléation et de la croissance sur l'évolution temporelle du profil de sursaturation.

5.1.3.1 Questions soulevées par une estimation paramétrique basées sur les profils de concentration expérimentaux

Est-il réaliste d'estimer des cinétiques de nucléation et de croissance cristalline au vue des seules données portant sur l'évolution de la phase continue ?

Comme première réponse, on peut dire qu'un même profil de sursaturation peut être décrit par des cinétiques de croissance et de nucléation différentes. En effet, dans un cas, on peut simuler la production d'un grand nombre de particules de petites tailles, dans l'autre un petit de nombre de particules de grandes tailles.

Les résultats de la simulation montrent qu'il n'est pas possible d'ajuster parfaitement les profils de sursaturations simulées avec les profils expérimentaux avec un seul jeu de paramètres (cf. Annexe 5-2).

En effet, pour un jeu de vitesses de refroidissement donné (faible ou forte), il est possible d'obtenir des profils de sursaturation parfaitement ajustés, avec des valeurs différentes des paramètres A et k_g mais une valeur unique du paramètre B_{hom} . Ceci signifie qu'au niveau de la limite de zone métastable, les cinétiques de nucléation et de croissance se contrebalancent mutuellement mais que la valeur du paramètre thermodynamique B_{hom} définit la ZM de façon

unique. De plus, les premières simulations prédisent la génération de particules de très petites tailles (quelques dizaines de micromètres).

Afin d'illustrer cette dernière remarque, la figure 5-2 ci-dessous montre l'ajustement obtenu entre les profils de sursaturation simulés (Eqs. 5-1 à 5-3) et expérimentaux pour une cristallisation par refroidissement à -7°C/h , où la valeur des paramètres cinétiques obtenus sont les suivants :

$$[k_g, j, A, B, A_{SN}, k, i] = [2 \cdot 10^{-5}; 1; 5.05 \cdot 10^6; 3.83 \cdot 10^6; 0; 0; 0]$$

Avec le jeu de paramètres précédent, la taille prédite en fin de cristallisation est inférieure à $10\mu\text{m}$ alors que la caméra in situ permet de voir des particules dont la taille est 1000 fois supérieure.

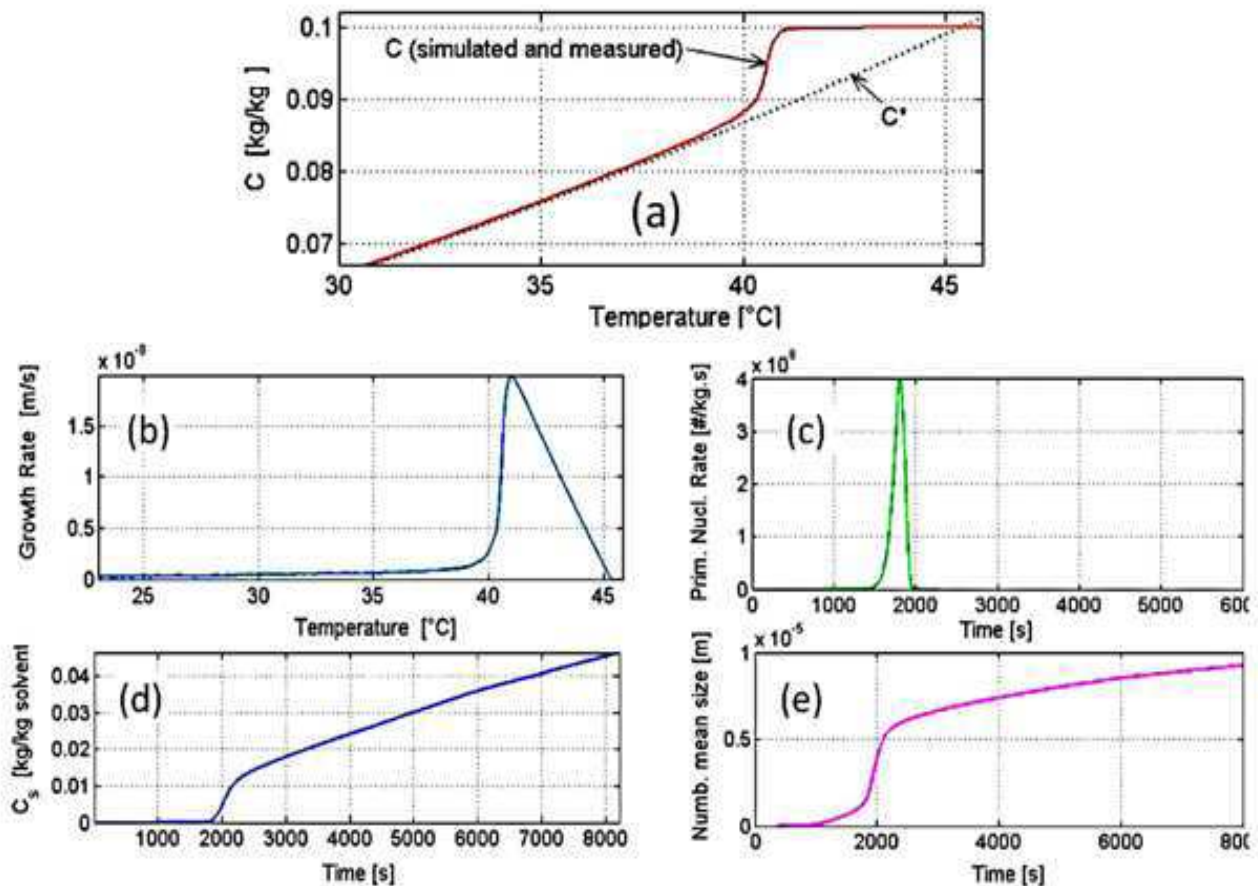


Figure 5- 2: Cristallisation par refroidissement à -7°C/h . (a) profils de concentration simulés (courbe noire) et mesurés (courbe rouge) sont superposés. (b) vitesse de croissance simulée. (c) vitesse de nucléation primaire simulée, (d) évolution de la concentration de solide au cours du temps et (e) évolution de la taille caractéristique moyenne (longueur) au cours du temps.

La simulation montre en fait, qu'il existe une infinité de couples (A_{hom}, k_g) conduisant de façon exacte au même profil de sursaturation. Ceci est illustré par la figure suivante.

La figure 5-3 présente un même profil de sursaturation simulé avec différentes valeurs du couple (A_{hom} , k_g). La diminution du coefficient cinétique de croissance (simulations (1), (2) puis (3)) conduit à une augmentation du coefficient cinétique de nucléation estimé.

Afin de mieux comprendre la nature de la relation qui lie les deux coefficients A_{homo} et k_g , une démonstration est présentée dans l'annexe 5-2 de ce document.

Moyennant les hypothèses suivantes :

- Hypothèse de Mc Cabe pour la croissance cristalline.
- Génération des particules par nucléation primaire homogène.

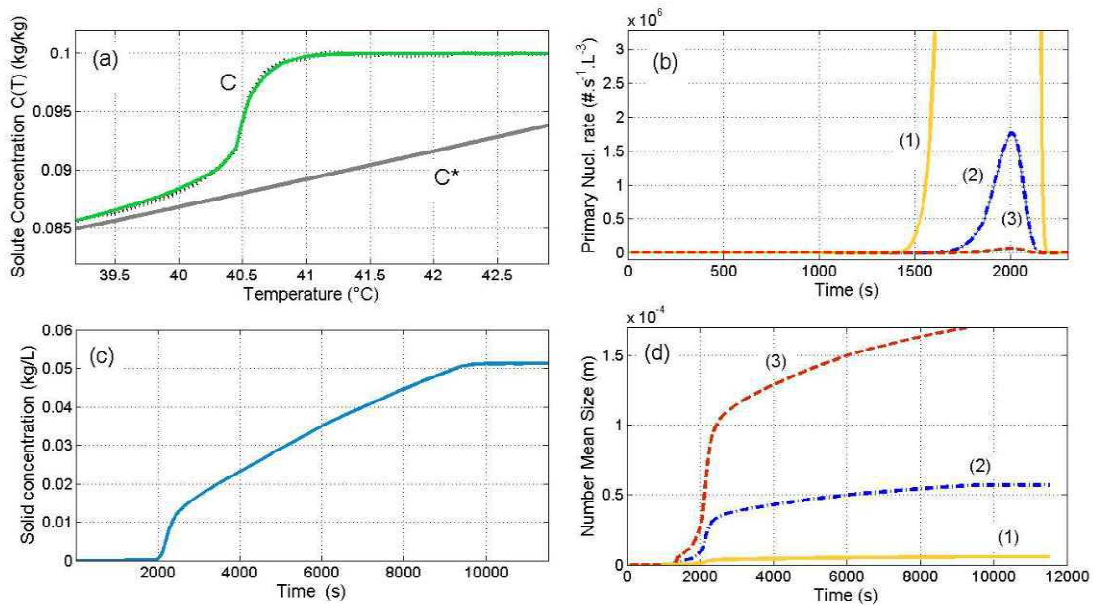


Figure 5- 3: Simulation optimale des profils de concentration mesurés pour une cristallisation par refroidissement à -10°C/h . les paramètres B_{hom} et k_g sont les suivants : $B_{\text{hom}} = 3.84 \cdot 10^6$ and $k_{g1} = [4.86 \cdot 10^{-6} \text{ m/s (1), } k_{g1}/3 \text{ (2), } k_g = k_{g1}/30 \text{ (3)}]$, A_{hom} a été optimisé afin d'ajuster les profils simulés aux profils expérimentaux.

L'ajustement exact d'un profil de sursaturation est possible pour une valeur unique du produit $A_{\text{hom}} k_g^3$, quelle que soit la valeur de A_{hom} .

Par conséquent, en l'absence d'informations portant sur la taille 'réelle' des particules, les cinétiques de nucléation et de croissance demeurent intriquées. Le profil de sursaturation seul, ne fournit pas suffisamment d'information pour séparer les deux mécanismes. La figure 5-3 l'illustre clairement.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 4, l'application des méthodes de largeur de zone métastable ou la mesure des temps d'induction, ne peuvent permettre une estimation correcte des paramètres cinétiques de croissance. Cette critique des méthodes en question est corroborée par le fait que l'absence d'information granulométrique pertinente (bien que certaines méthodes

postulent une taille de particule détectable ou une quantité de particules détectable à la limite de la zone métastable) ne permet pas de découpler les mécanismes de nucléation et de croissance.

On peut également conclure à partir de la figure 5-3 et de l'annexe 5-2, que lors de l'optimisation, postuler une valeur a priori du paramètre k_g , ne permet pas à l'algorithme de converger vers une valeur optimale unique du produit Ak_g^3 . C'est pourquoi, le paramètre k_g a été initialisé à $2 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{m/s}$, pour les simulations ultérieures en absence de données granulométriques.

Cette valeur a été choisie de façon à obtenir la taille maximale observée expérimentalement en fin de cristallisation pour une particule née au démarrage de la cristallisation.

5.1.3.2 Estimations paramétriques basées sur les profils expérimentaux de concentration

Malgré nos conclusions précédentes, lesquelles portent sur l'impossibilité d'évaluer de façon exacte les paramètres cinétiques de nucléation en absence de données granulométriques, il n'en demeure pas moins que des mesures continues de l'évolution de la sursaturation au cours du temps fourniraient des estimations plus pertinentes que les méthodes standards (LZM et temps d'induction). En effet, dans ce dernier cas, l'estimation concerne uniquement le début de la bifurcation dans la trajectoire de la concentration (c'est-à-dire, l'observation plutôt subjective et approximative de nucléation apparente). Il est donc raisonnable de s'attendre à ce que des mesures continues in situ permettent une évaluation améliorée de la cinétique de nucléation.

Afin de clarifier ces propos, les résultats expérimentaux et simulés portant sur la variation au cours du temps des profils de concentration de six expériences de cristallisation par refroidissement à différentes vitesses sont présentés sur la figure 5-4. La signification des zones R_1 et R_2 est expliquée ci-dessous.

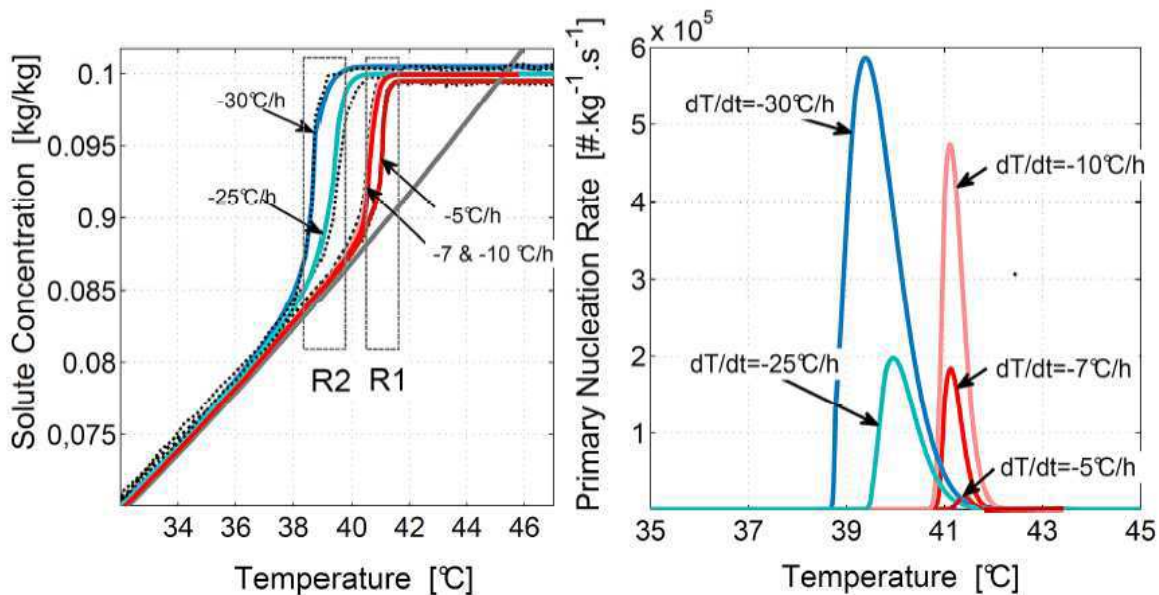


Figure 5-4: Courbe de solubilité de l'AO (courbe noire) obtenues par mesures ATR-FTIR. Profils de concentration simulés (traits continus) et expérimentaux (pointillés) pour des opérations de cristallisation par refroidissement

réalisées pour différentes vitesses de refroidissement linéaire. R_1 désigne les vitesses de refroidissement -5, -7 et -10°C/h et R_2 les vitesses -25 et -30°C/h.

Dans ce cas de figure, où l'optimisation porte uniquement sur les profils de concentration, aux faibles vitesses de refroidissement, les profils simulés s'ajustent parfaitement aux profils expérimentaux. Notons également que l'hypothèse d'un coefficient k_g indépendant de la température s'avère raisonnable.

L'optimisation renvoie une valeur de l'exposant j de 1.05. Le sens physique de ce paramètre n'a pas été exploré. Cependant, compte tenu de la faible viscosité des solutions aqueuses d'AO et de la vitesse d'agitation, les limitations diffusionnelles autour des particules en croissance sont improbables. Nous avons de ce fait émis l'hypothèse d'une croissance cristalline de premier ordre contrôlée par l'intégration des unités de croissance et la valeur de l'exposant j fut fixée à 1.

La valeur de l'exposant $j = 2$ a été rapportée par Sangwal [1],[2] pour la croissance des cristaux d'AO pour un intervalle de sursaturation β de 1 à 1.09 mais l'initialisation de j à 2 n'empêche pas de converger vers la valeur de $j=1$ lors des identifications par optimisation effectuées. Il semble raisonnable d'attribuer la différence entre l'exposant 1 et celui de Sangwal à la gamme de sursaturation balayée dans nos expériences ($1.1 \leq \beta_{\max} \leq 1.23$).

L'indentification a été d'abord initiée en utilisant un ensemble de six expériences à la fois couvrant ainsi toutes les conditions expérimentales (i.e. $5^\circ\text{C/h} < dT/dt < 30^\circ\text{C/h}$). Il s'est avéré, comme nous l'avons souligné, que l'algorithme ne pouvait converger vers un jeu unique de paramètre pour les six expériences. Deux régimes de nucléation distincts prennent place selon la vitesse de refroidissement. Nous avons donc divisé les expériences en deux sous ensembles, fortes et faibles vitesses de refroidissement. Pour les deux régimes, les paramètres cinétiques ont été calculés en utilisant simultanément jusqu'à 4 jeux de données expérimentales alimentant la procédure d'optimisation. Les paramètres cinétiques ainsi estimés sont présentés dans le Tableau 5-1.

Tableau 5- 1: Paramètres cinétiques de nucléation et de croissance correspondant au meilleur ajustement des concentrations simulées aux données expérimentales. Existence de deux régimes de nucléation en fonction des vitesses de refroidissement.

Régime de cristallisation	A_{hom} ($\text{Nb} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^3$)	B_{hom}	A_{SN}	i	k	k_g (m/s)	j	Mécanisme de nucléation
R1 ($dT/dt \leq 15^\circ\text{C/h}$)	$5.05 \cdot 10^6$	$3.83 \cdot 10^6$	0	0	0	$2 \cdot 10^{-5}$	1	RN_1
R2 ($dT/dt \geq 20^\circ\text{C/h}$)	$2.9 \cdot 10^4$	$2.78 \cdot 10^6$	0	0	0	$2 \cdot 10^{-5}$	1	RN_1

Enfin, notons également qu'en absence de données granulométriques, la contribution de la nucléation secondaire est inutile pour simuler parfaitement les profils de concentration, quel que soit le régime étudié.

Sur la figure 5-4 sont également présentés les profils de nucléation primaire homogène simulés pour les six expériences. Nous pouvons remarquer que les profils de concentration relatifs aux vitesses de refroidissement -5 et -10°C/h sont superposés alors que les profils simulés de

nucléation primaire homogène montrent une différence importante, laquelle est en accord avec les considérations théoriques concernant l'intensité de nucléation en fonction de la vitesse de refroidissement.

Il est intéressant de noter que les résultats expérimentaux ne sont pas reproductibles et qu'ils montrent des comportements irréguliers pour les vitesses de refroidissement intermédiaires entre -12 et -20°C/h. Les mécanismes de cristallisation impliqués dans ce "régime intermédiaire" mériteraient probablement d'être examinés plus profondément.

Enfin, comme nous pouvons le voir sur la figure 5-4, la trajectoire simulée $C(t)$ est surestimée pour $dT/dt = -25^\circ\text{C/h}$ tandis qu'elle est sous-estimée pour $dT/dt = -30^\circ\text{C/h}$. Le jeu de paramètres "optimaux" de la nucléation semble donc résulter d'un compromis, plutôt que d'une représentation satisfaisante de la cinétique de cristallisation.

Les difficultés de simulation rencontrées dans le cas du régime R_2 suggèrent que la cristallisation d'AO aux fortes vitesses de refroidissement implique des mécanismes de génération de solide plus complexes que le régime R_1 .

Pour analyser les différences observées entre R_1 et R_2 , le modèle de nucléation pour R_2 a été supposé comme étant le résultat d'un mécanisme de nucléation primaire homogène produisant une première population de particules, suivi par une nucléation secondaire.

Il s'est avéré que la prise en compte de la nucléation secondaire a permis d'obtenir un meilleur ajustement. Néanmoins, la solution finalement obtenue n'était pas entièrement satisfaisante et, plus particulièrement, elle n'a pas permis de simuler une taille de particules cohérente avec les observations expérimentales.

5.1.3.3 Estimations paramétriques basées sur les profils expérimentaux de concentration et distributions granulométriques

Comme nous l'avons déjà mentionné, la distribution granulométrique (CSD) finale est obtenue par segmentation manuelle des images acquises in situ. Six exemples de CSD mesurés et correspondant à six opérations de cristallisation réalisées en appliquant des vitesses de refroidissement différentes sont présentées sur la figure 5-7.

A ce stade, examinons de plus près les distributions expérimentales ainsi mesurées. Compte tenu des vitesses de refroidissement explorées, nous nous attendions à avoir des distributions granulométriques plus dispersées et ce à mesure que la vitesse de refroidissement est augmentée. Cependant, comme nous pouvons le voir sur cette même figure, bien que les distributions granulométriques s'étalent vers les classes de grande taille et ce d'autant plus que la vitesse de refroidissement est faible, les différences restent modérées.

Cette observation conforte l'hypothèse selon laquelle la nucléation secondaire jouerait un rôle important tout au long du processus de cristallisation.

En observant de plus près les images acquises in situ lors des différentes cristallisations à vitesses de refroidissement variables (Figure 5-5) ci-dessous, on peut voir que la nucléation secondaire

semble se produire pour les deux régimes R_1 (Fig. 5-5 (b) et (c)) et R_2 (Fig. 5-5 (a)) avec une prédominance pour le régime R_2 .

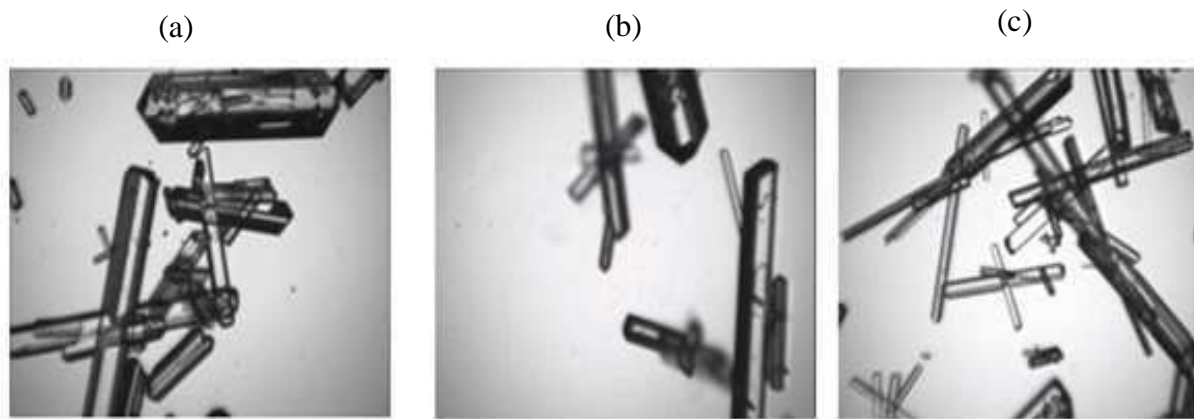


Figure 5-5 : Images de cristaux d'AO acquises in situ lors de cristallisations à différentes vitesses de refroidissement : (a) -5°C/h , (b) -20°C/h et (c) -25°C/h .

Dans cette seconde partie de la simulation, les profils de concentration ainsi que les distributions granulométriques obtenues en fin de procédé de cristallisation sont tous deux utilisés dans la procédure d'optimisation.

Les figures 5-6 et 5-7 ci-dessous regroupent les profils de sursaturation (Fig. 5-6) et les distributions granulométriques (Fig.5-7) simulés et confrontés aux profils expérimentaux.

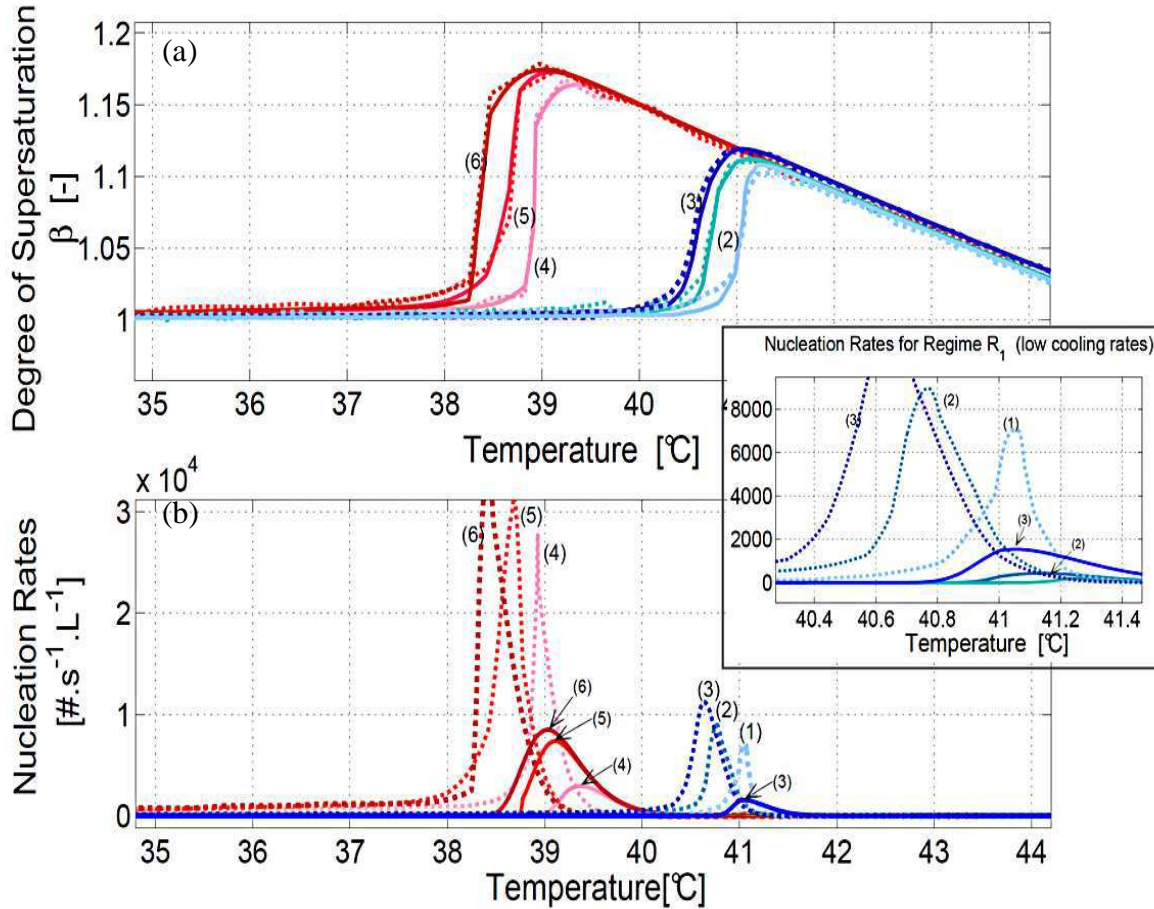


Figure 5- 6: [a] Evolution des profils simulés (courbes pleines) et expérimentaux (pointillés) de sursaturation pour six expériences de cristallisation effectuées à différentes vitesses de refroidissement: -5, -7, -10°C/h (régime R_1) and -20, -25, -30°C/h (régime R_2). [b] Simulation de l'évolution de la nucléation primaire homogène (courbes pleines) et secondaire (pointillés) en fonction de la température. Dans l'insert figure les profils de nucléations primaire et secondaire du régime R_1 .

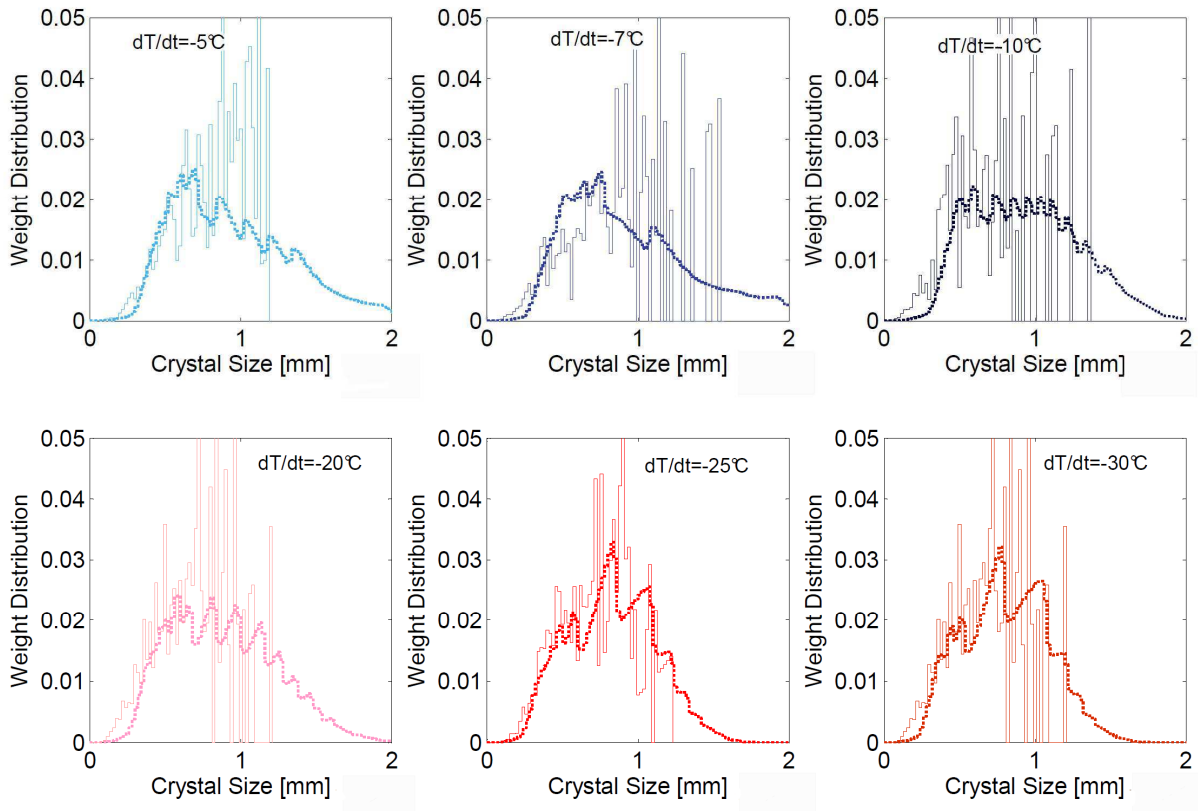


Figure 5-7: Distributions granulométriques “mesurées” (histogramme) et simulées (courbes pointillées) pour les expériences figurant sur la Fig. 5-6.

D’après les figures 5-6 et 5-7, on peut dire que l’ajustement obtenu est acceptable. Les paramètres cinétiques de nucléation et de croissance sont regroupés dans le tableau 5-2 ci-dessous

Tableau 5- 2: Paramètres cinétiques de nucléation et de croissance correspondant au meilleur ajustement des données simulées aux données expérimentales. Existence de deux régimes de nucléation en fonction des vitesses de refroidissement.

Régime de cristallisation	A_{hom} ($Nb.s^{-1}.m^{-3}$)	B_{hom}	A_{SN}	i	k	k_g (m/s)	j	Mécanisme de nucléation
R1 ($dT/dt \leq 15^\circ C/h$)	$3.52 \cdot 10^7$	$4.11 \cdot 10^6$	$1.41 \cdot 10^9$	1.36	1.86	$2.56 \cdot 10^{-5}$	1	$RN_1 + RN_2$
R2 ($dT/dt \geq 20^\circ C/h$)	$7 \cdot 10^7$	$7.05 \cdot 10^6$	$1.40 \cdot 10^9$	1.36	1.77	$2.74 \cdot 10^{-5}$	1	$RN_1 + RN_2$

Contrairement à l'approche précédente, il est maintenant clairement établi qu'un ajustement satisfaisant en termes de taille des particules ne peut se faire avec l'hypothèse d'un mécanisme de nucléation primaire homogène uniquement. La seule explication aux profils granulométriques expérimentaux est l'intervention d'un mécanisme de nucléation secondaire. Cependant, la figure 5-6 montre que suite à l'introduction de l'information granulométrique dans la procédure d'optimisation, les trajectoires de sursaturation simulées sont de moins bonne qualité que celles obtenues avec la première approche. En revanche, la taille simulée des particules que l'on obtiendrait en fin de cristallisation est maintenant réaliste.

Malgré la mauvaise qualité des mesures granulométriques, il semble raisonnable de considérer que les résultats de la simulation sont "réalistes". Premièrement parce que, bien que l'identification ait été exécutée séparément avec deux jeux d'expériences représentant les régimes R_1 et R_2 , les trois paramètres de la nucléation secondaire sont identiques, ce qui plaide en faveur de leur signification physique, deuxièmement, parce que l'exposant j et la constante cinétique de croissance renvoyés par l'optimisation sont presque égaux.

La différence relative des constantes cinétiques de croissance est d'environ 12 %, mais étant donné la qualité des mesures granulométriques, une telle incertitude ne semble pas être significative. Afin d'illustrer cette remarque, la figure 5-8 ci-dessous montre un jeu de CSD simulées pour une cristallisation par refroidissement à -7°C/h (régime R_1), simulée avec deux valeurs du paramètre $k_g = 20 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ (courbe pleine grise) et $25 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ (courbe pleine grise).

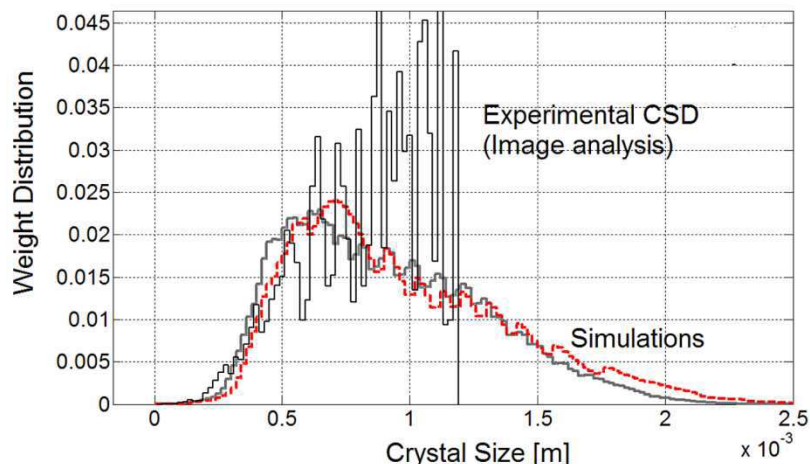


Figure 5-8: Distributions granulométriques "mesurée" (histogramme) et simulées (courbes) pour une cristallisation par refroidissement à -7°C/h avec deux valeurs de k_g .

La figure 5-9 montre les évolutions en fonction de la température de deux paramètres intégrés importants, calculés à partir de la distribution granulométrique simulée pour les expériences de cristallisation illustrées sur les figures 5-6 et 5-8.

Conformément à la théorie de la nucléation, aux fortes vitesses de refroidissement et donc aux fortes sursaturations, le nombre de particules générées est important. Par conséquent, les tailles moyennes des particules diminuent à mesure que la vitesse de refroidissement augmente.

La figure 5-7 montre la problématique soulevée par le manque de précision et de représentativité des CSD expérimentales. Les résultats sont imparfaits et méritent d'être expliqués plus en détail.

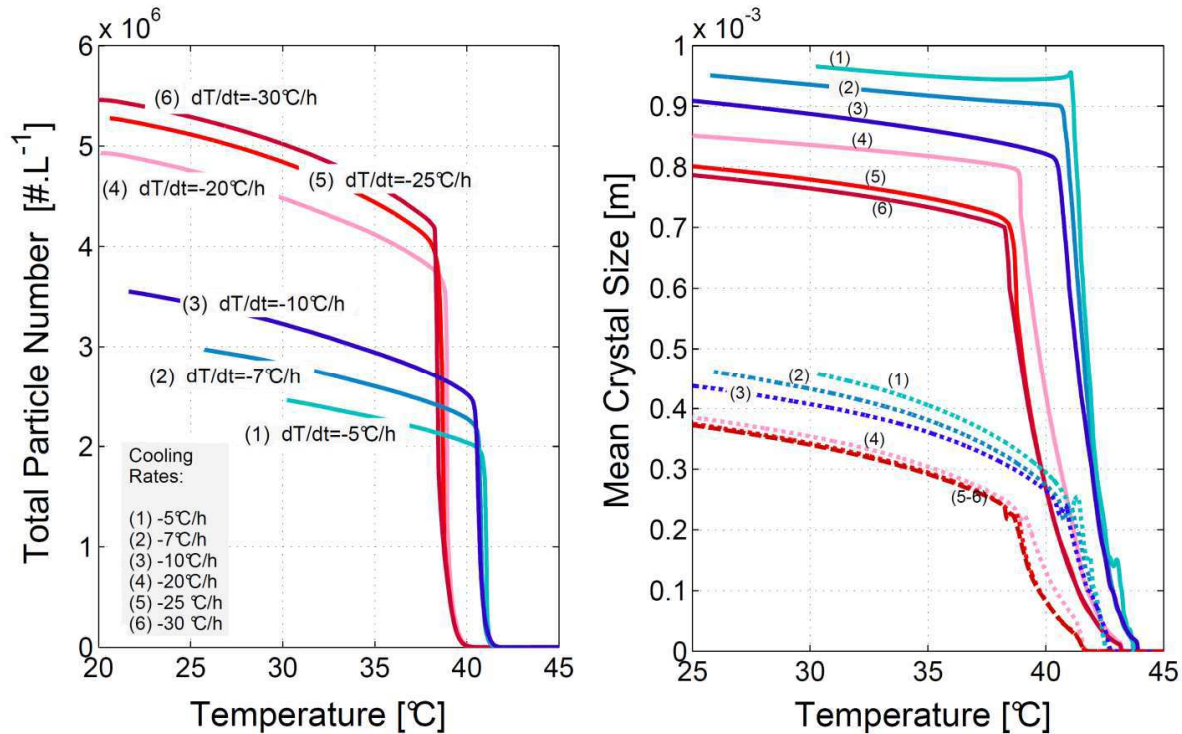


Figure 5-9: [Gauche] Simulations du nombre total de particules générées au cours des cristallisations discontinues exposées sur la Fig.7-6. [Droite] Longueur moyenne des cristaux calculée sur la distribution granulométrique en nombre (pointillés) et longueur moyenne des cristaux calculée sur la distribution granulométrique en masse (courbes pleines).

Différents travaux présentent les techniques d'analyse d'images appliquées à la caractérisation de la taille des particules comme plutôt satisfaisante [3]. Néanmoins, l'utilisation pour l'estimation des CSD en fin de processus de cristallisation (c'est-à-dire avec un taux de solide important) reste difficile, essentiellement en raison du chevauchement de nombreuses particules. De plus, l'analyse d'image totalement automatisée nécessite des temps de calcul énormes et ne permet pas toujours une évaluation acceptable de la CSD. De plus, d'autres difficultés liées à l'anisotropie des cristaux d'AO sont à prendre en compte.

C'est pourquoi, l'expertise visuelle humaine reste encore la meilleure façon de résoudre les problèmes de reconnaissance qui ne peuvent être facilement résolus par le traitement automatique des images, ce qui justifie l'emploi de la segmentation manuelle. Cependant, cette dernière a également des limites. Le nombre de cristaux pris en compte (750 à 1200 en moyenne) reste insuffisant, ce qui expliquerait la mauvaise qualité des CSD obtenues.

Une deuxième difficulté liée à l'utilisation des données CSD expérimentales est la sous évaluation de la participation des particules de petite et très grande taille à la CSD finale. Les contours des plus petites sont difficiles à identifier en raison du flou et celle des plus grandes en raison de la taille réelle de l'image. De plus, les particules de grande taille masquent les plus petites. Pour pallier le problème lié aux petites particules, l'ajustement de la distribution en masse

plutôt qu'en nombre apporte une certaine amélioration parce que la contribution de petites particules à la CSD en masse peut être négligée.

Une troisième difficulté est liée à l'orientation aléatoire des particules allongées dans la cellule de mesure optique qui mène à la sous-estimation des tailles réelles des particules.

Pour faire face à cette dernière difficulté, des critères évaluant la déformation entre les CSD simulés et mesurés ont été calculés à l'intérieur d'un intervalle de taille [25, 110] μm , où les fonctions de distribution correspondantes ont été renormalisées.

Les deux améliorations apportées ne sont pas entièrement satisfaisantes du fait du manque d'exactitude de la CSD dite expérimentale et du caractère approximatif des corrections apportées. Cependant, elles ont clairement amélioré la simulation présentée sur les figures 5-6 et 5-7.

L'estimation du paramètre cinétique de croissance peut également être discutée. Etant donné que deux régimes de cristallisation différents ont clairement été identifiés, la quasi-égalité des paramètres cinétiques de croissance est plutôt inattendue. En effet, il est raisonnable de penser que le changement de régime observé s'accompagne d'une modification du mécanisme de croissance (par exemple : transition rugueuse).

Pour les mêmes raisons, on pourrait s'attendre à ce que nucléation secondaire soit favorisée aux fortes vitesses de refroidissement en raison des fortes sursaturations qu'elles génèrent. Le modèle prédit cependant le contraire.

En effet, d'après les résultats de la modélisation, c'est la cinétique de nucléation primaire homogène qui est sensible aux vitesses de refroidissement. Les cinétiques de nucléation secondaire et de croissance semblent ne pas en dépendre.

Les observations SEM (Fig.5-10, ci-dessous) et la visualisation des vidéos acquises in situ (Fig. 5-5) des cristaux issus des différentes opérations de cristallisation, montrent une prédominance de la nucléation secondaire à faible vitesse de refroidissement.

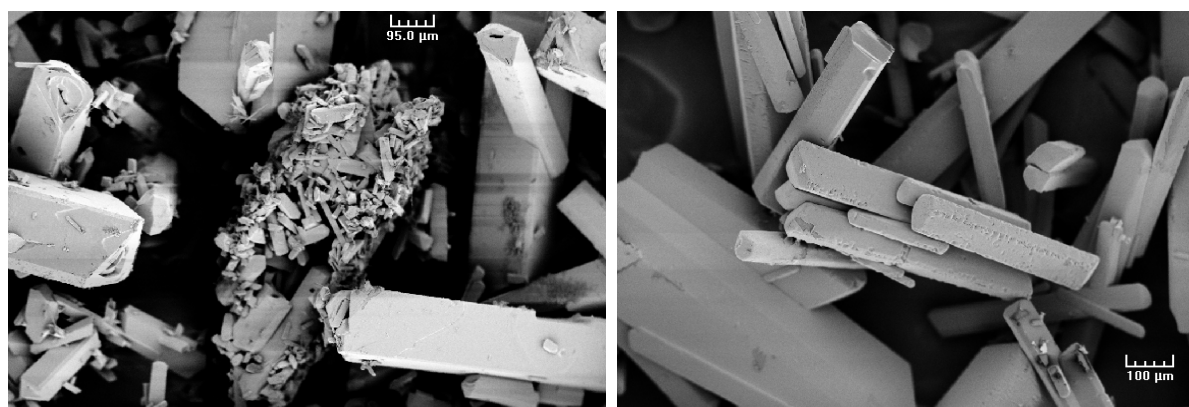


Figure 5-10: [Gauche] : Images SEM de cristaux d'AO issus d'une opération de cristallisation par refroidissement à $-7^{\circ}\text{C}/\text{h}$. [Droite] Images SEM de cristaux d'AO issus d'une opération de cristallisation par refroidissement à $-20^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

D'après le modèle, cf. Fig. 5-6 (b), la nucléation secondaire est significative pour les deux régimes. Cependant, si l'on étudie le rapport (vitesse de la nucléation secondaire / la vitesse de nucléation primaire), présenté sur la figure 5-11 ci-dessous, nous constatons que la prévalence de la nucléation secondaire est d'autant plus importante que la vitesse de refroidissement est faible.

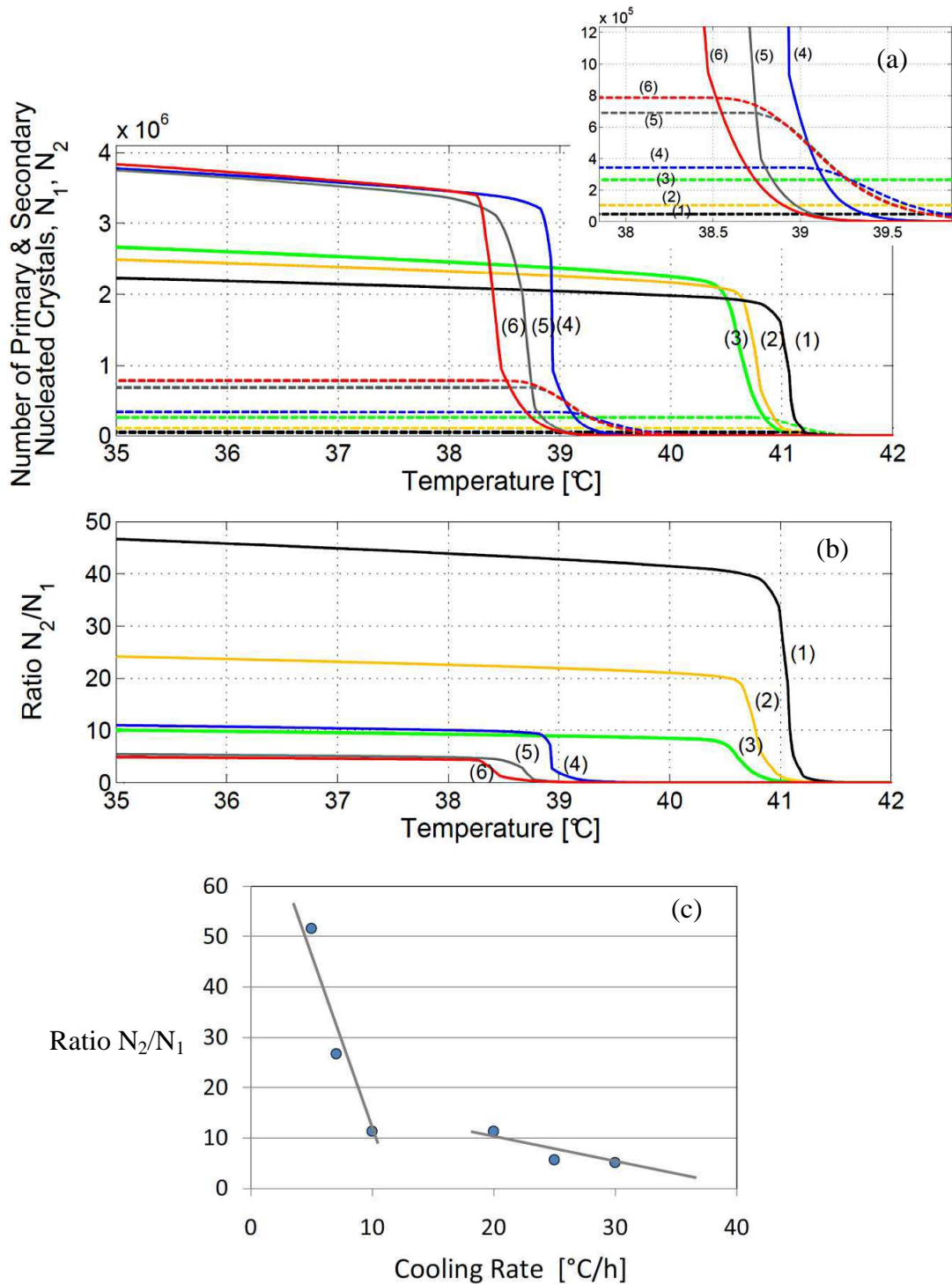


Figure 5-11: (a) Contribution de la nucléation primaire (pointillés) et secondaire (courbes pleines) à la génération des particules (N_1 et N_2 sont le nombre total de particules générées en fonction de la température $T(t)$ par nucléation primaire homogène et secondaire respectivement). L'insert: Aggrandissement de la variation du nombre total de particules générées par nucléation primaire homogène. (b) Effet de la vitesse de refroidissement sur l'importance de la nucléation secondaire. Les indices (1) à (6) font référence aux vitesses de refroidissement dans le sens croissant de -5 à -30°C/h. (c) : Rapports (N_2/N_1) prédits par le modèle pour 35°C, en fonction des vitesses de refroidissement.

D'après notre modèle et sur la base des paramètres cinétiques indentifiés et présentés dans le tableau 5-2, on peut conclure que deux vagues de nucléation sont observées au cours de la cristallisation par refroidissement et sans ensemencement de l'AO. Cependant, le raccordement entre les deux mécanismes n'est pas clair, comme on peut le voir sur la figure 5-6. On remarque qu'après avoir atteint son maximum, la génération de particules par nucléation primaire homogène diminue pendant une courte période puis la nucléation secondaire prend le relais et génère un nombre très important de nouvelles particules. De cette façon, le nombre de particules augmente rapidement et atteint rapidement une sorte de plateau en régime permanent, où un nombre faible de particules est finalement généré.

La simulation met en évidence une autre observation importante. La contribution de la nucléation secondaire à la génération des particules augmente de façon significative lorsque la vitesse de refroidissement, et par conséquent le niveau moyen de sursaturation, diminue.

La figure 5-11 (b) illustre clairement ce point puisque le rapport entre les vitesses de nucléation secondaire et primaire est 10 fois plus important pour la vitesse de refroidissement de $-5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ en comparaison avec la vitesse de refroidissement se $-30^{\circ}\text{C}/\text{h}$. cette même figure laisse également penser qu'il existe une sorte de continuité entre les deux régimes puisque les ratios N_2/N_1 semblent se superposer pour les vitesses de refroidissement -10 et $-20^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

Afin d'éclaircir cette dernière remarque, sont rapportées sur la figure 5-11 (c), les valeurs des rapports N_2/N_1 à 35°C (en dessous de cette température la sursaturation est négligeable puisque la concentration se confond avec la solubilité). Le tracé souligne bien la transition entre les deux régimes. On peut voir que le modèle prédit une légère augmentation du rapport N_2/N_1 pour le régime R_2 lorsque la vitesse de refroidissement diminue. La même tendance est observée pour le régime R_1 mais de façon beaucoup plus marquée, comme le montre la pente de la droite.

Enfin, si l'on se positionne du point de vue du 'contrôle de procédé', cette observation revêt de l'importance. En effet, il est généralement admis que la diminution de la vitesse de refroidissement modère le mécanisme de nucléation et réduit de ce fait l'étalement et la dispersion de la CSD finale. Or, le résultat de simulation présenté sur la figure 5-11, vient affaiblir cette affirmation. Bien que la vitesse de nucléation globale diminue avec la diminution de la vitesse à laquelle la sursaturation est générée, le bénéfice obtenu par la réduction partielle de la nucléation primaire est en effet amoindrie par l'occurrence d'une nucléation secondaire indésirable, responsable de la dispersion de la CSD finale. De ce fait, l'efficacité des méthodes de contrôle avancées de la température (donc de la sursaturation) pourrait être réduite.

5.1.4 Conclusions partielles sur la modélisation de la cristallisation de solutions aqueuses pures d'AO

La modélisation dynamique de la cristallisation par refroidissement et sans ensemencement de solutions aqueuses d'oxalate d'ammonium monohydrate a été réalisée par l'intermédiaire des équations de bilan de population (PBE). L'estimation des paramètres cinétiques et thermodynamiques de la nucléation et de la croissance cristalline a été effectuée en se basant sur les mesures de concentration par ATR-FTIR et les distributions granulométriques obtenues par analyse d'images collectées in situ.

Le modèle PBE a permis d'analyser la contribution respective des mesures continues de sursaturation et des CSD dans la caractérisation cinétique du processus de cristallisation. Plus particulièrement, il a permis de mettre en évidence et d'examiner les limitations de deux techniques de caractérisation complémentaires utilisées en termes de compréhension et d'identification des mécanismes de nucléation et de croissance.

Nous pouvons d'abord conclure qu'une bonne évaluation et analyse des cinétiques de cristallisation requièrent à la fois des informations portant sur l'évolution de la phase liquide et de la phase solide dispersée. A travers l'étude de cas présentée dans cette première partie du chapitre, il semble que la connaissance de variations de la concentration de soluté au cours du temps, permet, dans le meilleur des cas, d'estimer une combinaison des paramètres cinétiques de nucléation et de croissance et non une identification séparée des cinétiques mises en jeu.

L'ébauche de démonstration présentée en annexe 5-2, ne couvre pas tous les modèles de nucléation et de croissance, et sa validité est d'autant plus limitée qu'elle suppose une dépendance des cinétiques vis-à-vis de la sursaturation uniquement (pas d'effet de la température ou de la concentration ou surface totale de solide). Elle montre néanmoins que pour un système dont la cinétique de cristallisation est gouvernée par des mécanismes de nucléation et de croissance décrits par les équations (5-1) et (5-2), il n'est pas possible de déterminer les paramètres correspondants en absence de données granulométriques.

Malgré les restrictions énoncées plus en amont concernant une simulation basée uniquement sur l'évolution de la sursaturation au cours du temps, cette dernière a tout de même permis de mettre en évidence l'existence de deux régimes cinétiques de nucléation en fonction des vitesses de refroidissement appliquées. Le régime de nucléation mis en jeu aux fortes vitesses de refroidissement semble plus complexe et plus difficile à caractériser que celui mis en jeu aux faibles vitesses de refroidissement.

L'optimisation simultanée sur les profils de concentration et les distributions granulométriques apporte une meilleure compréhension et description des phénomènes prenant place lors du processus complexe qu'est la cristallisation. Le modèle prédictif ainsi obtenu s'avère satisfaisant.

Par conséquent, il semble raisonnable de souligner qu'en dépit de l'absence de données granulométriques fiables, précises et représentatives de la réalité expérimentale, celles-ci permettent tout de même une meilleure estimation et caractérisation des phénomènes.

Bien que les résultats présentent quelques caractéristiques inattendues, notamment les paramètres cinétiques caractérisant la croissance et la nucléation secondaire des deux régimes R_1 et R_2 , il n'en demeure pas moins qu'en termes de phénoménologies (prépondérance de la nucléation secondaire à faible vitesse de refroidissement) et de restitution de la taille des particules finales, le modèle obtenu est très cohérent avec les observations expérimentales.

5.2 Identification des cinétiques de nucléations et de croissance de l'AO en présence de NiSO₄

5.2.1 Essais de simulation préliminaires

Pour rappel, différentes vitesses de refroidissement ont été appliquées lors des opérations de cristallisation en présence d'impuretés. Les concentrations de NiSO₄ explorées sont : 0.0008, 0.0019, 0.0039 et 0.02 mol/L ou en fraction massique rapportée à la quantité de produit pur : 0.25%, 0.5%, 1% et 5.4% (m/m) respectivement.

A ce stade de la modélisation, seul l'ion nickel est considéré comme impureté.

Comme nous pouvons le voir sur les figures 5-12 et 5-14, la largeur apparente de zone métastable est augmentée de façon significative lorsque les impuretés sont présentes en solution. Les expériences 5, 6 et 7 (Runs 5, 6 et 7) se réfèrent à des cristallisations réalisées avec la même vitesse de refroidissement (-30°C/h) en présence et en absence d'impuretés : C_{NiSO4}= 0 % pour l'expérience n°5, C_{NiSO4}= 5.4 % pour l'expérience n°6, C_{NiSO4}= 0.5 % pour l'expérience n°7.

Ces expériences montrent des profils de concentration ou de sursaturation différents. La consommation de solide devient significative pour l'expérience n°6, lorsque la sursaturation atteint une valeur $\sigma=0.62$ alors que dans le cas du produit pur (n°5), une sursaturation $\sigma=0.16$ suffit à déclencher la nucléation. De plus, le profil de sursaturation obtenu en présence d'impuretés suggère l'occurrence de deux vagues successives de nucléation.

Afin de simuler la cristallisation en présence d'impuretés, l'ensemble d'équations (Système 2), a été résolu en faisant appel à la méthode des caractéristiques, plus amplement détaillée dans le cadre de l'annexe 5-1.

Conformément à la thèse de Kubota-Mullin, $G_0(t)$, la cinétique de croissance cristalline identifiée sur le système pur ainsi que la solubilité du système pur servent de référence.

Dans un premier temps, L'hypothèse d'une adsorption instantanée des impuretés à la surface cristalline a été adoptée. De plus, nous avons supposé comme mécanisme de nucléation, une nucléation primaire dont les paramètres cinétique A et thermodynamique B étaient à déterminer.

Sur la base de ces hypothèses, de nombreuses simulations faisant appel à des algorithmes d'optimisation paramétriques différents ont été réalisées sans pour autant être concluantes, dans le sens, où la reproduction du profil de sursaturation observée s'est avérée impossible.

Afin de parvenir à reproduire les deux pics de sursaturation, il s'avère nécessaire d'introduire un mécanisme d'adsorption transitoire dans le processus d'inhibition. Seule une cinétique d'adsorption transitoire rendait la restitution des deux pics de nucléation observés à 27.5 et 23°C possible (cf. Fig. 5-13).

Comme nous pouvons le voir sur les figures 5-12 et 5-14, les profils simulés de concentration et de sursaturation en milieu impur représentent bien la première partie de la cristallisation. La fin du processus est quant à elle moins bien reproduite, notamment l'évolution de la concentration en

soluté lors de la phase isotherme à 20°C. Durant cette phase, la concentration en soluté est surestimée, comme nous pouvons également le voir sur la figure 5-13 (a).

Le modèle de Kubota-Mullin prévoit donc un effet inhibiteur plus important que celui que nous observons avec une sursaturation résiduelle surestimée en fin de procédé.

Les paramètres du modèle d'inhibition de la croissance cristalline correspondant au profil simulé affiché sur la figure 5-12 sont:

$$K = 550 \text{ kg solution/kg NiSO}_4; \tau = 800 \text{ s}; \omega = \frac{\gamma a}{kL} = 1080 \text{ K.}$$

$$\text{Où, } \omega \text{ a été suppose constant, tel que : } G/G_0 = 1 - \left[\frac{\gamma a}{kT\sigma L} \right] \theta^* = 1 - \left[\frac{\omega}{\sigma T} \right] \theta^* = 1 - \alpha \theta^*$$

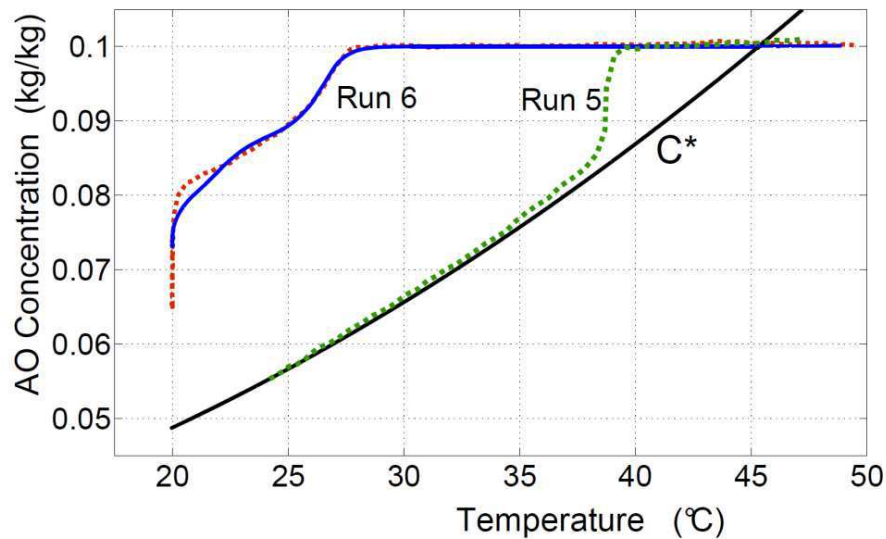


Figure 5-12: Comparaison entre les profils de sursaturation mesurés et simulés lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^\circ\text{C/h}$; $C_{\text{init.}} = 0.1 \text{ kg/kg}$), de solution d'AO pur (Run 5) et en présence de 5.4% (m/m) de NiSO_4 dissous (Run 6). Les courbes en pointillés représentent les profils expérimentaux mesurés par ATR-FTIR et la courbe en trait plein, le profil simulé.

En plus de l'évolution au cours du temps de la concentration en soluté, la figure 5-13 (b) montre que deux vagues (bursts) successives de nucléation sont prédites par le modèle. Ce comportement plutôt intéressant, fait probablement suite à une vitesse de croissance faible associée à un effet 'retard' dû à l'adsorption transitoire des impuretés. Après avoir nucléé, les 'jeunes' cristaux vont croître et consomment de ce fait de la sursaturation, suffisamment pour permettre un retour partiel à l'équilibre. Ensuite, la vitesse de croissance devient de plus en plus faible et la consommation de la sursaturation n'est plus suffisante, le refroidissement continuant à générer de la sursaturation. Suite à ces deux mécanismes, la sursaturation augmente jusqu'à porter une deuxième fois le système à la limite de zone métastable.

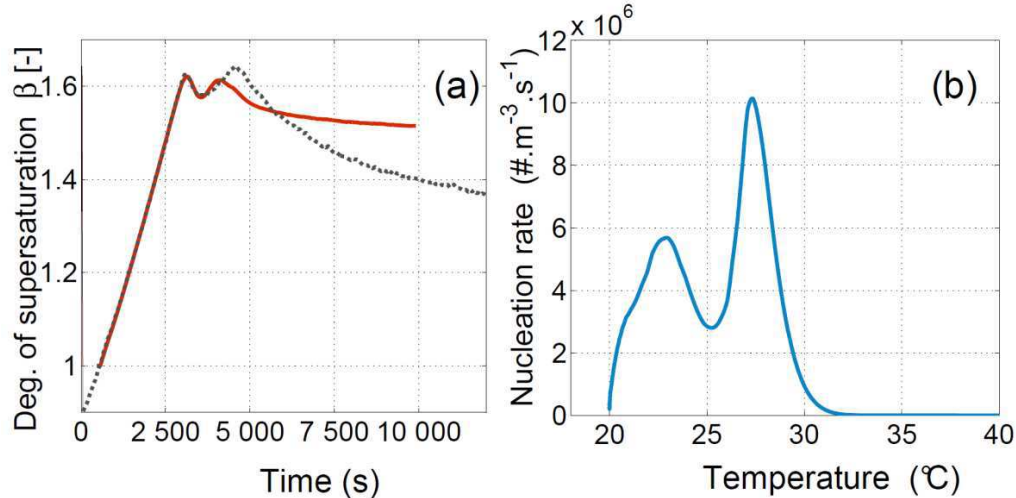


Figure 5- 13: (a) - Comparaison entre l'évolution au cours du temps des profils de sursaturation mesuré et simulé lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt=-30^{\circ}\text{C/h}$; $C_{\text{init.}}=0.1 \text{ kg/kg}$), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO_4 dissous (Run 6). Les courbes en pointillés représentent les profils expérimentaux mesurés par ATR-FTIR et la courbe en trait plein, le profil simulé. (b) – Evolution simulée de la cinétique de nucléation primaire.

D'après le modèle (cf. Fig. 5-13), la nucléation primaire est également inhibée, du moins en ce qui concerne la première vague de nucléation. En effet, bien que les valeurs des paramètres optimaux de la nucléation soient en faveur d'une promotion de la nucléation : $A = 2 \cdot 10^9 \text{ (Nb} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3})$ et $B = 0.47 \cdot 10^6$, le nombre de particules générées au cours de la première vague de nucléation est inférieur à celui généré par le système pur. Cependant, la survenue de la deuxième vague de nucléation, augmente le nombre total de particules dans le système, qui passe ainsi à $1.53 \cdot 10^9$ particules en fin de processus contre $4 \cdot 10^6$ pour le système pur, soumis aux mêmes conditions opératoires.

Par ailleurs, si l'on s'intéresse à la cinétique de croissance de référence G_0 , cette dernière est également une fonction linéaire de la sursaturation. Ses valeurs oscillent entre 10^{-7} à 10^{-8} m/s . La vitesse de croissance en présence d'impureté est donc bien inférieure à la vitesse de croissance des cristaux purs.

La figure 5-14 montre un exemple supplémentaire de profils de sursaturation expérimental et simulé, obtenus en présence de NiSO_4 . Cette expérience (Run7) a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que les Runs 5 et 6. La différence porte sur la quantité de NiSO_4 dissoute avant le démarrage du refroidissement, à savoir, 0.5% (m/m).

La simulation est plutôt satisfaisante mais, de la même façon que précédemment, le modèle décrit mal ce qui se déroule en fin de processus de cristallisation.

Nous pouvons de ce fait conclure que les premiers essais visant à simuler l'effet des impuretés sur les cinétiques de nucléation et de croissance des cristaux produits par refroidissement sont encourageants. Ils permettent de restituer une partie importante du profil de sursaturation. Cependant, l'inhibition est surestimée en fin de cristallisation de même que la sursaturation résiduelle en fin de procédé.

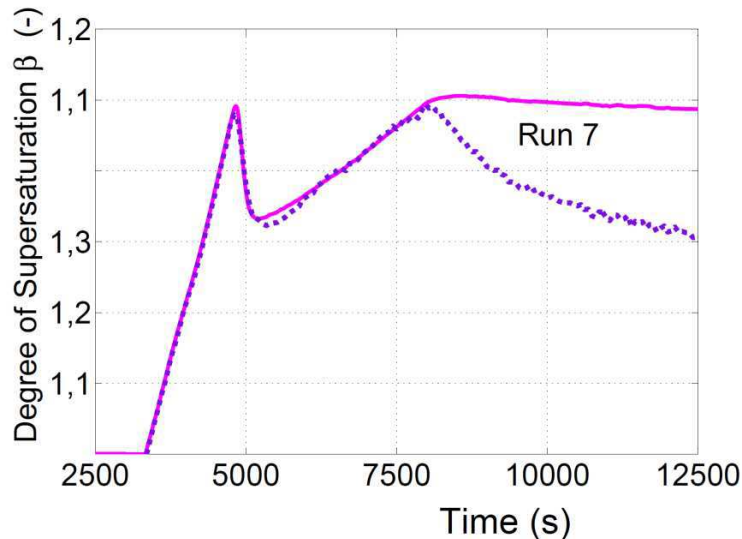


Figure 5-14: Cristallisation de AO en présence de $C_i \text{NiSO}_4=0.5\%$ (m/m) et $dT/dt = -30 \text{ }^\circ\text{C/h}$. Profils de sursaturation (β) simulé (courbe continue) et expérimental (courbe discontinue) en fonction du temps.

A ce stade de la simulation, le résultat sans doute le plus pertinent est l'occurrence de vagues de nucléations successives lors de la cristallisation, un problème récurrent dans le domaine de la cristallisation industrielle.

En effet, une des toutes premières études portant sur la cristallisation par refroidissement a été publiée par Griffiths [4]. Dans cette étude, l'auteur suggère des stratégies de contrôle de la distribution granulométrique finale. Comme le montre schématiquement la figure 5-15 (a), des stratégies de refroidissement inappropriées, parmi lesquelles nous retrouvons le refroidissement 'naturel', induisent l'apparition de vagues de nucléation répétées et nuisibles à la qualité du CSD final. Griffith et de nombreux auteurs après lui concluent qu'autoriser la sursaturation à atteindre la limite de zone métastable entraîne une importante production (explosion) de nucléi.

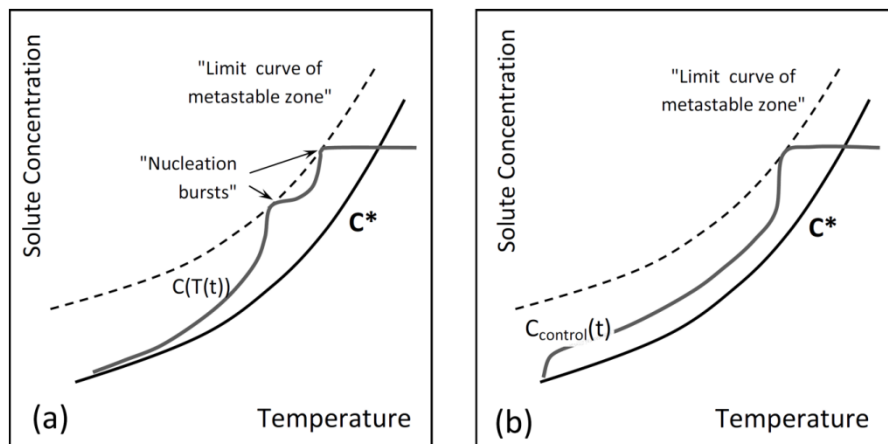


Figure 5- 15: Représentation schématique de l'effet d'une vitesse de refroidissement excessive sur le déroulement d'une opération de cristallisation, d'après Griffiths. (a)- refroidissement non contrôlé, (b) Refroidissement contrôlé conduisant une limitation des événements de nucléation Durant le déroulement du processus de cristallisation. (i.e. la sursaturation est maintenue à l'intérieur de la zone métastable et la CSD finale est acceptable). Mullin dans [5].

D'après cette observation, Griffiths a souligné quatre principes fondamentaux :

1. A l'intérieur de la zone métastable, il existe un intervalle pour la nucléation où la production de nouveaux nucléi ne peut avoir lieu.
2. La formation et la déposition de nouveau nucléi peut se produire au niveau des zones de contacts avec les parois froides du réacteur. Dans ce cas, le processus de cristallisation n'est plus sous contrôle.
3. De nouveaux nucléi peuvent apparaître par attrition.
4. Le dépassement de la limite de zone métastable provoquera une apparition 'explosive' ou "shower" d'un grand nombre de nucléi. Pour cette raison, Griffiths recommande que la sursaturation soit maintenue à un certain niveau "optimal" à l'intérieur de la zone de métastable, afin d'obtenir pour le produit d'intérêt, une CSD finale améliorée. C'est ce principe qu'illustre la figure 5-15 (b).

La littérature regorge de publications qui traitent des problématiques de suivi et des stratégies de contrôle des cristallisoirs [5-8]. En effet, il est généralement admis que l'occurrence d'une nucléation indésirable et tardive peut être évitée, ou au moins contrôlée, par un contrôle approprié de la trajectoire de température.

Toujours en rapport avec la pratique industrielle, l'objectif du paragraphe qui suit est d'essayer de comprendre et de mieux cerner la notion de 'nucléations multiples'. Cette notion sera replacée dans le contexte industriel de cristallisation dans des milieux impurs. En effet, d'après nos observations précédentes, la présence d'impuretés risque probablement d'empirer, de façon significative, la situation industrielle illustrée dans la figure 5-15 (a).

Le principe mentionné par Griffiths et illustré par la figure 5-15 soulève de nombreuses questions :

Tout d'abord, l'occurrence de nucléations multiples lors d'un procédé de cristallisation par refroidissement de type discontinu n'a jamais, à notre connaissance, été prouvée et des résultats expérimentaux portant sur des refroidissements non contrôlés validant cette théorie, n'ont pas été rapportés. Il est bien établi pourtant, que des nucléations multiples se produisent dans les cristallisoirs continus et qu'elles sont responsables de comportements oscillatoires.

Une raison probable pour expliquer l'absence de tels résultats expérimentaux lors de procédés discontinus vient probablement du fait qu'il est très difficile de montrer les oscillations de la sursaturation sans disposer d'un capteur continu de cette dernière.

Il semble qu'il soit peu probable, voire impossible, que ce type de comportement ait lieu, lorsqu'il s'agit de cristallisation en milieux 'purs'. Cela ne signifie aucunement que de la nucléation secondaire ne peut pas se produire au sein de la zone métastable, mais seulement que des profils de sursaturation similaires à ceux présentés sur les figures 5-13 et 5-14 semblent impossibles lorsque des cristallisations de milieux 'purs' sont concernées.

Des simulations ont donc été faites avec un triple objectif :

1. Tenter de reproduire en milieux pur les oscillations décrites par la Figure 5-15.

2. Vérifier que le comportement observé lors de la cristallisation d'OA en présence d'ions Ni^{2+} est cohérent avec la production de deux vagues successives de nucléation.
3. Evaluer la possibilité "théorique" d'oscillations entretenues qui, bien que probables, n'ont peut-être jamais été observées dans l'industrie faute de mesures en ligne appropriées.

5.2.2 Etude en simulation de la possibilité de nucléations multiples

5.2.2.1 Les nucléations multiples peuvent-elles se produire en milieu pur ?

Il est clair que les profils de concentration obtenus en présence d'impuretés, présentent des similarités avec le schéma de Griffiths. Ces résultats suggèrent que le comportement oscillatoire souligné par Griffith peut être la conséquence d'une adsorption transitoire d'impuretés à la surface des cristaux en croissance, alors qu'au contraire, il semblerait qu'il soit peu probable d'obtenir de telles trajectoires oscillantes avec les expressions usuelles des cinétiques de nucléation et de croissance.

A notre connaissance, l'observation d'un tel comportement oscillatoire n'a jamais été rapportée dans le cas de cristallisations discontinues par refroidissement, aussi bien en absence qu'en présence d'impuretés. Il semble raisonnable de dire, qu'en raison du caractère fortement non linéaire des cinétiques de nucléation, lorsque des vitesses de refroidissement importantes sont appliquées lors de cristallisations portant sur des milieux purs, elles conduiraient à des vitesses de nucléation importantes. Un nombre important de particules est alors généré et même en faisant l'hypothèse d'une vitesse de croissance faible, une quelconque augmentation ultérieure de sursaturation reste improbable : le nombre important de particules dans le milieu devrait facilement consommer la sursaturation résiduelle.

Afin d'évaluer la possibilité d'observer une augmentation de la sursaturation après que la nucléation se soit déclenchée avec l'hypothèse d'une croissance faible, nous avons réalisé des simulations de cristallisations obéissant aux équations du système (2), auxquelles des vitesses de refroidissement très importantes ont été appliquées (jusqu'à $dT/dt = -60^\circ C/h$).

Nous avons examiné les configurations suivantes :

- Paramètre thermodynamique $B = B_{ref}$, $B = 0.1 B_{ref}$ et $B = 0.001 B_{ref}$
- Pour les trois valeurs du paramètre thermodynamique B , quinze valeurs de coefficients cinétiques de croissance sous la forme $k_g = k_{g,ref}/2^i$, ont été testés : de $k_g = k_{g,ref}$ à $k_g = k_{g,ref}/2^{14}$.

L'indice 'ref' fait référence aux valeurs caractérisant le système pur pour le régime R_2 , puisque l'expérience réalisée à $-30^\circ C/h$ a été sélectionnée pour servir de référence et permettre la comparaison des résultats expérimentaux rapportés sur la figure 5-12 avec d'autres scénarios d'un éventuel comportement oscillatoire pour des cristallisations par refroidissement en mode discontinu.

Un exemple typique des variations de la dérivée première de la sursaturation $d\sigma/dt$ en fonction de la température est rapporté sur la figure 5-16 suivante.

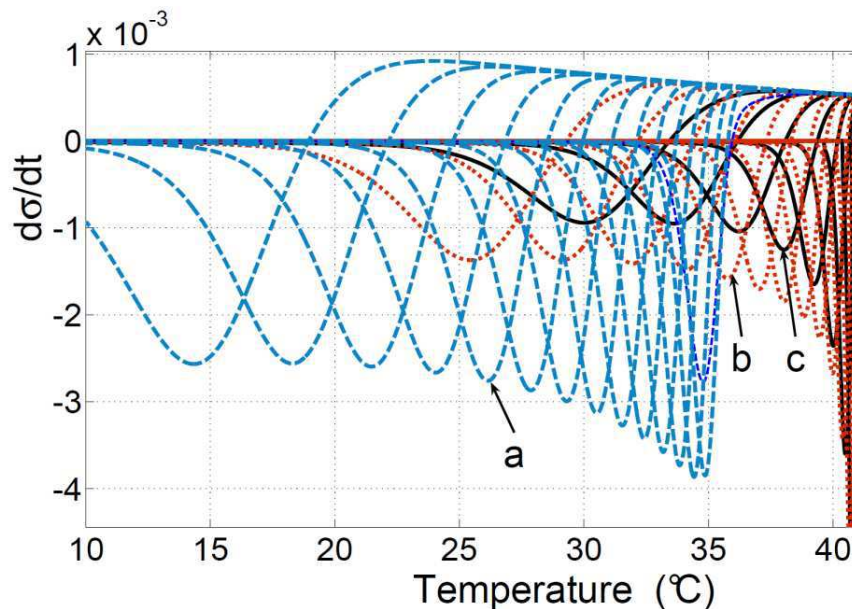


Figure 5- 16: Cristallisation par refroidissement de l'AO pur dans l'eau. Effet des paramètres de nucléation et de croissance sur l'évolution de la sursaturation pour une vitesse de refroidissement élevée $-60^{\circ}\text{C}/\text{h}$. Profils obtenus pour des valeurs croissantes de $k_g = k_{g,\text{ref}}/2^i$ avec $i=0$ à 14 et une vitesse de nucléation croissante avec (a) $B = B_{\text{ref}}$; (b) $B = B_{\text{ref}}/10$; (c) $B = B_{\text{ref}}/1000$.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation des vitesses de nucléation (ensembles de courbes (a), (b) et (c)) induit un rétrécissement de la largeur de zone métastable, alors qu'une ré-augmentation de la sursaturation n'est pas observée, même en diminuant de façon considérable la vitesse de croissance (de droite à gauche sur la Fig.5-16).

Des vitesses de refroidissement plus importantes ont été également simulées. Les résultats, non présentés ici, montrent que le phénomène de nucléations multiples ne se produit pas.

Comme nous pouvons le voir sur cette même, la dérivée tend symptomatiquement vers zéro et ne redevient jamais positive, quelles que soient les combinaisons 'cinétique de croissance / cinétique de nucléation' testées.

Bien que ces remarques et simulations ne constituent pas une démonstration mathématique, il semble peu probable que des schémas de nucléation et de croissance, usuels, puissent conduire à des nucléations multiples lors de cristallisations discontinues en milieux purs. Qu'en est-il alors des milieux impurs ?

5.2.2.2 Les nucléations multiples peuvent-elles se produire en milieu impur ?

De nombreuses simulations ont été exécutées afin d'évaluer le comportement dynamique du processus de cristallisation en présence d'impuretés moyennant l'hypothèse d'une adsorption transitoire des impuretés.

L'expérience qui sert de référence est celle présentée dans la figure 5-12 (Run 6) mais simulée pour une vitesse de refroidissement de $-60^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

De nombreux paramètres intervenant dans la cristallisation ont été évalués d'abord séparément (un paramètre variable, les autres étant fixés) puis en même temps. Il en résulte que les trois variables principales impliquées dans le mécanisme d'inhibition des impuretés ont un effet considérable sur l'occurrence de nucléations multiples, à savoir, le paramètre cinétique de croissance k_g , la constante de Langmuir K et la constante de temps d'adsorption τ .

La figure 5-17 (a) ci-dessous, montre que la diminution de k_g conduit à retarder le démarrage de la nucléation et qu'elle conduit à une augmentation ultérieure de la sursaturation. En effet, nous remarquons l'occurrence de nucléations multiples faisant suite au premier pic de nucléation. De plus, le comportement dynamique simulé est caractérisé par les oscillations soutenues qui sont tout à fait semblables aux oscillations observées dans le cas des processus de cristallisation continus, et la fréquence de ce dernier augmente pour des valeurs croissantes des constantes cinétiques de croissance.

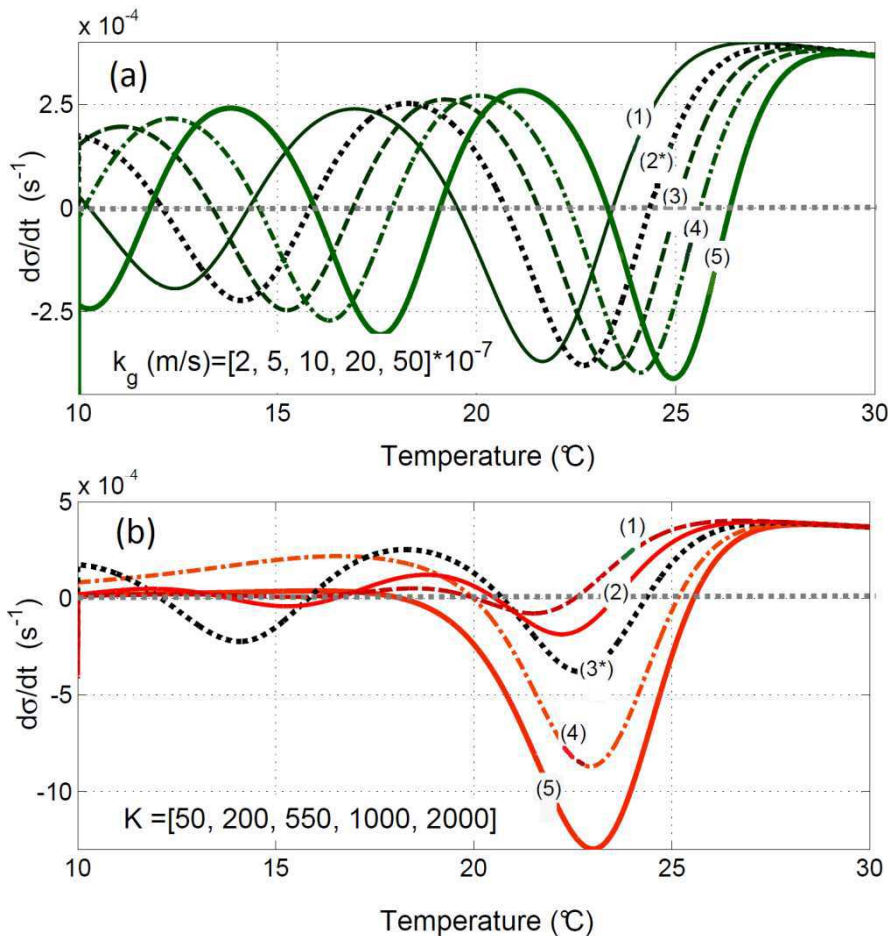


Figure 5- 17: Effet des paramètres d'inhibition par des impuretés sur le comportement dynamique global d'une cristallisation par refroidissement en mode discontinu : (a) - Effet de la constante cinétique de croissance k_g . (b) - Effet de la constante de Langmuir. Expérience de référence : Run 6 dans la Fig.6-12 avec ses paramètres précédemment identifiés, correspond à la courbe pleine noire 3*.

La figure 5-17 (b) montre globalement que pour des valeurs croissantes de la constante d'adsorption de Langmuir, le caractère oscillatoire de la sursaturation est diminué, voire

supprimé. En effet, ceci est bien visible si nous comparons ce qui se produit lorsque sa valeur passe de 550 (référence) à 2000.

L'analyse plus détaillée de la figure 5-17 (b), montre que l'effet de la constante de Langmuir sur l'occurrence des oscillations est complexe. Plus sa valeur augmente, plus l'amplitude des oscillations est importante mais plus elles sont rapidement amorties jusqu'à leur suppression.

En effet, une constante de Langmuir importante signifie une adsorption forte, moyennant un coefficient d'efficacité d'adsorption constant, ce qui est le cas ici. Une adsorption forte des impuretés induirait un blocage important et persistant des processus de nucléation et de croissance de la même façon que le feraient des impuretés immobiles, mais ce blocage peut tout de même être contourné par une sursaturation importante. Dans ces conditions la sursaturation développée à la limite de la zone métastable (σ_{max}) devient suffisamment importante (cf. courbe (5)), pour permettre au système de contourner ce blocage et de consommer de la sursaturation du fait d'une concentration importante de soluté dans le milieu. L'effet de la constante de temps d'adsorption est partiellement présenté dans la figure 5-18.

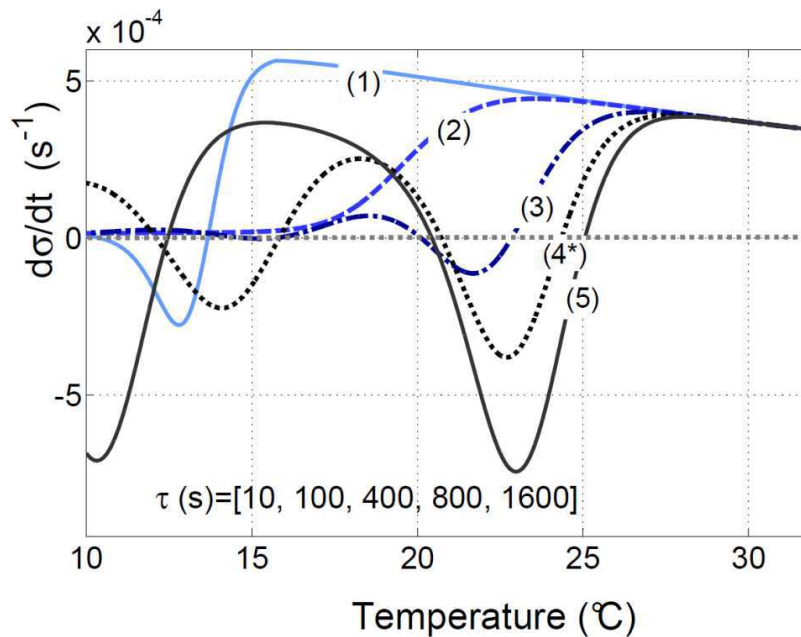


Figure 5- 18: Effet de la constant de temps d'adsorption sur le comportement dynamique de la cristallisation par refroidissement et en mode continu réalisée en présence d'impuretés : Courbes de 1 à 5 correspondent à $\tau = [10, 100, 400, 800, 1600\text{s}]$, respectivement.

D'après le modèle, pour une constante d'adsorption brève (10s) que l'on peut assimiler à une adsorption instantanée, le déclenchement de la nucléation primaire est retardé et la zone métastable élargie du fait de l'inhibition de la croissance. La nucléation dans ce cas se produit en fin de cristallisation, autour de 13°C. Ce cas de figure est donc similaire à une constante d'adsorption de Langmuir élevée.

Pour des constantes de temps d'adsorption plus élevées, le retard à la nucléation est diminué, elle se produit cependant ultérieurement en comparaison avec le système pur, pour lequel, le

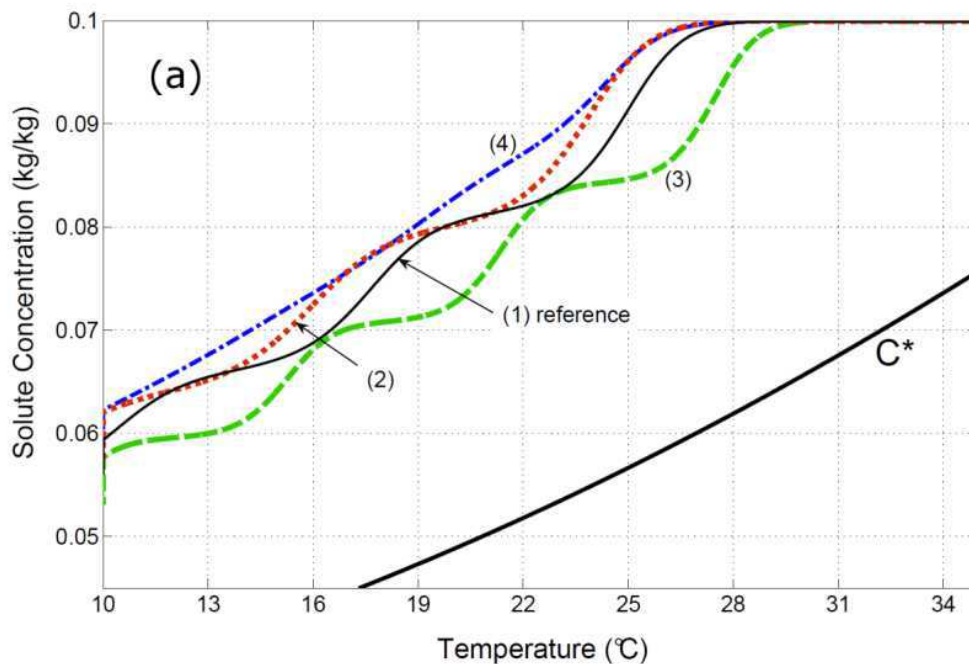
déclenchement de la nucléation dans les mêmes conditions opératoire se produit autour de 35°C (Cf. Fig.5-16).

Cependant, l'inhibition de la croissance est d'autant plus amortie que la constante de temps d'adsorption est importante, puisque le taux d'adsorption de l'impureté atteint sa valeur à l'équilibre plus tardivement. La nucléation primaire se produit, par conséquent, plus précocement, la fréquence des oscillations de sursaturation augmente et, selon la durée complète du batch, plusieurs vagues de nucléation peuvent se produire.

Par ailleurs, (le résultat n'est pas rapporté ici) l'augmentation de la constante cinétique de croissance, conduit à un déclenchement encore plus précoce de la première vague de nucléation et facilite l'établissement d'un régime soutenu de nucléation multiples.

Les résultats présentés précédemment ont été établis sur la base d'une rampe de refroidissement très élevée de -60°C/h. Il est intéressant d'étudier le comportement du système impur lors de l'application d'une vitesse de refroidissement plus faible : -30°C/h.

La figure 5-19 ci-dessous montre l'effet 'complexe' de la combinaison des différents paramètres cinétiques de cristallisation sur le déroulement du procédé de cristallisation de l'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO₄ et pour une vitesse de refroidissement de -30°C/h.



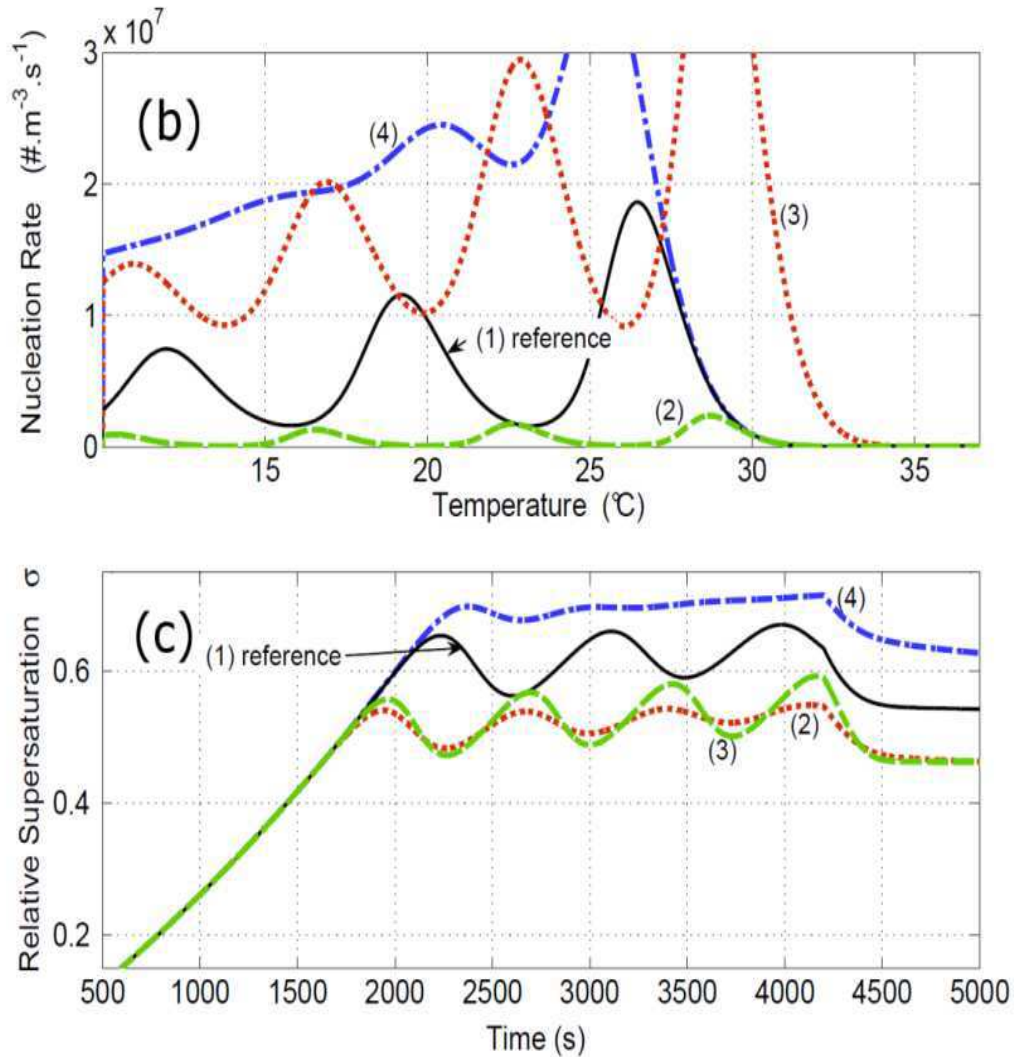


Figure 5- 19: Simulation par PBE de la cristallisation de l'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO₄ et une vitesse de refroidissement -30°C/h : (a) concentration de l'AO vs. température. (b) vitesse de nucléation vs. température. (c) Variations temporelles de la sursaturation σ .

(1) Expérience de référence Run 6. (2) Vitesse de nucléation augmentée : $B=B_{ref}/1.5$ (3) constant cinétique de croissance augmentée : $k_g=3 k_{g,ref}$ (4) Constante de temps d'adsorption réduite: $\tau=\tau_{ref}/2$.

Comme nous l'avons déjà souligné, augmenter la vitesse de croissance (courbe (2)) entraîne une diminution des valeurs de la sursaturation (le maximum atteint à la limite de zone métastable et en cours de cristallisation).

D'après la simulation par PBE, de nombreuses possibilités semblent induire une nucléation pseudo-oscillatoire. Cependant, en termes de variations de sursaturation et des vitesses de nucléation, il semblerait que l'augmentation de la constante thermodynamique de nucléation B , induit un déclenchement précoce de la nucléation mais des nucléations multiples de plus faibles amplitudes et qui semblent s'amortir en fin de procédé (Cf. courbe (3)).

Enfin les courbes 5-19 (b) et (c)- (4), montrent les variations de σ et R_N lorsque la constante de temps d'adsorption est réduite de moitié (400 secondes). Comme l'effet inhibiteur des impuretés se manifeste plus précocement, la vitesse de croissance initiale est diminuée et le déclenchement de la nucléation retardé. La vitesse de croissance globale (le long du processus de cristallisation) est diminuée ce qui induit une augmentation de la sursaturation. Cependant, la tendance du processus à entrer dans un régime de nucléation pseudo-oscillatoire est réduite.

5.2.2.3 Conclusions partielles et perspectives

L'étude de cristallisation en milieux impurs conduit à l'observation de nucléations multiples qu'il a été possible de reproduire en simulation grâce au modèle de Kubota-Mullin.

Ces phénomènes apportent une information essentielle quant aux mécanismes de dégradation des distributions des tailles des particules en milieux industriels.

A posteriori, ces observations conduisent à remettre en question l'affirmation courante, dans le domaine du contrôle des procédés de cristallisation, de l'existence de nucléations multiples en milieux purs. En effet, à l'inverse du cas où des impuretés sont présentes, il n'a pas été possible de reproduire des oscillations de la sursaturation, même à forte vitesse de refroidissement. Il reste à démontrer analytiquement que cette dernière supposition est correcte et que la sursaturation en l'absence d'inhibition transitoire de la croissance cristalline est une fonction strictement décroissante au cours du temps.

Une autre perspective de ce travail est d'améliorer la modélisation dynamique de la cristallisation en milieu impurs afin de mieux représenter le fonctionnement des cristallisoirs en fin d'opération, le modèle actuel conduisant à une prédiction exagérée de la sursaturation résiduelle.

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre 4, les ions de sulfate inhibent également le processus de cristallisation. L'acquisition d'images in situ révèle que l'exposition des cristaux d'AO aux impuretés fragilise leur surface et favorise leur attrition. Grâce ce dernier mécanisme, la génération de nouvelles surfaces 'propres' (i.e. peu exposées ou plus tardivement exposées aux impuretés) pourrait expliquer la diminution inattendue de la sursaturation en fin de processus.

Ce sont ces dernières hypothèses que nous allons tenter d'explorer dans la dernière partie de ce chapitre.

5.2.3 Amélioration du modèle pour la simulation de l'effet d'impuretés sur la cristallisation par refroidissement, sans ensemencement et en mode discontinu de l'AO

Les résultats de simulation par PBE présentés dans la partie 5.2.2 précédente ont montré l'inaptitude du modèle : Kubota de « base » + Ni²⁺ comme seule impureté, à reproduire fidèlement la deuxième partie du profil de sursaturation et une surestimation de l'effet inhibiteur de l'impureté lors de la phase isotherme à 20°C. Ce résultat peut s'expliquer par les limitations liées aux premières hypothèses que nous avons formulées. En effet, certaines d'entre elles se sont avérées inexactes. De ce fait, nous devons reformuler d'autres hypothèses sur la base des observations expérimentales de l'effet des impuretés sur la cristallisation de l'AO.

5.2.3.1 Nouvelles hypothèses

5.2.3.1.1 Adsorption compétitive de deux impuretés

Dans la partie précédente, nous n'avons considéré qu'un seul type d'impureté, l'ion Ni²⁺. Cependant, d'après les résultats présentés dans le chapitre 4, il s'avère que l'ion SO₄²⁻ s'adsorbe également sur les faces des cristaux d'AO. Nous devons donc considérer l'action simultanée de ces deux impuretés sur la cinétique de croissance.

Soient deux types différents d'impuretés, A et B en compétition quant à leur adsorption au niveau des terrasses ou des nœuds. Supposons que leur adsorption suive une isotherme d'adsorption mixte de Langmuir, alors les taux de recouvrement à l'équilibre sont alors donnés par les relations suivantes [9]:

$$\theta_A = (1 - \theta_B) \left(\frac{k_A C_A}{1 + k_A C_A} \right) \quad \text{Equation 5- 4}$$

$$\theta_B = (1 - \theta_A) \left(\frac{k_B C_B}{1 + k_B C_B} \right) \quad \text{Equation 5- 5}$$

Où, θ_A et θ_B sont les taux d'adsorption respectifs des impuretés A et B à l'équilibre, K_A et K_B sont les constantes d'adsorption de Langmuir et C_A et C_B leurs concentrations dans le milieu.

Par ailleurs, la constante d'adsorption de Langmuir est donnée par la relation :

$$k = \exp \left(\frac{-E_{ads}}{TR_G} \right) \quad \text{Equation 5- 6}$$

Cette dernière constante varie donc avec la température, elle est d'autant plus importante que la température diminue et que l'énergie d'adsorption augmente (valeur absolue).

La simulation moléculaire nous a permis d'estimer les valeurs des énergies d'adsorption pour les deux impuretés mises en jeu. Grâce à ces données, il est possible de prendre en compte l'action de chaque impureté de façon dynamique puisque les taux de recouvrement à l'équilibre sont calculés en fonction de la température, tout au long du processus de cristallisation.

Il est également important de préciser que la simulation des cinétiques de nucléation et de croissance en présence d'impuretés, sera réalisée en supposant une dissolution complète de l'impureté NiSO_4 et une répartition équimolaire des deux ions (nickel et sulfate) au démarrage du procédé de cristallisation. Comme on l'a vu plus haut, il n'a pas été jugé utile de rajouter une équation supplémentaire tenant compte du bilan 'matière' des impuretés, car l'étude n'a pas permis de mettre en évidence une incorporation significative des deux impuretés au sein de la structure cristalline, même à forte concentration d'impuretés (5.4 % (m/m d'AO pur)).

La figure 5-20 ci-dessous illustre les taux de recouvrement à l'équilibre des ions nickel et sulfate calculés avec les équations (5-4, 5-5 & 5-6) pour une concentration initiale de 0.02 mol/L en fonction de la température.

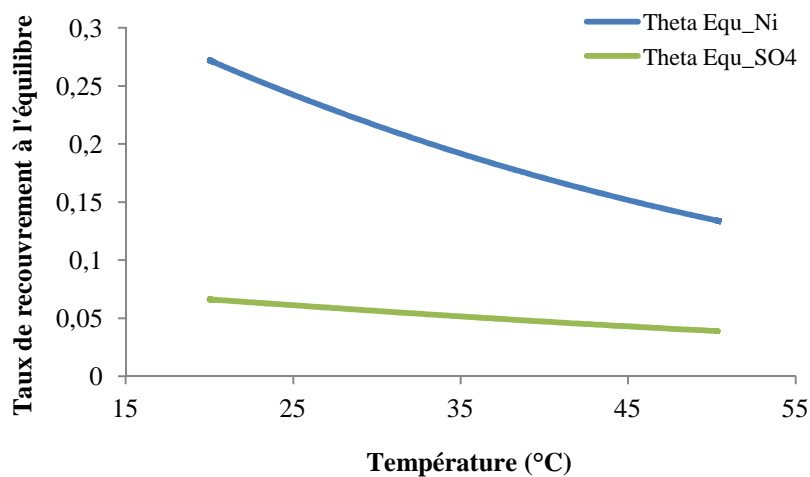


Figure 5- 20: Taux d'adsorption à l'équilibre des ions nickel et sulfate calculés en fonction de la température

Comme nous pouvons le voir sur la figure 5-20, la prise en compte de l'aspect thermodynamique de l'adsorption des impuretés est nécessaire car le taux de recouvrement à l'équilibre des ions sulfate et nickel est doublé entre le début et la fin du procédé de cristallisation (50 à 20°C). De ce fait, l'équilibre d'adsorption aura sans doute des conséquences non négligeables sur la dynamique des événements mis en jeu lors de la cristallisation. Par ailleurs, si l'on se réfère à la valeur de $\alpha\theta_{eq}$ (0.46) déterminée à la suite de l'étude de la largeur de zone métastable des solutions d'AO dopées par NiSO_4 , les valeurs calculées des taux de recouvrement à l'équilibre suggèrent un facteur d'efficacité de l'impureté supérieur à 1, du moins en début de cristallisation.

5.2.3.1.2 Limitations du modèle de Kubota – Mullin

En deuxième approximation, nous avons considéré, sur la base du modèle de Kubota-Mullin, la solubilité du produit pur comme référence pour le calcul des taux de sursaturation. Cette approximation est valable tant que la concentration d'impuretés reste inférieure à 1.6% (m/m d'AO). Pour les expériences réalisées en présence de 5.4% (m/m d'AO pur), il est important de prendre en compte l'effet des impuretés sur la solubilité de l'AO et c'est ce nouvel équilibre de solubilité qui devra être considéré. Au passage, il est important de souligner qu'en matière de

définition de la sursaturation, l'application habituelle du modèle de K-M n'est pas cohérente. En effet, bien que l'effet des impuretés sur la solubilité soit relevé par de nombreux auteurs, y compris Kubota lui-même, un 'décalage' de la solubilité en milieu impur relativement au solvant pur, n'est pas pris en compte dans le calcul de la sursaturation. Les applications citées dans le chapitre consacré à la bibliographie font en effet référence au milieu pur pour la définition de la 'force motrice' de la croissance cristalline y compris lorsque cette croissance est inhibée par l'impureté dissoute.

Une autre limitation importante porte sur l'hypothèse de Kubota-Mullin, quant au rôle de la cinétique de croissance du produit pur qui sert de référence, compte tenu des sursaturations élevées développées en présence d'impuretés (calculées sur la base de la solubilité de l'AO en présence de NiSO₄). D'une part, il serait logique que les vitesses de croissance inhibées soient contrôlées par la sursaturation réelle, définie grâce à la prise en compte de la solubilité réelle, et d'autre part, il est possible qu'à fort taux d'impuretés, la cinétique de croissance de l'AO pur ne puisse plus servir de référence pour le calcul des vitesses de croissance inhibées. En d'autres termes, est ce que les paramètres k_g et j déterminés précédemment sont toujours valables sachant que la plage de sursaturation devient plus importante ?

D'un point de vue physique, on peut penser que les modifications des mécanismes de croissance induites par les impuretés ne permettent plus de comparaison cohérente avec la croissance en milieu pur, prise comme modèle de référence. Ne pouvant apporter de réponse claire à ces deux interrogations, G_0 déterminée par modélisation sera par la suite utilisée comme référence conformément au modèle de Kubota-Mullin. Cependant, une grande précaution devra être apportée quant à l'interprétation des résultats de simulation.

Enfin, compte tenu du profil de sursaturation expérimental, il est également possible d'envisager une modification de la cinétique d'adsorption de l'impureté au cours des différentes phases de cristallisation.

5.2.3.1.3 Rôle de la nucléation secondaire

Les observations expérimentales et notamment les images acquises in situ lors des différentes opérations de cristallisation réalisées en présence d'impuretés ont permis de mettre en évidence que le mécanisme de nucléation secondaire jouait probablement un rôle dans la cristallisation, sans discrimination possible, à ce stade, entre un mécanisme apparent ou activé. Ceci apparaît d'autant plus plausible que la nucléation secondaire intervient également dans la cristallisation de l'AO pur. De ce fait, il semble important de l'intégrer au modèle et de d'en étudier l'évolution en présence d'impuretés.

5.2.3.2 Résultats de simulation

Sur la base de ces hypothèses, de nombreuses simulations faisant appel à des algorithmes d'optimisation paramétriques différents ont été réalisées et ont été concluantes, dans la mesure où la reproduction du profil de sursaturation observé s'est avérée possible (cf. Fig. 5-12).

Comme nous pouvons le voir sur la figure 5-21, les profils simulés de concentration et de sursaturation en milieu impur (Run 6) sont plutôt satisfaisants en termes de caractérisation du processus ‘entier’ de cristallisation. Contrairement aux simulations précédentes, la fin du processus est bien reproduite, notamment l’évolution de la concentration en soluté lors de la phase isotherme à 20°C. Cependant, l’optimisation renvoie une constante de temps beaucoup plus faible que celle déterminée précédemment (13 secondes vs 800 s).

Les paramètres du modèle d’inhibition de la croissance cristalline, présentés plus loin, ont été obtenus après minimisation de la différence entre les prédictions et les mesures de concentration de soluté par ATR-FTIR. Les mesures granulométriques n’ont finalement été utilisées que de manière qualitative dans la mise au point du modèle cinétiques. En effet, compte tenu du nombre très important de particules de faibles tailles générées en fin de processus de cristallisation, il n’est pas possible d’en estimer correctement la contribution et il est inévitable que le poids des particules de plus grande taille soit surévalué. De plus, comme l’ont montré les images de la figure 4-34 (chapitre 4), la segmentation manuelle de ces particules est très complexe. Elles sont mal individualisées et tapissent la surface des particules de plus grande taille. Cette difficulté n’a pu être contournée par l’utilisation du compteur Coulter, à cause de la force ionique de la solution saturée d’AO en présence de 0.02 mol/L de NiSO₄.

Pour rappel, les équations cinétiques retenues pour la modélisation sont les suivantes :

$$G(t) = G_0(t) \left(1 - \alpha \frac{KC_i}{1+KC_i} \left[1 - \exp \left(-\frac{(t-\nu)}{\tau} \right) \right] \right) = \frac{dL}{dt} \quad \text{Equation 5- 7}$$

$$RN_{1,3D} = A \exp \left[-\frac{B}{T^3 (\ln \beta)^2} \right], \text{ avec } B = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma \Omega^{2/3}}{K_B} \right)^3 \quad \text{Equation 5- 8}$$

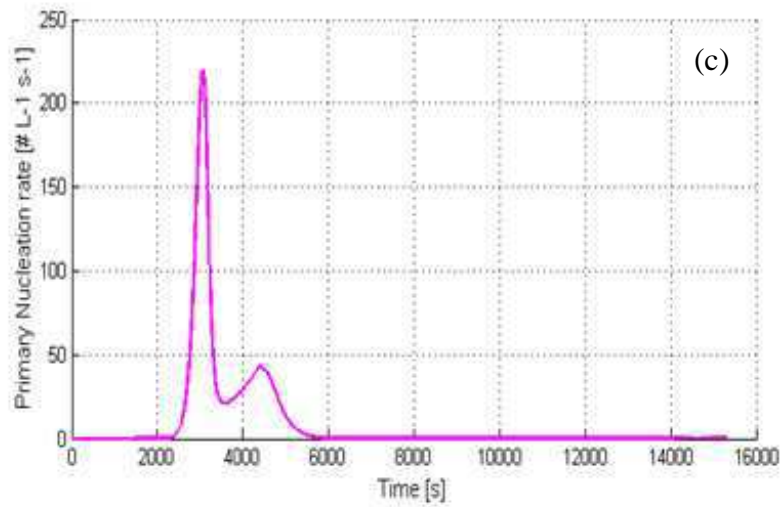
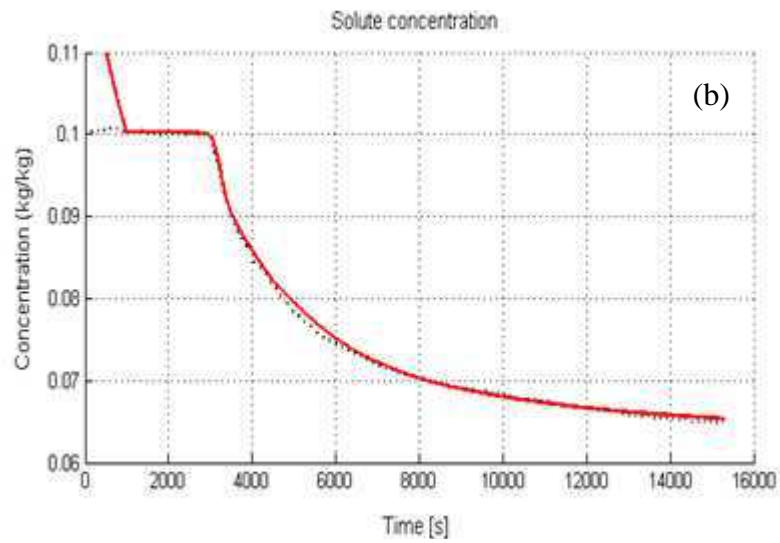
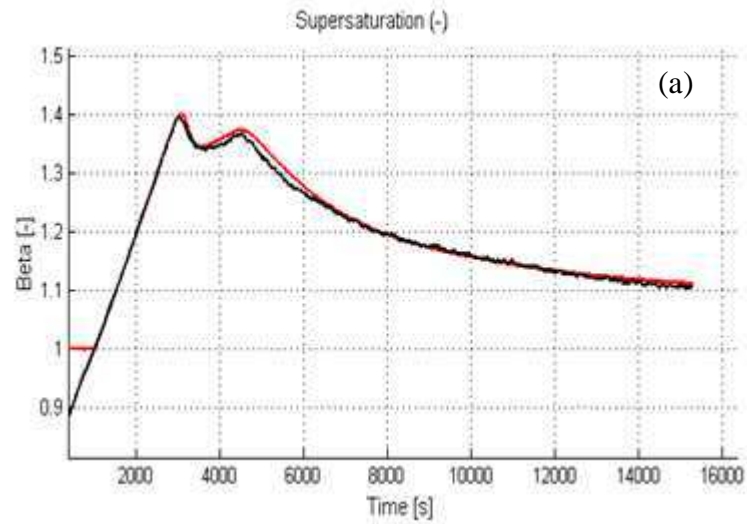
$$RN_2 = A_{SN} C_S^k \sigma^i \quad \text{Equation 5- 9}$$

Comme la possibilité d’une croissance par mécanisme de nucléation 2D (hétérogène) peut également être envisagée (cf. Chapitre 4), une équation supplémentaire relative à la cinétique de nucléation par mécanisme 2D selon Liu et al. a été utilisée. L’expression choisie est la suivante [10]:

$$RN_{1,2D} = A_{2D} (\ln(\beta))^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{B_{2D}}{T^2 (\ln \beta)} \right] \quad \text{Equation 5- 10}$$

Les paramètres correspondant au profil simulé affiché sur la figure 5-21 sont au nombre de 7 du fait de la prise en compte de la cinétique de nucléation secondaire:

$$\tau = 13 \text{ s}; \omega = \frac{\gamma a}{kL} = 325\text{K}, A_{2D} = 8 \cdot 10^8 \text{ nuclei/s m}^{-3}, B_{2D} = 0.44 \cdot 10^6, A_{SN} = 3.87 \cdot 10^{15}, k = 6.78 \text{ et } i = 0.$$



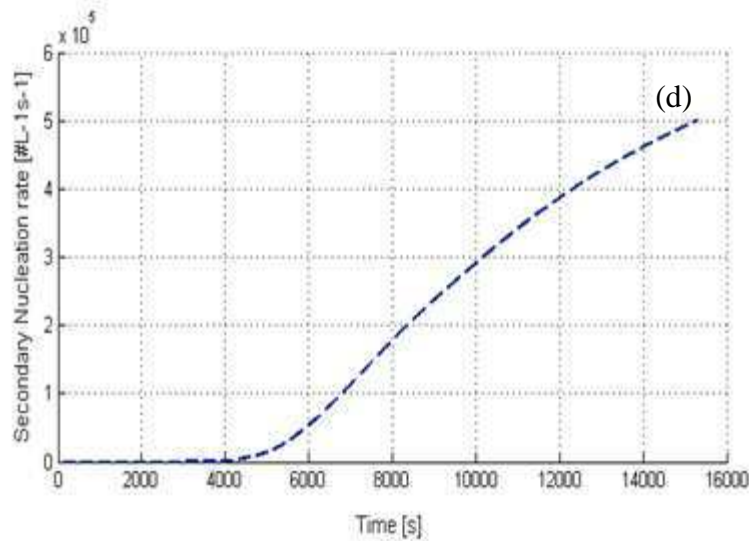


Figure 5- 22: Cristallisation de AO en présence de $C_i \text{ NiSO}_4=5.4\%$ (m/m) et $dT/dt = -30 \text{ }^\circ\text{C/h}$. : (a)-Profils de sursaturation (β) simulé (courbe continue) et expérimental (courbe discontinue) en fonction du temps (b) :-Profils de concentration simulé (courbe continue) et expérimental (courbe discontinue) en fonction du temps. (c) : profil de nucléation primaire 2D en fonction du temps. (d) : profil de nucléation secondaire en fonction du temps.

A ce stade, il est important de préciser les conditions nous ayant permis la reproduction fidèle du profil de sursaturation et l'obtention d'une distribution granulométrique plausible. Le postulat d'un mécanisme de nucléation 2D a permis de reproduire le profil de sursaturation alors qu'il s'est avéré impossible de reproduire fidèlement la deuxième partie de la cristallisation, notamment la phase isotherme à 20°C par un mécanisme de nucléation 3D.

L'hypothèse d'un rôle probable de la nucléation secondaire s'est avérée déterminante puisque l'essentiel de la masse cristalline est produite par ce mécanisme selon le modèle. Cependant, la valeur des exposants pour le mécanisme de nucléation secondaire, bien qu'**inhabituels**, indiquent que le mécanisme **ne dépend que de la masse de solide** présent en suspension et donc, par extension, de la surface de solide disponible. Ceci signifie que dans nos conditions expérimentales un certain nombre de nouveaux centres de croissance se forment de manière essentiellement mécanique, soit par libération de poussières cristallines adhérentes à la surface des cristaux déjà présents (initial breeding) ou par attrition des surfaces ; ce phénomène résulte essentiellement de chocs cristaux/cristaux, cristaux/mobile d'agitation et cristaux/parois fixes d'une cuve de cristallisation.

Intéressons nous maintenant à l'évolution simultanée des cinétiques de nucléation primaire et secondaire, représentées sur les figures 5-21 (c) et (d) précédentes.

Ces figures montrent que deux vagues (bursts) successives de nucléation primaire bidimensionnelle sont prédites par le modèle, auxquelles s'ajoute un mécanisme de nucléation secondaire dont l'importance augmente à fur et à mesure que la cristallisation progresse dans le temps.

Compte tenu du nombre de germes générés par nucléation primaire, nous pouvons déjà conclure que la présence d'impuretés, du moins pour la concentration et la vitesse de refroidissement étudiées ici, inhibe la nucléation primaire. Remarquons également que la contribution de la nucléation primaire dans la génération globale de nouvelles particules, de façon d'ailleurs semblable au cas du produit pur, est négligeable, si l'on se rapporte au processus de cristallisation dans sa totalité. Cependant, lors de la première phase de cristallisation, la génération de particules se fait exclusivement par mécanisme de nucléation primaire 2D. De la même façon, la fréquence de génération des particules par ce mécanisme est en accord avec les observations expérimentales, puisque nous avons noté un très faible nombre de particules au démarrage de la cristallisation et tout au long de cette phase. La nucléation primaire atteint son premier maximum au moment où le premier seuil de sursaturation est atteint (S_{\max}), puis diminue rapidement à mesure que la sursaturation diminue, sans doute du fait de la concurrence exercée par la croissance.

Elle augmente ensuite lors de la deuxième phase de cristallisation (phase à laquelle la sursaturation augmente également) mais reste cependant très faible. Ce dernier mécanisme ne peut à lui seul résorber l'action du refroidissement du fait de l'action inhibitrice des impuretés. La nucléation primaire simulée diminue par la suite jusqu'à devenir nulle vers 5500 s, ce qui signifie également qu'elle se poursuit, certes de façon très négligeable, lors de la phase isotherme.

L'avènement de la nucléation primaire, compte tenu de sa très faible intensité, est assez similaire à ce qui se produit lors de la cristallisation de l'AO pur pour les faibles vitesses de refroidissement, car il semblerait que ce mécanisme sert de 'starter' pour la génération de particules 'parents' impliquées dans la génération ultérieure d'autres particules par un mécanisme de nucléation secondaire.

Le comportement cinétique du mécanisme de nucléation secondaire est également intéressant. En effet, en parfait accord avec les observations expérimentales, elle apparaît lors de la deuxième phase de cristallisation mais de façon très négligeable. Elle devient le mécanisme prédominant lors de la phase isotherme, générant ainsi l'essentiel des particules que nous retrouvons dans le cristalliseur en fin de cristallisation. Comme nous l'avons précisé plus haut, ce mécanisme dépend fortement de la concentration de solide. Ceci suggère que la consommation de la sursaturation lors de la phase isotherme est essentiellement due à la génération et à la croissance de nouvelles particules. Il semblerait que le mécanisme de nucléation secondaire soit le moyen utilisé par le système (AO+ NiSO₄) pour résorber un état de métastabilité auquel il est soumis. Il reste à déterminer comment la croissance intervient dans ce processus.

Lors du processus discontinu, le nombre de particules générées par nucléation secondaire en présence de NiSO₄ est supérieur à celui produit par le système pur pour cette vitesse de refroidissement.

Afin d'illustrer ce propos, la figure 5-22 suivante présente l'évolution simulée du nombre de particules générées en fonction de la taille (m) et du temps.

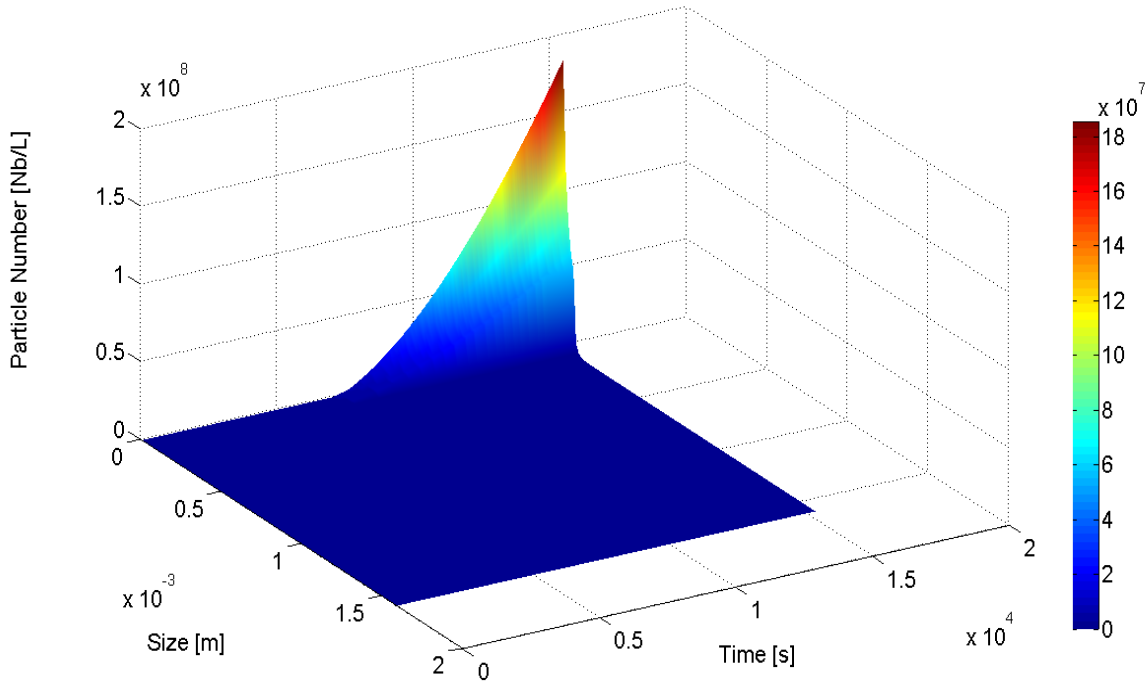


Figure 5- 23: Evolution du nombre de particules générées en fonction de leur taille et du temps lors de la cristallisation par refroidissement ($dT/dt=-30^{\circ}C/h$; $C_{init}=0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de $NiSO_4$ dissous.

La présentation graphique de l'évolution de la distribution du nombre de particules en fonction du temps et de la taille est complexe. En effet, dans le cas du système pur, ce type de présentation ne pose pas de difficulté particulière puisque à chaque instant, un nombre donné de particules apparaît. Ces particules subissant les mêmes conditions expérimentales de sursaturation et de température, auront la même taille caractéristique à chaque pas de temps, laquelle les distingue des particules apparues avant ou après. D'un point de vue mathématique, cette caractéristique de la croissance se traduit par des évolutions strictement monotones décroissantes de la taille finale des cristaux en fonction de leur « date de naissance ».

Lorsque le système est soumis à l'action des impuretés. L'effet qu'exercent les impuretés sur les cinétiques de nucléation et de croissance suit sa propre dynamique. En d'autres termes, des particules soumises à des conditions de température et de sursaturation favorables à la nucléation et/ou à la croissance mais subissant un blocage cinétique important du fait de la présence des impuretés peuvent atteindre à un instant donné la même taille que des particules apparues dans des conditions de température et de sursaturation moins favorables à la nucléation et/ou à la croissance mais subissant un blocage cinétique moins important.

Par conséquent, pour taille donnée à un instant donné du procédé de cristallisation, peuvent être associées différentes populations de particules, nées à des moments différents. Ceci rend la visualisation de la dynamique qui se cache derrière les phénomènes de nucléation et de croissance difficile de même que l'interprétation des phénomènes qui en sont à l'origine.

Nous avons donc opté pour un mode de représentation qui regroupe différentes populations de particules ayant atteint la même taille à un instant donné du processus de cristallisation, ce qui est

représenté sur la figure 5-22. Il s'agit donc d'une représentation dégradée de la distribution granulométrique qui « cache » partiellement la complexité de la dynamique ayant conduit à l'obtention de l'histogramme de taille représenté.

La figure 5-22 montre que les particules de plus grandes tailles (longueur maximale 1600 μm) sont celles qui apparaissent dès le démarrage de la cristallisation. Elles sont très peu nombreuses et croissent essentiellement lors de la première phase de cristallisation et un peu en début de deuxième phase (phase de réaugmentation de la sursaturation).

Les particules de plus faibles tailles, inférieures à 100 μm et correspondant à la majorité des particules générées, apparaissent essentiellement lors de la phase isotherme (autour de 4000 s) par nucléation secondaire et semblent très peu croître.

Enfin, comme on l'a vu plus haut, le nombre total de particules générées est largement supérieur à celui de la cristallisation de l'AO pur à la même vitesse de refroidissement (100 fois supérieur).

Pour permettre une meilleure visualisation, on peut représenter l'évolution des tailles finales pour différentes populations au cours du temps en fonction de la variable temporelle \square qui correspond à la 'date' de naissance des particules.

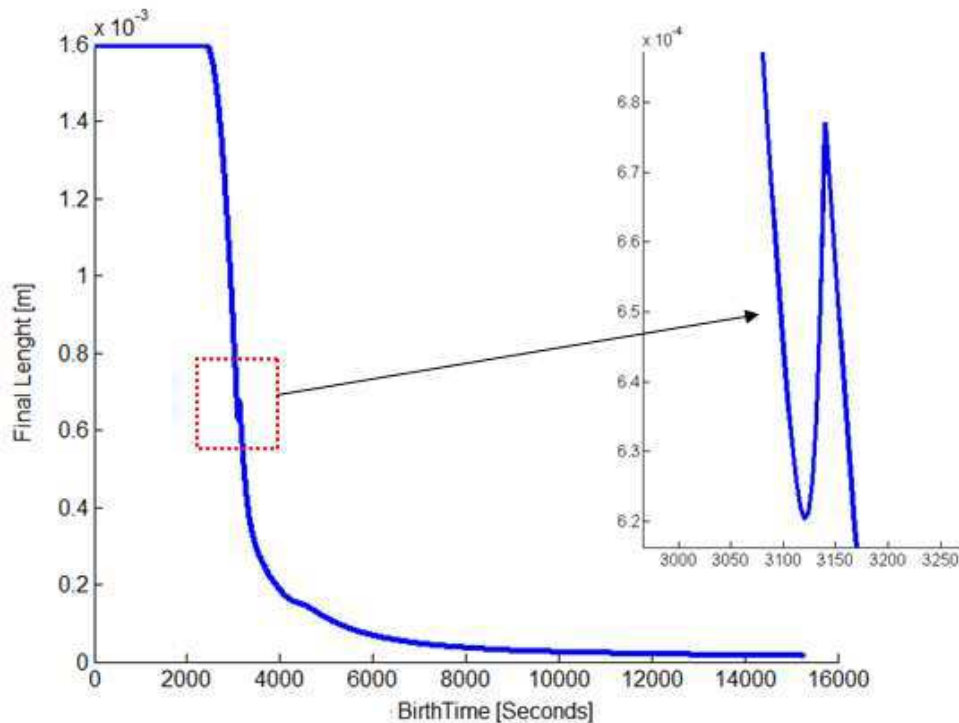
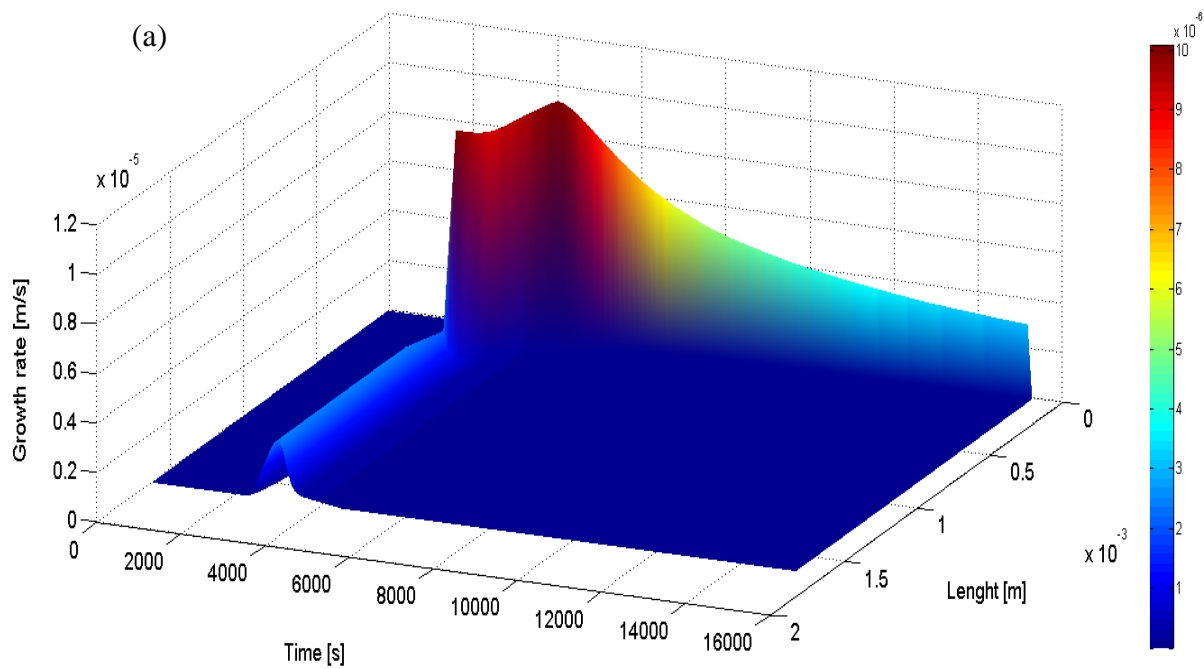


Figure 5- 24: Evolution de la taille finale des particules générées en fonction de leur temps de « naissance » lors de la cristallisation par refroidissement ($dT/dt=-30^{\circ}\text{C/h}$; $C_{\text{init.}}=0.1 \text{ kg/kg}$), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO_4 dissous.

La dynamique qui se dégage des figures 5-22 et 5-23 paraît simple malgré la complexité des phénomènes qui en sont à l'origine. Notons (cf. agrandissement Fig.5-23) qu'en accord avec les

remarques précédemment énoncées, des particules apparues à 3140 s ont une taille finale supérieure à celles apparues à 3088 s.

La figure 5-24-(a) montre l'évolution des vitesses de croissance en fonction du temps et de la taille finale des particules. De cette façon, nous représentons les trajectoires parcourues par les différentes particules au cours du temps jusqu'à atteindre leurs tailles finales. La figure 5-24 (b) présente l'évolution de la vitesse de croissance en fonction du temps pour des particules nées à des temps différents de la cristallisation.



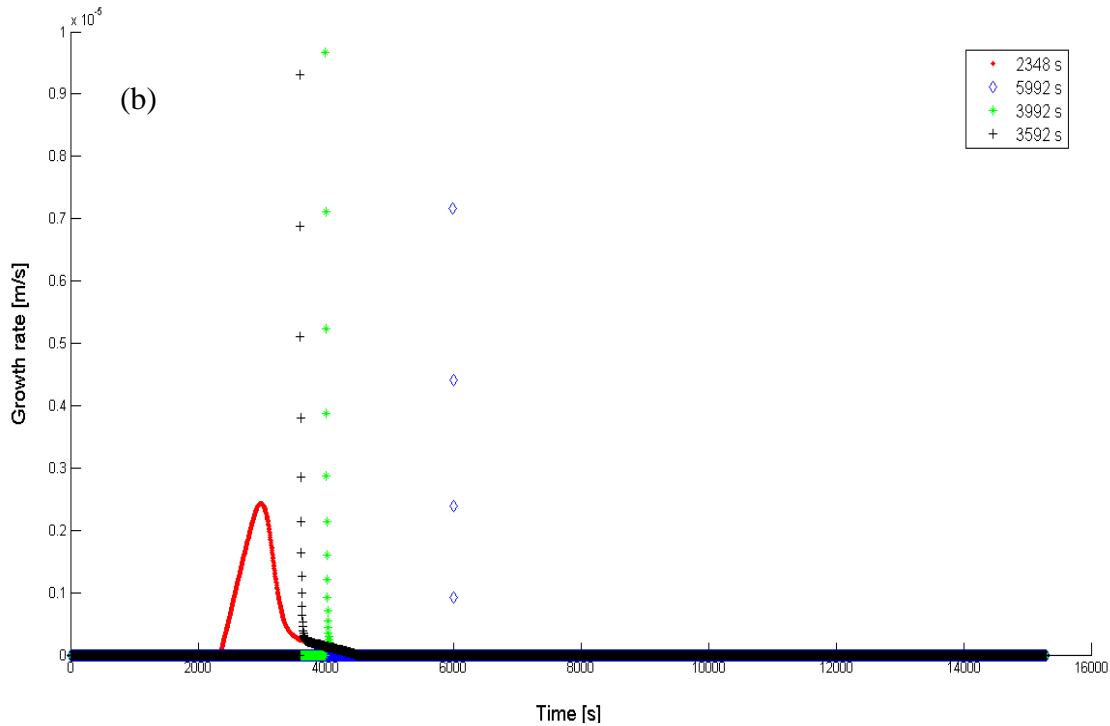


Figure 5-25: (a) Evolution de la vitesse de croissance G en fonction de la taille des particules et du temps lors de la cristallisation par refroidissement ($dT/dt=-30^{\circ}\text{C/h}$; $C_{\text{init}}=0.1 \text{ kg/kg}$), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO_4 dissous. –(b) : Evolution de la vitesse de croissance pour différentes populations de particules nées à des temps différents de la cristallisation.

D'après les figures 5-24 (a) et (b) nous constatons que la distribution des vitesses de croissance présente une physique beaucoup plus complexe que celle de la croissance en milieu pur. En ce sens, les résultats expérimentaux et simulés sont assez inhabituels :

- Les particules nées au début du procédé de cristallisation et par conséquent ayant les tailles finales les plus importantes, ont une vitesse de croissance réduite par rapport au système pur mais leur croissance perdure dans le temps. En effet, la valeur maximale du rapport G/G_0 est de 0.22 lorsque le premier seuil de sursaturation est franchi. Ce rapport diminue ensuite pour s'annuler complètement peu après le démarrage de la phase isotherme à 4520 s.
- Les particules nées plus tardivement et par conséquent ayant des tailles finales plus faibles, ont une vitesse de croissance plus importante que celles nées au démarrage de la cristallisation, mais leur croissance est brève et se fait sur laps de temps beaucoup plus réduit.
- La vitesse de croissance maximale, qui est d'ailleurs plus importante que celle du produit pur (dans les conditions 'normales' de sursaturation), concerne les particules qui apparaissent au démarrage de la phase isotherme.
- Une fois que la phase isotherme est amorcée, la vitesse de croissance diminue mais reste supérieure à celle estimée pour la première phase de cristallisation et la période durant

laquelle la croissance se fait diminuer également. On observe ainsi des populations de très faibles tailles.

- Concernant cette phase isotherme, le modèle est bien représentatif des observations expérimentales du phénomène particulier que nous avons qualifié précédemment 'd'explosion de particules'. Le modèle prédit en effet une production soudaine d'un grand nombre de particules dont la taille reste très faible, jusqu'à la fin de l'opération.

Le comportement cinétique de la croissance est plutôt intéressant. Après avoir nucléé, les 'premiers' cristaux vont croître et consomment de ce fait de la sursaturation de façon suffisante pour permettre un retour partiel à l'équilibre lors de la première phase de cristallisation. La vitesse de croissance des cristaux générés ensuite devient de plus en plus faible pour les particules nées précocement. Durant cette phase, qui correspond à la vallée représentée sur les figures 5-21 (a) et (c), la phase de croissance devient d'autant plus courte que les particules naissent plus tardivement. De ce fait, la sursaturation que génère le refroidissement ne peut être consommée, ce qui permet une seconde augmentation de la sursaturation, également visible sur les figures 5-21 (a) et (c). Lorsque la sursaturation devient suffisante, le système franchit une deuxième fois la limite de zone métastable, grâce à l'occurrence d'une deuxième vague de nucléation primaire associée à de la nucléation secondaire. A ce stade, bien qu'elle soit relativement importante mais d'une durée extrêmement réduite, la croissance cristalline se poursuit tout au long de la phase isotherme et concerne essentiellement les particules générées par nucléation secondaire. Le retour progressif à l'équilibre de solubilité devient alors exclusivement lié à la génération de nouvelles particules par nucléation secondaire et à leur croissance.

Cette cinétique de croissance particulière met en exergue le couplage complexe entre la constante de temps d'adsorption, le taux d'adsorption à l'équilibre et le facteur d'efficacité de l'adsorption et leur effet sur la vitesse de croissance d'une part et la durée de la croissance d'autre part.

A ce stade, il est intéressant de juger de la qualité du modèle en confrontant la granulométrie finale obtenue par analyse d'image et celle prédite par ce dernier, ce qui est présenté sur la figure 5-25 ci-dessous :

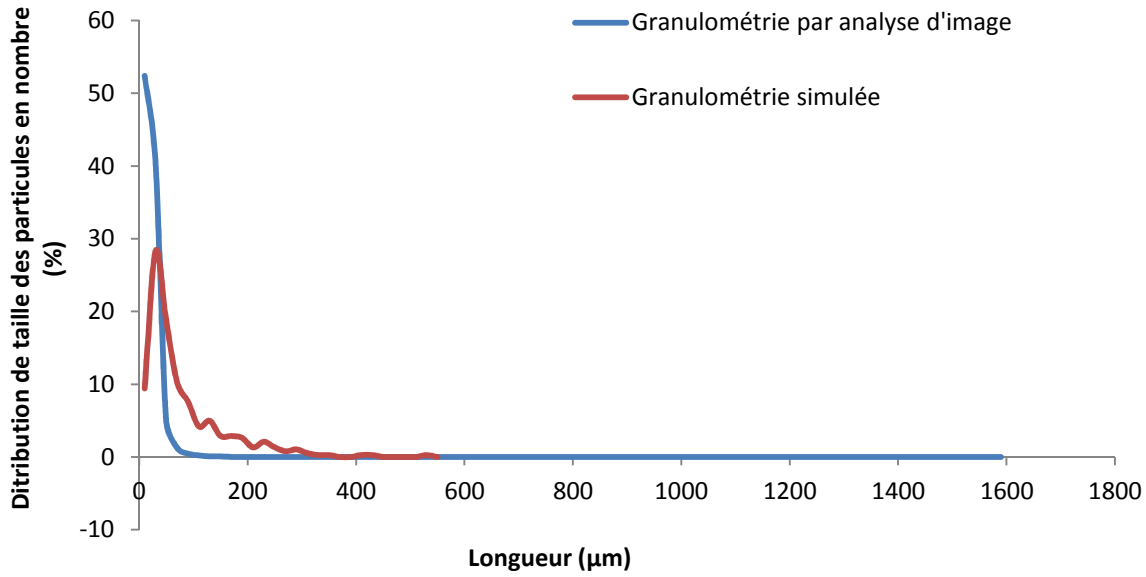


Figure 5-26: Distribution granulométrique finale simulée et expérimentale pour l'opération de cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^\circ\text{C/h}$; $C_{\text{init.}} = 0.1 \text{ kg/kg}$), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO_4 dissous.

La taille maximale des particules générées prédite par le modèle est de $1690 \mu\text{m}$ et concerne environ que $2 \cdot 10^{-5} \%$ des particules totales. Elle est supérieure à celle que nous avons mesurée par analyse d'images ($270 \mu\text{m}$). De la même façon, le pourcentage de particules dont la taille est inférieure à $20 \mu\text{m}$ prédit par le modèle est supérieur à 50% et donc largement supérieur à celui mesuré par analyse d'image.

Cependant, l'estimation de la granulométrie par analyse d'images, malgré le biais volontairement introduit, indique tout de même que 92% des particules analysées ont une taille inférieure ou égale à $170 \mu\text{m}$ confortant ainsi les résultats de la simulation.

Intéressons nous maintenant à l'effet de la vitesse de refroidissement sur les cinétiques de nucléation et de croissance de cristaux soumis à la même concentration (0.02 mol/L ou 5.4% (m/m)) de NiSO_4 .

La figure 5-26 ci-dessous montre un exemple supplémentaire de profils de sursaturation expérimental et simulé, et de nucléation primaire et secondaire simulés, obtenus lors d'une expérience de cristallisation par refroidissement à -20°C/h et en présence de la même concentration de NiSO_4 .

Les paramètres correspondant au profil simulé affiché sur la figure 5-26 sont les suivants :

$$\tau = 58 \text{ s}; \omega = \frac{Y^a}{kL} = 352 \text{ K}, A_{2D} = 4 \cdot 10^{10} \text{ nuclei/s m}^{-3}, B_{2D} = 0.60 \cdot 10^6, A_{SN} = 5.36 \cdot 10^{15}, k = 7.92, i = 0.2.$$

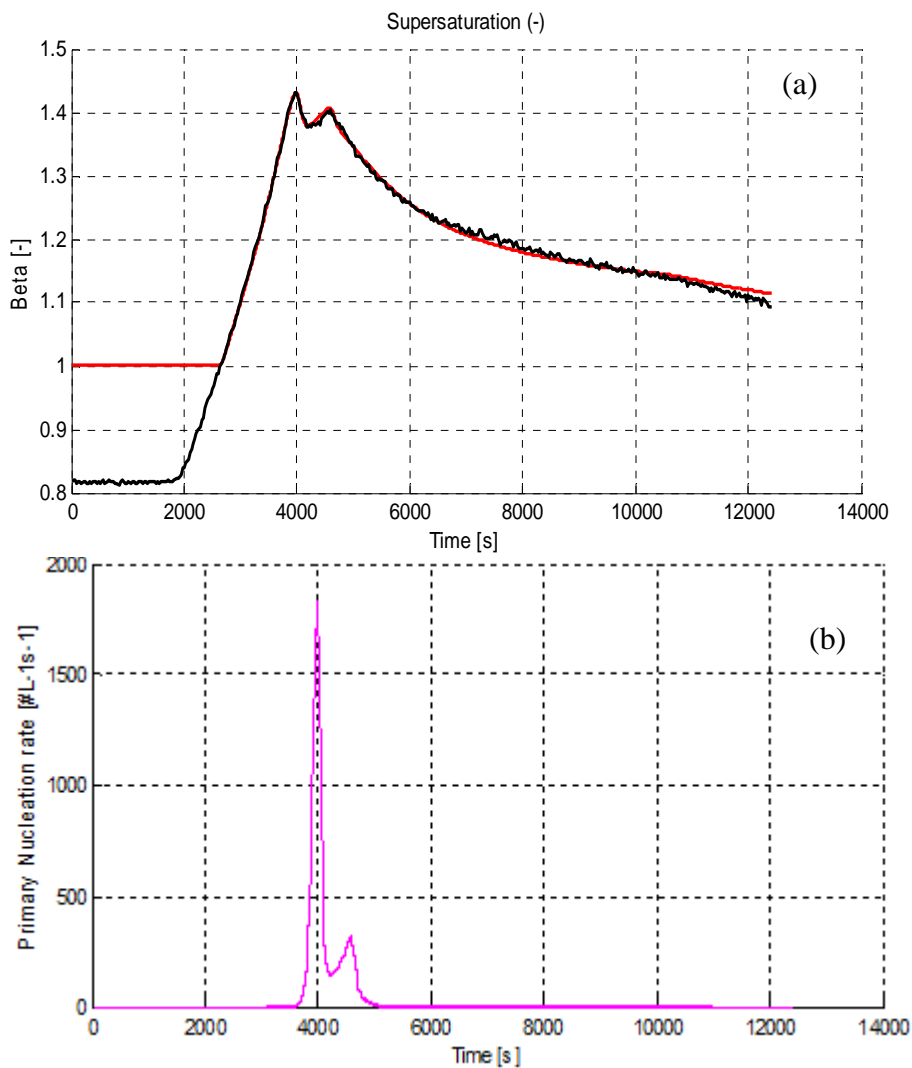
Comme nous pouvons remarquer sur la figure 5-26 (a), le profil de sursaturation simulé est en parfaite adéquation avec le profil expérimental.

Pour cette concentration en impuretés, il semblerait que lorsque la vitesse de refroidissement diminue, la contribution de la nucléation primaire à la génération de nouvelles particules soit augmentée alors que celle de la nucléation secondaire diminue. Cependant, ce dernier mécanisme reste le processus majoritaire.

L'évolution des cinétiques de nucléation et de croissance (non présentée ici) est similaire d'un point de vue chronologique à ce qui a été simulé par le modèle pour la cristallisation par refroidissement à -30°C/h . Notons cependant que la constante de temps d'adsorption est augmentée de même que le facteur d'adsorption de l'impureté.

Notons également que l'exposant de la nucléation secondaire associé à la concentration de solide dans la suspension est augmenté. L'exposant relatif à la sursaturation n'est pas nul mais demeure très faible.

Enfin, la vitesse de croissance G conserve les mêmes ordres de grandeur et suit la même évolution que celle notée pour la vitesse de refroidissement -30°C/h . Notons que malgré la forte inhibition de la croissance, le modèle renvoie une taille moyenne de $120\ \mu\text{m}$ pour l'ensemble des cristaux générés, alors que la taille moyenne obtenue par analyse d'images est de $154\ \mu\text{m}$.



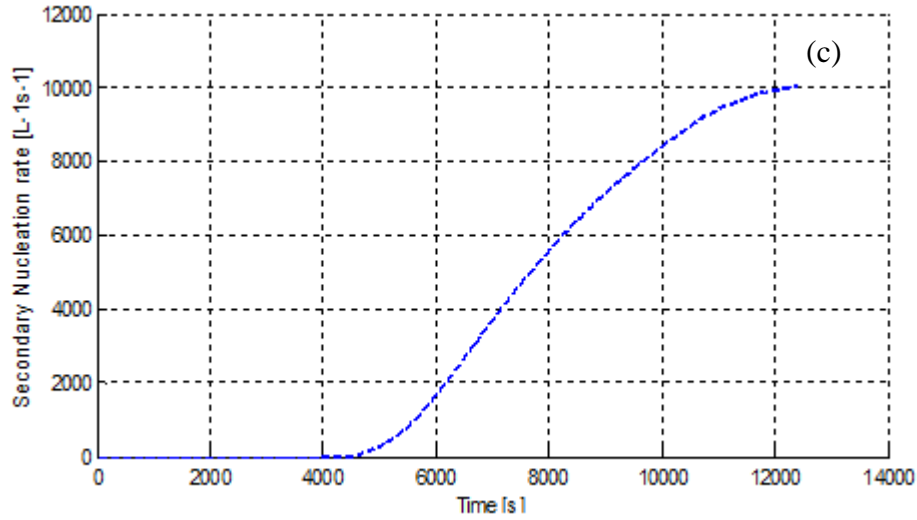


Figure 5- 27: Cristallisation de AO en présence de $C_i NiSO_4=0.5\%$ (m/m) et $dT/dt = -20\text{ }^\circ\text{C/h}$. : (a)-Profils de sursaturation (β) simulé (courbe continue) et expérimental (courbe discontinue) en fonction du temps. (b) : profil de nucléation primaire 2D en fonction du temps. (c) : profil de nucléation secondaire en fonction du temps.

Pour une vitesse de refroidissement encore plus faible (-10°C/h), nous obtenons les résultats présentés sur la figure 5-27.

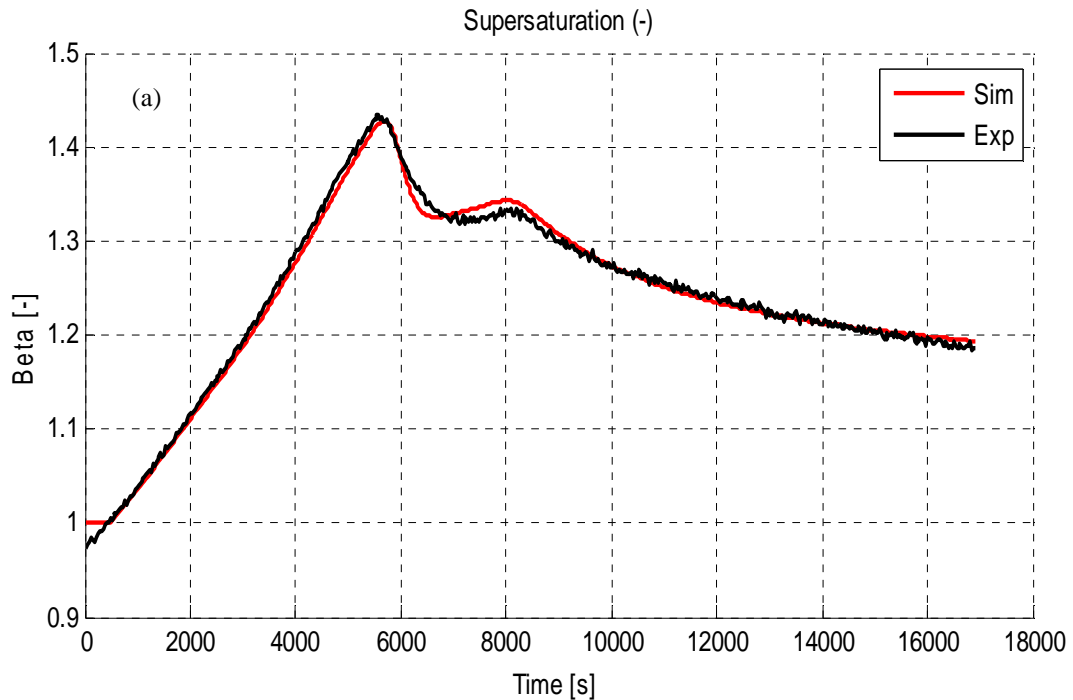
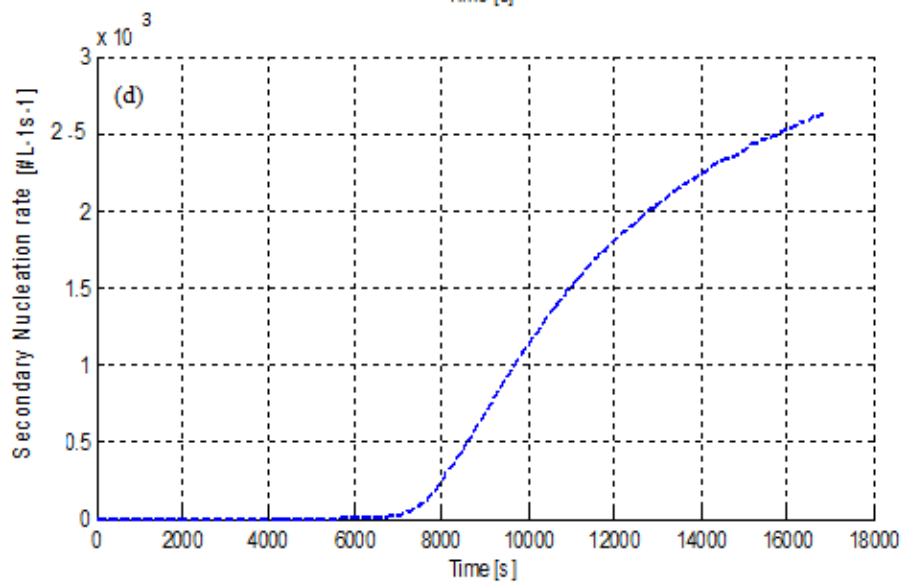
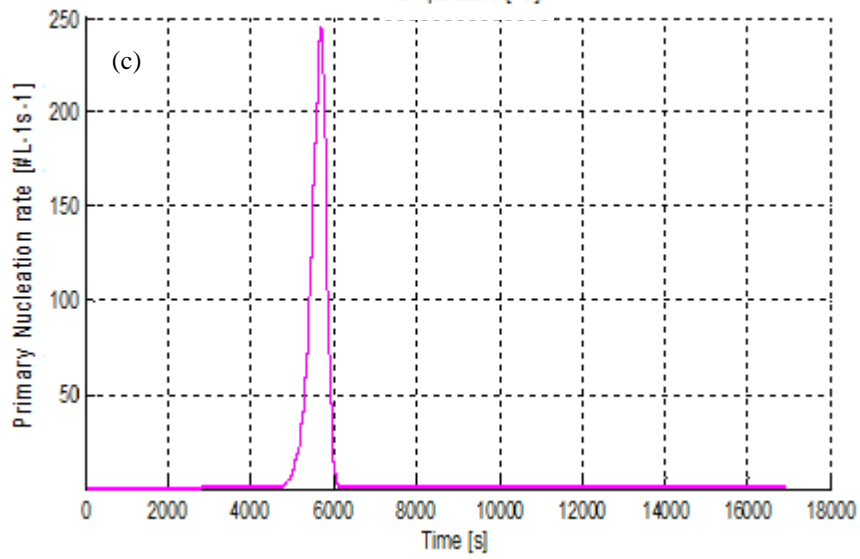
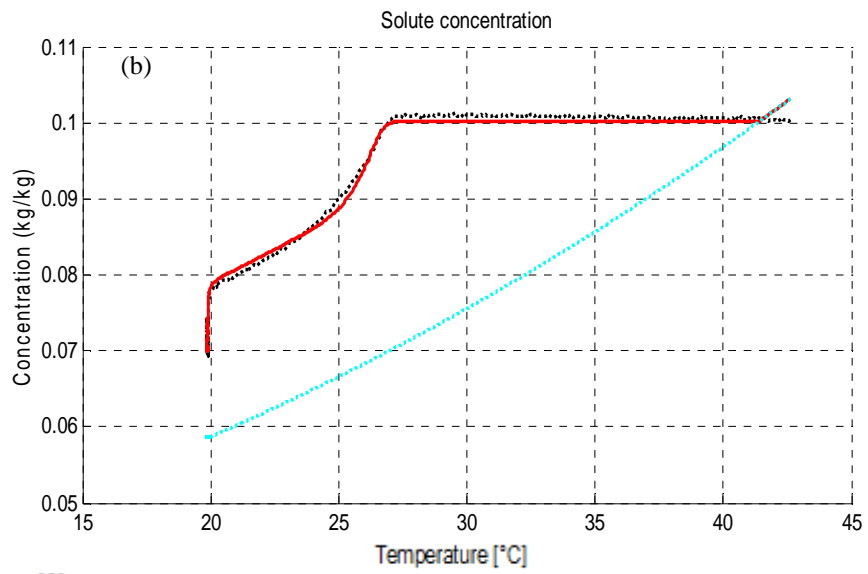


Figure 5- 28: Comparaison entre l'évolution au cours du temps des profils de sursaturation (a) et de concentration en fonction de la température (b) mesurés et simulés ,puis des profils simulés de nucléation primaire par mécanisme 2D (c) et de nucléation secondaire (d), lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt=-10^\circ\text{C/h}$; $C_{init.}=0.1\text{ kg/kg}$), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de $NiSO_4$ dissous.



Les paramètres correspondant au profil simulé affiché sur la figure 5-27 sont les suivants :

$$\tau = 153 \text{ s}; \omega = \frac{v_a}{kL} = 294 \text{ K}, A_{2D} = 26 \cdot 10^{11} \text{ nuclei/s m}^{-3}, B_{2D} = 1.02 \cdot 10^6, A_{SN} = 1.46 \cdot 10^{15}, k = 8.3, i = 1.6.$$

Comme nous pouvons le constater sur la figure 5-27, les profils de sursaturation et de concentration simulés sont en bonne adéquation avec les profils expérimentaux. Cependant, contrairement aux expériences précédentes réalisées avec des vitesses de refroidissement plus élevées, le modèle prédit la survenue d'une seule vague de nucléation primaire, correspondant au premier pic de sursaturation, relayée par une vague de nucléation secondaire, qui correspond chronologiquement au deuxième pic de sursaturation.

Notons également que dans la logique de ce que nous avons observé pour les deux autres expériences (-30 et -20°C/h), la diminution de la vitesse de refroidissement s'accompagne de l'augmentation de la constante de temps d'adsorption.

De la même façon, la contribution de la nucléation primaire à la génération de nouvelles particules est augmentée (A_{2D} et B_{2D} sont augmentés). Cependant, le mécanisme de nucléation secondaire reste le processus majoritaire. Ce dernier mécanisme est d'ailleurs plus important à cette vitesse de refroidissement pour cette concentration d'impuretés. A ce propos, nous constatons que l'exposant de la nucléation secondaire associé à la concentration de solide dans la suspension est augmenté et que l'exposant relatif à la sursaturation l'est également. Ce dernier terme rend partiellement compte (car la croissance est également impliquée) de la tentative du système (AO + NiSO₄) de retrouver l'équilibre par un mécanisme de nucléation secondaire « activé » contrairement aux deux autres vitesses de refroidissement étudiées (-30 et -20°C/h) où il s'agissait d'un mécanisme « non activé ».

L'évolution de la cinétique de croissance (non présentée ici) est similaire d'un point de vue chronologique à ce qui a été simulé par le modèle pour la cristallisation par refroidissement à -30°C/h et -20°C/h.

La figure 5-28 représente le rapport G/G_0 pour une particule générée dès le déclenchement de la cristallisation.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 5-28, le rapport G/G_0 est plus important à cette vitesse de refroidissement, sa valeur maximale étant de 0.33, ce qui suggère une plus faible action inhibitrice des impuretés à faible vitesse de refroidissement.

Enfin, le modèle renvoie pour les cristaux générés une taille moyenne de 123 μm , ce qui est, malgré les restrictions énoncées plus en amont, en accord avec la taille moyenne de 113 μm obtenue par analyse d'images.

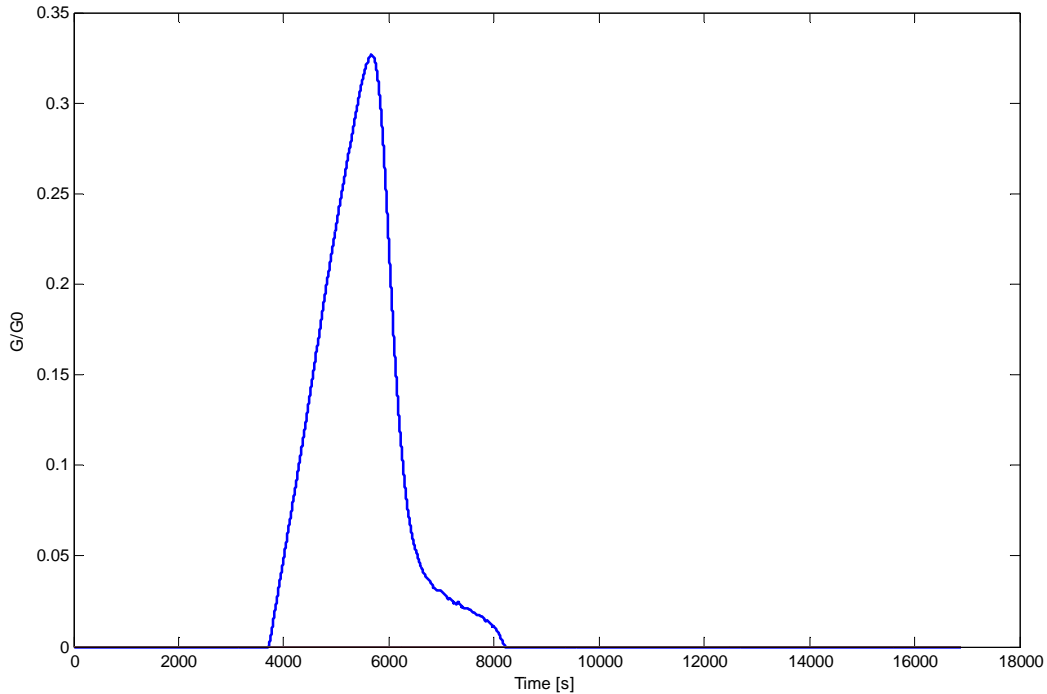


Figure 5- 29: Evolution du rapport G/G_0 , simulé, au cours du temps lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt=-10^{\circ}\text{C/h}$; $C_{\text{init.}}=0.1 \text{ kg/kg}$), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO_4 dissous.

D'après les résultats de simulation obtenus pour la plus forte concentration d'impuretés (0.02 mol/L ou 5.4% (m/m d'AO pur)), une des observations les plus importantes relève de l'effet des vitesses de refroidissement. En effet, lorsque la vitesse de refroidissement diminue, la constante de temps d'adsorption des impuretés augmente retardant ainsi l'inhibition de la croissance cristalline.

Les cinétiques de nucléation primaire et secondaire sont modifiées en présence d'impuretés. Concernant ces deux mécanismes, il est difficile de faire une comparaison entre le système pur et impur en se basant sur les paramètres déterminés par modélisation dans des conditions de sursaturation et de température données. En effet, la cinétique de nucléation est liée à la cinétique de croissance, et c'est du couplage entre ces deux mécanismes que découlent les profils de sursaturation obtenus, dans des conditions expérimentales différentes entre les deux systèmes. C'est pourquoi, la comparaison portera sur le nombre de particules générées par nucléation primaire et secondaire au cours du temps, dans le système pur et le système impur, chacun dans ses conditions opératoires. En vue de cette comparaison, il est également important de se fixer une limite en termes de durée de procédé. Cette limite correspondra à 1 heure après le démarrage de la phase isotherme. En procédant de la sorte, nous constatons que par rapport au système pur :

- à -30°C/h et -20°C/h : RN_1 est diminuée alors que RN_2 est augmentée.
- à -10°C/h et -5°C/h (résultats non présentés) : RN_1 est similaire au système pur alors que RN_2 est augmentée.

Ensuite, en comparant entre elles, les expériences réalisées en milieu impur ($[\text{NiSO}_4]=0.02$ mol/L), il semble que l'effet des impuretés soit tributaire de la vitesse de refroidissement et du mécanisme de nucléation. Sur la base de ces éléments, nous pouvons dire que :

- La nucléation primaire est inhibée par le NiSO_4 et ce d'autant plus que la vitesse de refroidissement est élevée.
- La nucléation secondaire semble promue par le NiSO_4 et ce d'autant plus que la vitesse de refroidissement augmente.
- La contribution du mécanisme de nucléation primaire par germination de noyaux 2D au processus global de génération des particules augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue.
- La contribution du mécanisme de nucléation primaire par germination de noyaux 2D au processus global de génération des particules augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue.
- Le mécanisme de nucléation secondaire est également affecté par les impuretés mais reste le mécanisme majoritaire en termes de génération de particules. Concernant ce mécanisme, nous constatons que la contribution respective de la sursaturation et de la concentration de solide présent en suspension augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue.
- l'importance de l'exposant (k) associé au taux de solide, est probablement une façon 'numérique' de rendre compte de l'importance des mécanismes d'attrition et de brisure qui se produisent en présence d'impureté. Il serait probablement plus judicieux d'utiliser des expressions plus appropriées, moins phénoménologiques, pour rendre compte de ce dernier mécanisme.
- L'efficacité d'adsorption de l'impureté (évolution du paramètre ω) ne semble pas dépendre (du moins pour cette concentration de NiSO_4) de la vitesse de refroidissement.
- La cinétique de croissance est d'autant plus inhibée que la vitesse de refroidissement augmente.

Enfin, il est important de souligner que de façon tout à fait similaire au système AO pur, la vitesse de refroidissement influence la cinétique de nucléation primaire et secondaire et que la notion des régimes R_1 et R_2 persiste. En effet, aux fortes vitesses de refroidissement, nous observons l'occurrence de deux vagues de nucléation primaires alors qu'à plus faible vitesse, une seule vague de nucléation primaire se produit au cours de la cristallisation.

L'étude de cas présentée ici porte sur une concentration d'impuretés élevée. Afin de reproduire les profils de sursaturations expérimentaux, certaines hypothèses ont été nécessaires. Nous devons vérifier si ces hypothèses et les conclusions qui en découlent sont toujours valables dans le cas où de plus faibles quantités d'impuretés sont introduites dans le cristalliseur.

Afin d'y répondre, nous explorerons deux expériences de cristallisation sur une solution d'AO de 0.1 g/g de solution, réalisées par refroidissement à -30 et -10°C/h , en présence de 1% (m/m d'AO pur) de NiSO_4 initialement dissous dans le réacteur.

Ci-dessous, les figures 5-29 présentent l'évolution au cours du temps des profils mesurés et simulés de sursaturation (a) et de concentration (b), puis des profils simulés de nucléation primaire (c) et de nucléation secondaire (d) lors de cristallisation par refroidissement effectuées aux vitesses $dT/dt = -30^\circ\text{C/h}$, de solutions d'AO ($C_{\text{init.}} = 0.1 \text{ kg/kg}$) placées en présence de 1% (m/m) ou 0.0038 mol/L de NiSO_4 dissous.

Les paramètres correspondant au profil simulé affiché sur la figure 5-29 sont les suivants :

$$\tau = 14 \text{ s}; \omega = \frac{\gamma_a}{kL} = 815 \text{ K}, A_{3D} = 24 \cdot 10^{10} \text{ nuclei/s m}^{-3}, B = 17.66 \cdot 10^6, A_{SN} = 15.23 \cdot 10^{15}, k = 10.37, i = 1.$$

A ce stade, il est important de préciser les conditions nous ayant permis la reproduction fidèle du profil de sursaturation et l'obtention d'une distribution granulométrique plausible. C

contrairement au cas précédent ($[\text{NiSO}_4] = 0.02 \text{ mol/L}$), le postulat d'un mécanisme de nucléation 3D s'est avéré suffisant pour reproduire le profil de sursaturation expérimental, notamment la phase isotherme à 20°C .

Intéressons nous maintenant à l'évolution simultanée des cinétiques de nucléation primaire et secondaire, représentées sur les figures 5-29 (b) et (c).

Ces figures montrent que deux vagues (bursts) successives de nucléation primaire tridimensionnelle sont prédites par le modèle, auxquelles s'ajoute un mécanisme de nucléation secondaire dont l'importance augmente à fur et à mesure que la cristallisation progresse dans le temps.

La première vague de nucléation primaire se produit au démarrage de la cristallisation. Elle atteint son maximum au moment où le premier seuil de sursaturation est atteint (S_{max}), puis diminue rapidement à mesure que la sursaturation diminue, sans doute du fait de la concurrence exercée par la croissance. Elle est ensuite directement relayée par une vague de nucléation secondaire.

La seconde vague de nucléation primaire se produit au démarrage de la phase isotherme et sa contribution est négligeable en comparaison avec la première vague de nucléation primaire.

Compte tenu du nombre de germes générés par nucléation primaire, nous pouvons constater qu'à cette concentration de NiSO_4 et pour la vitesse de refroidissement étudiée ici, les impuretés favorisent la nucléation primaire. A l'inverse, la contribution de la nucléation secondaire dans la génération globale de nouvelles particules est inférieure à celle simulée pour la concentration de 0.02 mol/L de NiSO_4 , ce qui suggère l'existence d'un mécanisme compensatoire entre la nucléation primaire et secondaire en termes de génération de particules.

Le comportement cinétique du mécanisme de nucléation secondaire est également intéressant. En effet, en parfait accord avec les observations expérimentales, elle apparaît lors de la deuxième phase de cristallisation et devient le mécanisme prédominant lors de la phase isotherme, générant ainsi l'essentiel des particules que nous retrouvons dans le cristalliseur en fin de cristallisation. D'après les valeurs des exposants 'i' et 'k', ce mécanisme dépend fortement de la concentration

de solide et de la sursaturation. La consommation de la sursaturation lors de la phase isotherme est de ce fait due à la génération et à la croissance de ces nouvelles particules.

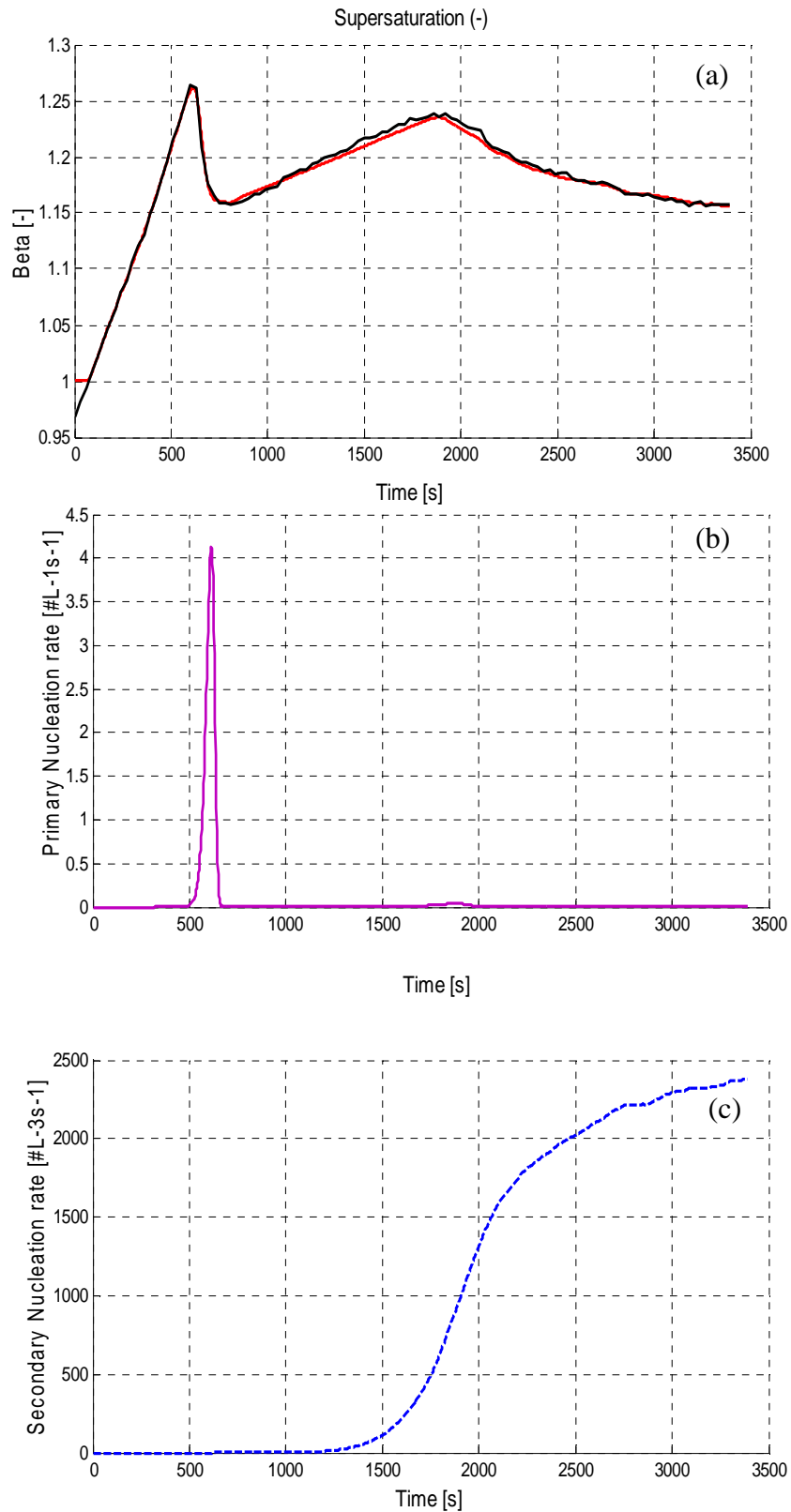


Figure 5- 30: Comparaison entre l'évolution au cours du temps des profils de sursaturation (a) et de mesuré et simulé, des profils simulés de nucléation primaire par mécanisme 3D (b) et de nucléation secondaire (c), lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt=-30^{\circ}C/h$; $C_{init.}=0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 1% (m/m) de $NiSO_4$ dissous

Intéressons nous maintenant à l'évolution simulée du nombre de particules générées en fonction de la taille (m) et du temps, présentée sur la figure 5-30 suivante :

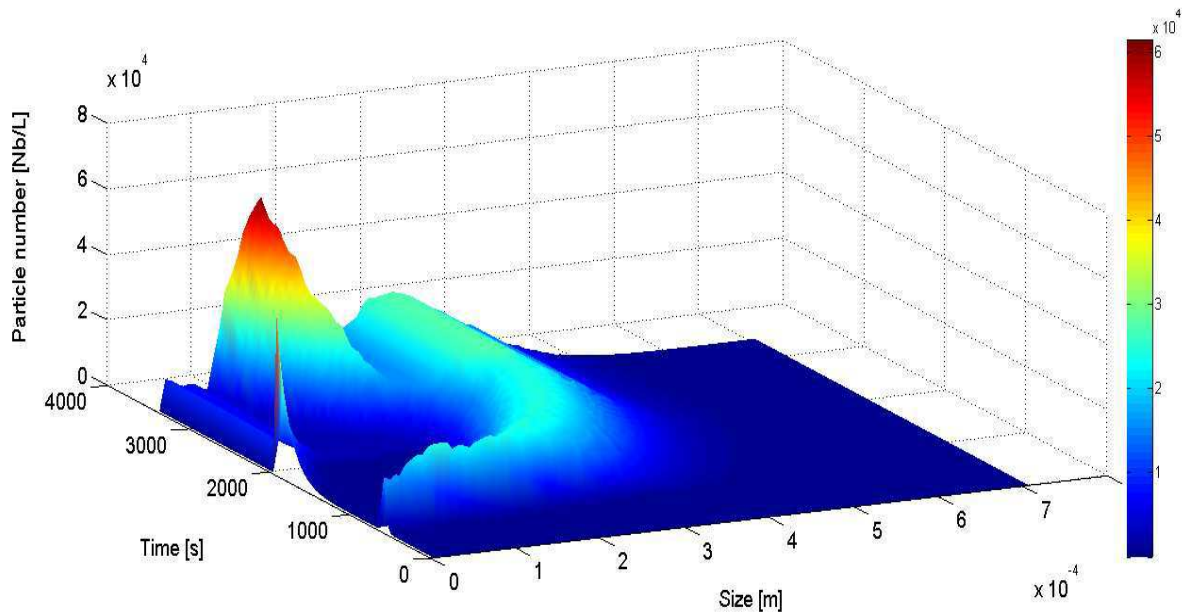


Figure 5- 31: Evolution du nombre de particules générées en fonction de leur taille et du temps lors de la cristallisation par refroidissement ($dT/dt=-30^{\circ}C/h$; $C_{init.}=0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 1% (m/m) de $NiSO_4$ dissous.

La figure 5-30 montre que les particules de plus grande tailles (longueur maximale 400 à 700 μm) sont celles qui apparaissent dès le démarrage de la cristallisation. Elles sont très peu nombreuses et croissent essentiellement lors de la première phase de cristallisation et un peu en début de deuxième phase (phase de ré augmentation de la sursaturation).

Les particules de plus faibles tailles, entre 400 et 100 μm apparaissent tout au long du processus de cristallisation, aussi bien par nucléation primaire (deux vagues) que par nucléation secondaire.

Notons d'ailleurs que les particules générées entre 1000 et 2000s, phase qui correspond à la deuxième vague de nucléation primaire sont en très faible nombre et semblent peu croître. En effet, la quasi-totalité de ces particules se situe sur un intervalle de taille inférieure à 60 μm , la taille maximale qu'elles peuvent atteindre est 200 μm . Cette taille maximale est inférieure à la taille maximale atteinte par les particules générées lors de la première vague de nucléation primaire ou celles générées ultérieurement par nucléation secondaire.

Les particules de plus faibles tailles (inférieure à 150 μm) et correspondant à la majorité des particules générées, apparaissent essentiellement lors de la phase isotherme (à partir de 2000 s) par nucléation secondaire et semblent très peu croître.

Pour permettre une meilleure visualisation, on peut représenter l'évolution des tailles finales pour différentes populations au cours du temps en fonction de la variable temporelle τ qui correspond à la 'date' de naissance des particules.

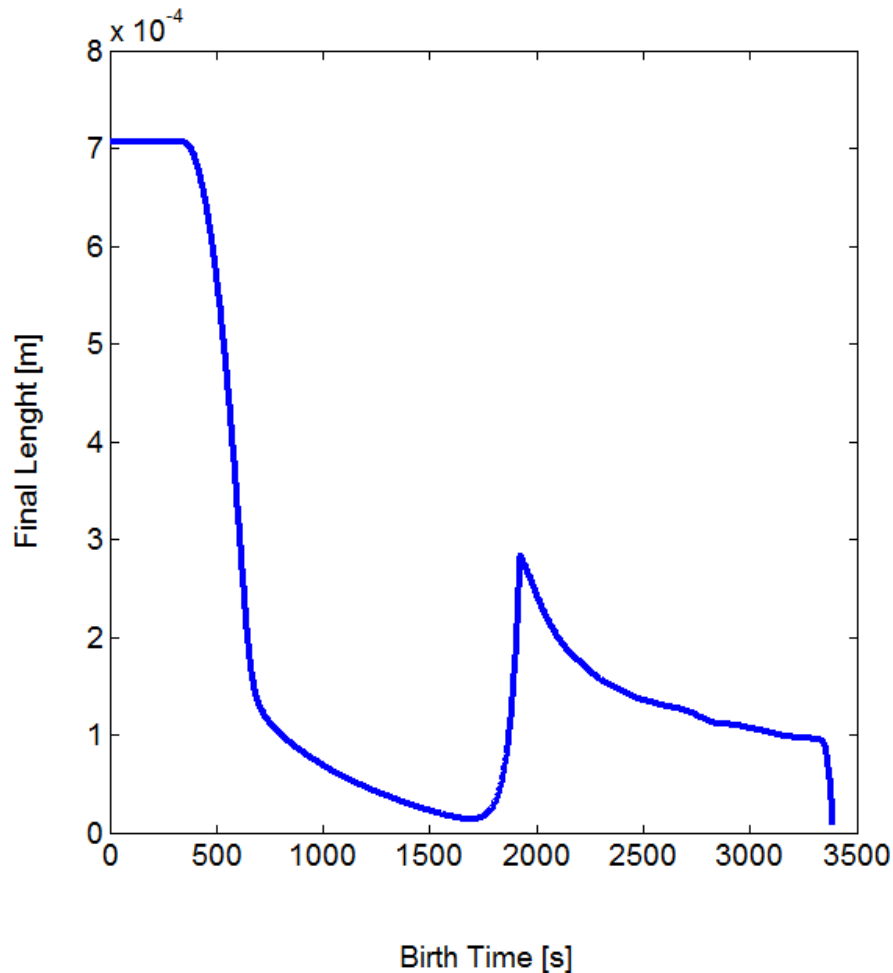
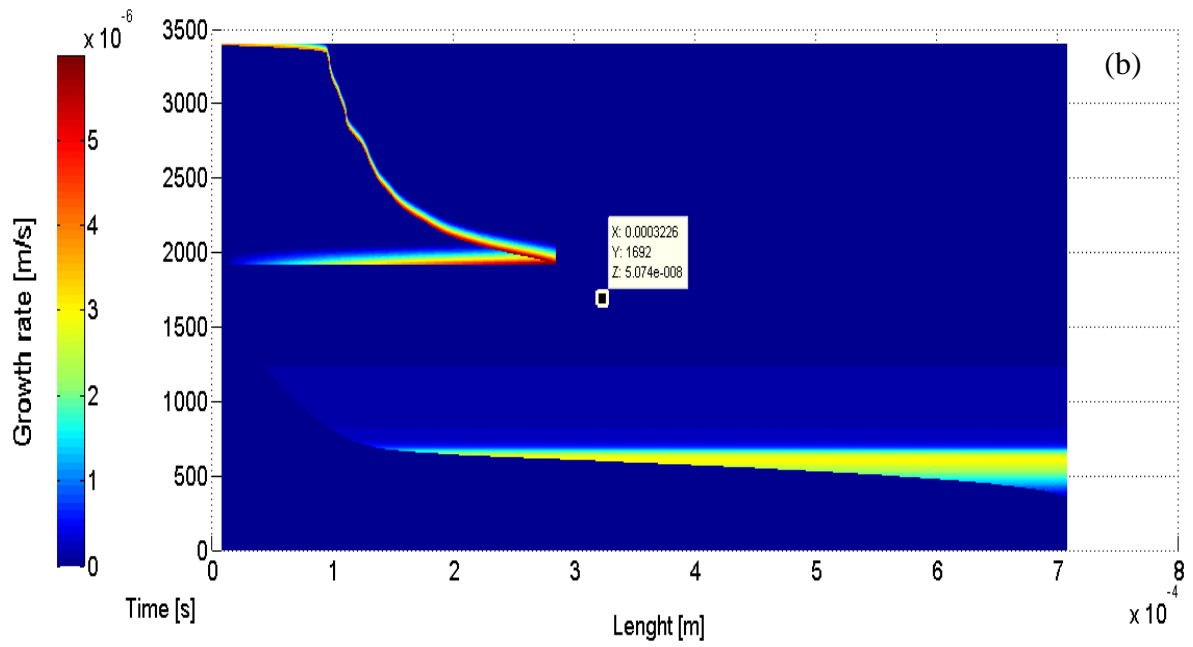
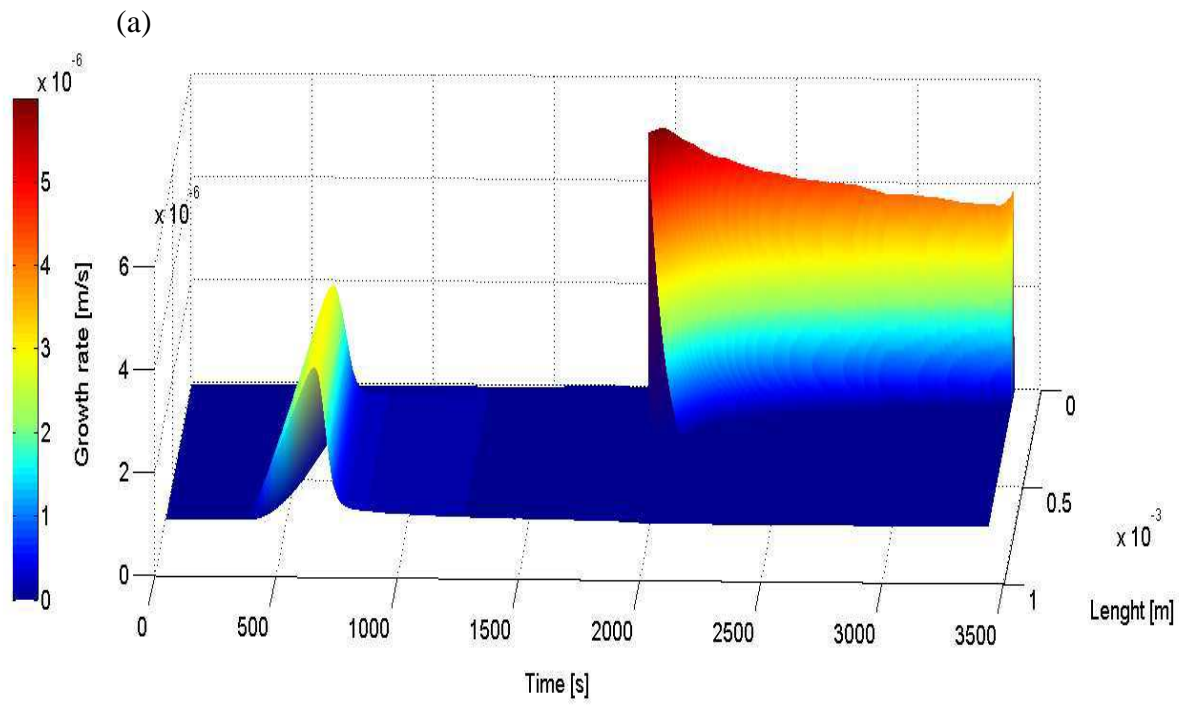


Figure 5- 31: Evolution de la taille finale des particules générées en fonction de leur temps de « naissance » lors de la cristallisation par refroidissement ($dT/dt=-30^{\circ}C/h$; $C_{init.}=0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 1% (m/m) de $NiSO_4$ dissous.

La dynamique qui se dégage des figures 5-30 et 5-31 est plus complexe que celle prédite pour la même vitesse de refroidissement et une concentration plus importante de $NiSO_4$. Elle rend bien compte de la complexité des phénomènes qui en sont à l'origine. Notons, en accord avec les remarques précédemment énoncées, que des particules dont la taille finale est plus faible que celles apparaissant ultérieurement, peuvent apparaître en milieu de procédé, notamment lors de la phase ascendante de sursaturation. Ceci suggère un blocage important de la croissance lors de la seconde phase de cristallisation (phase de ré-augmentation de la sursaturation).

La figure 5-32-(a) montre l'évolution des vitesses de croissance en fonction du temps et de la taille finale des particules. La figure 5-32 (b) montre la projection de cette courbe sur l'espace temps– taille et la figure 5-32 (c) présente l'évolution de la vitesse de croissance en fonction du temps pour des particules nées à des temps différents de la cristallisation.



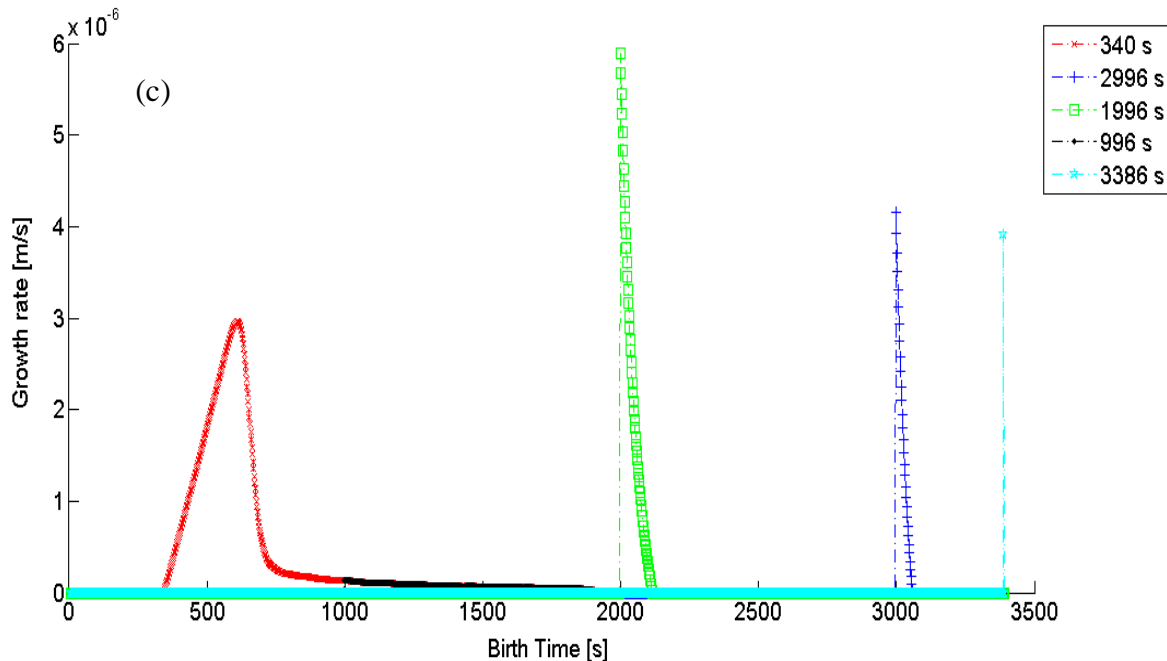


Figure 5-32: (a) Evolution de la vitesse de croissance G en fonction de la taille des particules et du temps lors de la cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^\circ\text{C/h}$; $C_{\text{init.}} = 0.1 \text{ kg/kg}$), de solution d'AO en présence de 1% (m/m) de NiSO_4 dissous. (b) : projection 2D de la courbe (a) sur les axes temps – taille. –(c) : Evolution de la vitesse de croissance pour différentes populations de particules nées à des temps différents de la cristallisation.

D'après les figures 5-32 (a), (b) et (c) nous constatons que la distribution des vitesses de croissance est assez inhabituelle :

- Les particules nées au début du procédé de cristallisation et par conséquent ayant les tailles finales les plus importantes, ont une vitesse de croissance réduite par rapport au système pur (dans ces conditions de sursaturation) mais leur croissance perdure dans le temps. En effet, la valeur maximale du rapport G/G_0 est de 0.4 lorsque le premier seuil de sursaturation est franchi. Ce rapport diminue ensuite pour s'annuler complètement peu avant le démarrage de la phase isotherme (un peu avant 2000 s).
- Les particules nées plus tardivement, lors de la phase isotherme, et qui par conséquent ont des tailles finales plus faibles, ont une vitesse de croissance plus importante que celles nées au démarrage de la cristallisation, mais leur croissance est beaucoup brève et se fait sur laps de temps beaucoup plus réduit.
- La vitesse de croissance maximale, qui est d'ailleurs plus importante que celle du produit pur (dans des conditions 'normales' de sursaturation), concerne les particules qui apparaissent au démarrage de la phase isotherme.
- Une fois que la phase isotherme est amorcée, la vitesse de croissance diminue mais reste supérieure à celle estimée pour la première phase de cristallisation et la période durant laquelle la croissance se fait diminue également. On observe ainsi des populations de tailles variables (moyennes à très faibles tailles).

- Enfin, une phase intermédiaire apparaît pour cette concentration d'impureté. Elle correspond à la phase ascendante de la sursaturation. Durant cette phase, la vitesse de croissance est très faible ($\approx 5 \cdot 10^{-8}$ m/s), aboutissant ainsi à l'obtention de populations de particules dont la taille finale est inférieure à certaines populations de particules qui naissent après (cf. Fig. 5-32 (b) et la courbe noire sur la Fig.5-32 (c)).

Le comportement cinétique de la croissance est plutôt intéressant puisque la phase pendant laquelle la sursaturation augmente (deuxième phase de cristallisation) semble traduire un blocage important de la croissance.

Après avoir nucléé, les 'jeunes' cristaux vont croître et consomment de ce fait de la sursaturation, de façon suffisante pour permettre un retour partiel à l'équilibre lors de la première phase de cristallisation.

Les particules nées lors de la phase ascendante de la sursaturation subissent une cinétique de croissance différente. Cette phase est caractérisée par la génération d'un faible nombre de particules dont la vitesse de croissance est de plus en plus faible. Malgré l'intervalle de temps dont disposent ces particules pour croître (cf. courbe noire de la Fig.5-32 (c)), la sursaturation que génère le refroidissement ne peut être résorbée et augmente à nouveau. Lorsque la sursaturation devient suffisante, le système franchit une deuxième fois la limite de zone métastable, grâce à l'occurrence d'une vague de nucléation secondaire. A ce stade, bien qu'elle soit relativement importante mais d'une durée extrêmement réduite, la croissance cristalline se poursuit tout au long de la phase isotherme et concerne essentiellement les particules générées par nucléation secondaire. Le retour progressif à l'équilibre de solubilité devient alors exclusivement lié à la génération de nouvelles particules par nucléation secondaire et à leur croissance.

Cette cinétique de croissance particulière met encore une fois en exergue le couplage complexe entre la constante de temps d'adsorption, le taux d'adsorption à l'équilibre et le facteur d'efficacité de l'adsorption et leur effet sur la vitesse de croissance d'une part et la durée de la croissance d'autre part.

A ce stade, il est intéressant de juger de la qualité du modèle en confrontant la granulométrie finale obtenue par analyse d'image et celle prédite par ce dernier. Cette comparaison est présentée sur la figure 5-33 ci-dessous :

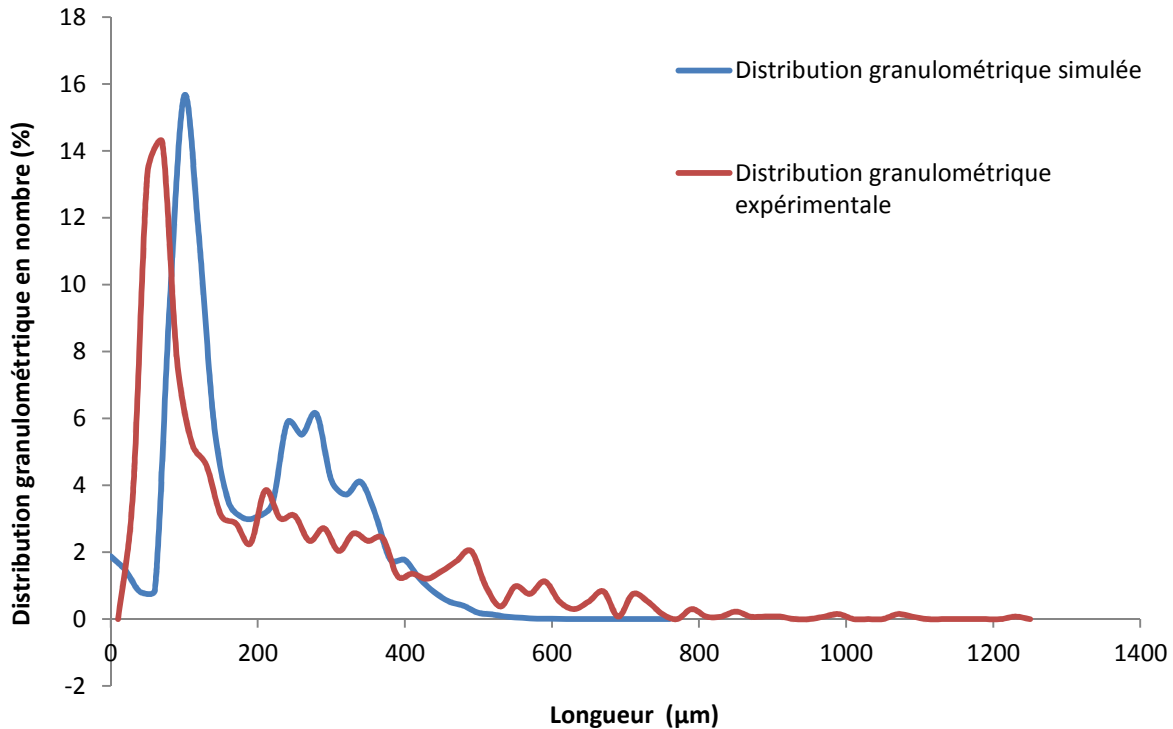


Figure 5-33: Distribution granulométrique finale simulée et expérimentale pour l'opération de cristallisation par refroidissement ($dT/dt=-30^{\circ}C/h$; $C_{init.}=0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 1% (m/m) de $NiSO_4$ dissous.

La taille maximale des particules générées prédite par le modèle est inférieure à celle mesurée expérimentalement mais concerne $1.84 \cdot 10^{-3}$ % des particules totales. De la même façon, le pourcentage de particules dont la taille est supérieure à $400 \mu m$ prédit par le modèle est inférieur à celui mesuré par analyse d'image.

Cependant, une bonne adéquation est retrouvée pour la classe de taille comprise entre 0 et $400 \mu m$. En effet, malgré les restrictions liées à la technique d'analyse d'image et le biais volontairement introduit lors de l'étape de segmentation manuelle, la granulométrie expérimentale en fin de procédé indique que 84.26 % des particules se situent dans cet intervalle de taille contre 94% pour le modèle de simulation. Ces résultats confortent le modèle de simulation puisque la distribution granulométrique simulée n'est pas totalement distordue par rapport à la distribution granulométrique déterminée expérimentalement.

Intéressons nous maintenant à l'effet de la vitesse de refroidissement sur les cinétiques de nucléation et de croissance de cristaux soumis à la même concentration de $NiSO_4$.

La figure 5-34 présente l'évolution au cours du temps des profils mesurés et simulés de sursaturation (a), de concentration (b), puis des profils simulés de nucléation primaire (c) et de nucléation secondaire (d) lors de cristallisation par refroidissement effectuées à une vitesse de $-10^{\circ}C/h$, d'une solution d'AO ($C_{init.}=0.1$ kg/kg) placée en présence de 1% (m/m) ou 0.0038 mol/L de $NiSO_4$ dissous.

Les paramètres correspondant au profil simulé affiché sur la figure 5-24 sont les suivants :

$\tau = 39 \text{ s}$; $\omega = \frac{Y_a}{kL} = 668 \text{ K}$, $A_{3D} = 1.52 \cdot 10^{14} \text{ nuclei/s m}^{-3}$, $B = 25.06 \cdot 10^6$, $A_{SN} = 27.53 \cdot 10^{17}$, $k = 8.1$, $i = 0.2$.

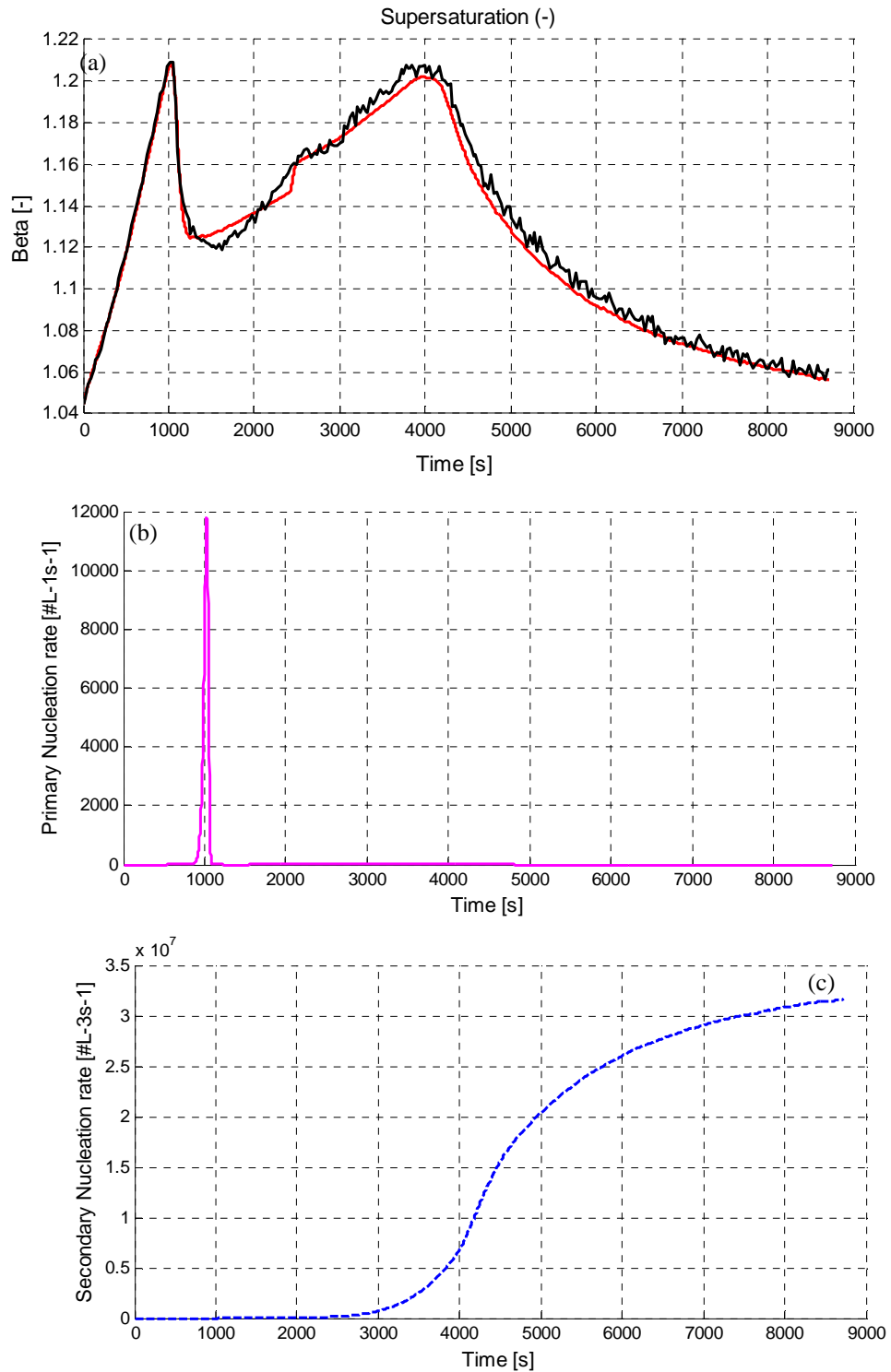


Figure 5- 34: Comparaison entre l'évolution au cours du temps des profils de sursaturation (a) et de mesuré et simulé, des profils simulés de nucléation primaire par mécanisme 3D (b) et de nucléation secondaire par mécanisme 3D (c), lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -10^\circ\text{C/h}$; $C_{\text{init.}} = 0.1 \text{ kg/kg}$), de solution d'AO en présence de 1% (m/m) de NiSO_4 dissous

De façon similaire à l'expérience précédente ($dT/dt = -30^\circ\text{C/h}$) le postulat d'un mécanisme de nucléation primaire 3D a permis de reproduire par simulation le profil expérimental de sursaturation.

Comme les évolutions temporelles des distributions de taille et vitesses de croissance en fonction de la taille des particules sont globalement similaires à celles commentées pour l'expérience à -30°C/h en présence de 1% de NiSO_4 , nous allons, dans ce qui suit, essayer de dégager les points de concordance et de discordance les plus importants.

Notons que lorsque la vitesse de refroidissement diminue, la constante de temps d'adsorption des impuretés augmente et le facteur d'efficacité d'adsorption diminue. Remarquons que dans ce cas, la valeur du facteur d'efficacité d'adsorption est plus importante que dans la configuration précédemment étudiée où la concentration de $[\text{NiSO}_4] = 0.02 \text{ mol/L}$.

Les cinétiques de nucléation primaire et secondaire sont affectées par la présence d'impuretés. Nous remarquons, le système pur servant de référence, que le nombre de particules générées par nucléation primaire et secondaire est augmenté pour les vitesses de refroidissement -30 et -20°C/h (résultats non présentés) et très fortement augmenté pour les vitesses de refroidissement à -10 et -5°C/h (résultats non présentés).

L'évolution des cinétiques de nucléation primaire et secondaire pour cette concentration de NiSO_4 montre un effet promoteur de l'impureté, probablement par un mécanisme hétérogène, sur la nucléation primaire et secondaire. Ceci confirme d'ailleurs les conclusions auxquelles nous sommes parvenus lors de l'étude de la largeur de zone métastable du système $\text{AO} + \text{NiSO}_4$.

La comparaison, entre elles, des différentes expériences réalisées en présence de 1% (m/m) de NiSO_4 , nous amène à conclure que :

- La contribution du mécanisme de nucléation primaire par germination de noyaux 3D au processus global de génération des particules augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue.
- Le mécanisme de nucléation secondaire également affecté par les impuretés, reste le mécanisme majoritaire en termes de génération de particules. Concernant ce mécanisme, nous constatons que la contribution respective de la sursaturation et de la concentration de solide présent en suspension diminue lorsque la vitesse de refroidissement diminue.
- La contribution du mécanisme de nucléation secondaire au processus global de génération des particules augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue.

Il est important de souligner que, de façon tout à fait similaire au cas précédemment traité ($[\text{NiSO}_4] = 0.02 \text{ mol/L}$), nous observons l'occurrence de deux vagues de nucléation primaire aux fortes vitesses de refroidissement (-20 et -30°C/h), alors qu'à plus faibles vitesses (-10 et -5°C/h), une seule vague de nucléation primaire se produit au cours de la cristallisation.

Enfin, la croissance est moins inhibée à -10°C/h qu'à -30 et -20°C/h lors de la première phase de cristallisation. En effet, la valeur maximale du $G/G_0 = 0.45$ pour -10°C/h et de 0.48 pour -5°C/h . Pour les phases suivantes (phase ascendante de la sursaturation et phase isotherme), elle suit une

évolution très semblable à celle présentée pour l'expérience : -30°C/h et $[\text{NiSO}_4]=0.0038 \text{ mol/l}$ ou 1% (m/m d'AO pur)), avec des vitesses de croissance présentant les mêmes ordres de grandeur.

L'étude de la cinétique de cristallisation de l'AO a mis en évidence le rôle important de la nucléation secondaire dans la cristallisation de l'AO en milieux purs mais également en présence d'impuretés (NiSO_4). A ce stade il est intéressant de confronter les résultats des différentes simulations effectuées avec les observations expérimentales.

Lors de l'exploration expérimentale des effets du NiSO_4 sur la cristallisation de l'AO, nous avons souligné l'apparition soudaine d'une vague de particules de petites tailles sans pouvoir attribuer à ce phénomène un mécanisme en particulier (nucléation primaire **ou** secondaire). La simulation montre que cette vague est produite par nucléation secondaire.

Nous avons déterminé ensuite une température dite 'd'explosion' pour différentes vitesses de refroidissement et différentes concentrations de NiSO_4 . L'hypothèse selon laquelle cette température est indépendante de la vitesse de refroidissement s'est avérée justifiée.

Pour rappel, les températures auxquelles ces 'bursts' de particules apparaissent sont les suivantes :

- $24.2 \pm 0.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour $[\text{NiSO}_4]= 0.02 \text{ mol/L}$ ou 5.4 % (m/m)
- $34.8 \pm 0.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour $[\text{NiSO}_4]= 0.0038 \text{ mol/L}$ ou 1 % (m/m)
- $35.8 \pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour $[\text{NiSO}_4]= 0.0019 \text{ mol/L}$ ou 0.5 % (m/m)
- $36.7 \pm 0.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour $[\text{NiSO}_4]= 0.0008 \text{ mol/L}$ ou 0.25 % (m/m)

Il semble que pour chaque concentration d'impureté, il existe une température critique à partir de laquelle la nucléation secondaire est déclenchée.

Ces observations sont confirmées par simulation, puisque les températures observées expérimentalement correspondent aux intervalles de températures pour lesquelles la simulation prédit un début significatif de la nucléation secondaire (plus de 1000 particules générées $\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$). Un exemple de ce phénomène est présenté sur la figure 5-35 ci-dessous.

Si nous partons du principe selon lequel ce sont les impuretés qui catalysent le mécanisme de nucléation secondaire, nos observations selon lesquelles ce mécanisme se produit à une température d'autant plus faible que la concentration de l'impureté est importante, est en parfait accord avec les observations courantes relatives à la nucléation hétérogène [10],[11].

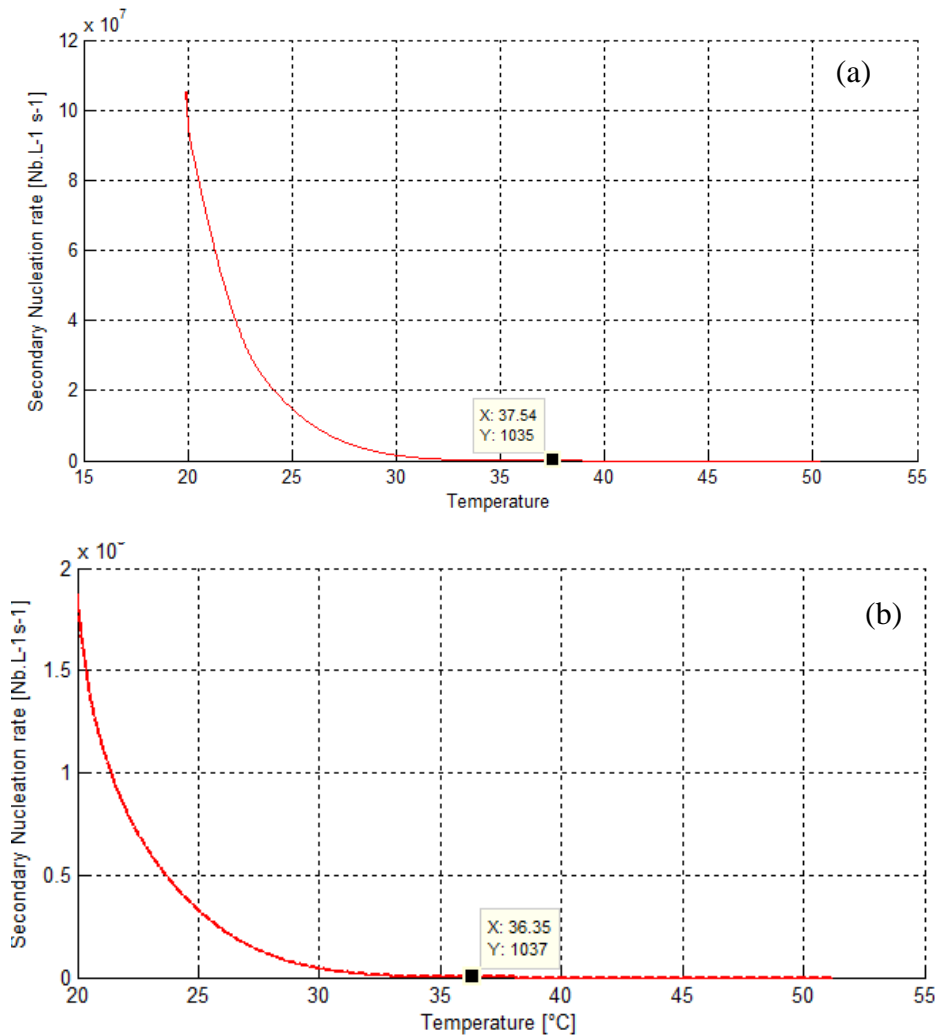


Figure 5- 35: Comparaison de l'évolution au cours du temps des profils nucléation secondaire lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt=-5^{\circ}C/h$; $C_{init.}=0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de : (a)- 0.25% (m/m) de $NiSO_4$ dissous et (b) : 0. 5%(m/m) de $NiSO_4$ dissous.

Des travaux réalisés par Walstra [11] et son équipe sur le rôle du mécanisme de nucléation secondaire dans la cristallisation des triglycérides montrent des observations similaires.

L'étude de cristallisation des acides gras du lait en fonction de la fraction solide de ces mêmes triglycérides fait apparaître l'occurrence d'un nombre important de petites particules que les auteurs ont attribué à un mécanisme de nucléation secondaire, la vitesse de nucléation secondaire étant variable en fonction de la nature des acides gras constitutifs de la fraction « grasse » du lait. Cette observation a été réitérée par l'auteur en l'absence d'agitation.

Selon l'auteur, l'occurrence de la nucléation secondaire nécessite d'une part que la surface des cristaux 'parents' soit rugueuse et d'autre part que la vitesse de croissance soit suffisamment faible pour permettre la diffusion des clusters depuis la surface cristalline, puis leur détachement. Enfin, ces clusters doivent avoir une durée de vie suffisante pour permettre leur croissance.

Les hypothèses formulées par Walstra, expliquent qualitativement et semi-quantitativement les résultats que nous avons obtenus avec le système AO +NiSO₄.

En d'autres termes, l'inhibition de la croissance d'une part et l'incorporation imparfaite d'unités de croissance d'autre part, sont à l'origine d'une transition rugueuse macroscopique qui est elle-même à l'origine de la vague de nucléation secondaire observée expérimentalement, même en absence d'agitation, et qui est prédite par notre modèle.

5.2.3.3 Conclusions partielles

Des simulations similaires ont été réalisées pour deux autres concentrations de NiSO₄ : 0.5% et 0.25% (m/m d'AO pur).

La totalité des résultats de la simulation obtenus permet de conclure que :

- La constante de temps d'adsorption des impuretés est d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est faible et que la concentration d'impuretés introduite dans le milieu est faible. A titre d'exemple : $\tau = 443$ s pour $R = -30^\circ\text{C/h}$ et $C_i = 0.5\%$ (m/m), $\tau = 3020$ s pour $R = -5^\circ\text{C/h}$ et $C_i = 0.25\%$ (m/m).
- L'efficacité d'adsorption des impuretés est d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est faible pour une concentration donnée de NiSO₄. Pour une vitesse de refroidissement donnée, sa valeur augmente lorsque la concentration de NiSO₄ diminue.
- Le mécanisme de nucléation primaire mis en jeu dépend de la concentration d'impuretés présentes dans le milieu.
- La contribution du mécanisme de nucléation primaire au processus global de génération des particules augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue et que la concentration d'impuretés diminue.
- Le mécanisme de nucléation secondaire reste le mécanisme majoritaire en termes de génération de particules.
- La contribution du mécanisme de nucléation secondaire au processus global de génération des particules augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue pour une concentration de NiSO₄ donnée. Cependant, pour les concentrations faibles d'impuretés (1, 0.5 et 0.25% (m/m d'AO pur)), son intensité diminue lorsque la concentration d'impuretés diminue.
- Il semble qu'il existe une température critique à partir de laquelle la nucléation secondaire est déclenchée et qui dépend de la concentration des impuretés.

- L'inhibition de la croissance cristalline diminue à mesure que la concentration d'impuretés diminue ($G/G_0 \text{ max} = 0.58$ pour $R = -10^\circ\text{C/h}$ et $C_i = 0.25\%$ (m/m)).

5.3 Conclusions générales

La modélisation de la cristallisation discontinue de l'AO en milieux pur et impur a mis en évidence la complexité du couplage entre les processus de nucléation (primaire et secondaire) et de croissance des cristaux.

Les résultats présentent quelques caractéristiques inattendues, notamment quant aux rôles respectifs de la sursaturation et du taux de solide, de la vitesse de génération de la sursaturation (i.e., la vitesse de refroidissement) et de la concentration en impuretés. Tous ces paramètres exercent un effet complexe sur les mécanismes de nucléation primaire et secondaire.

Il est également notable que les deux régimes de cristallisation R_1 et R_2 observés lors de la cristallisation d'oxalate d'ammonium en milieu pur semblent perdurer dans les milieux chargés en impureté.

Il est évident que la question du « réalisme » de notre approche de la modélisation dynamique et de l'estimation des paramètres cinétiques est sujette à caution : le nombre de paramètres à optimiser dans le cas de la cristallisation de l'AO en présence de NiSO_4 , peut sembler excessif et il est probable qu'un couplage complexe existe entre ces différents paramètres. La validité des résultats que nous avons présentés et l'interprétation proposée doivent être considérées avec prudence.

Une réponse partielle peut être apportée à cette question importante : un nombre considérable de tentatives d'ajustement a été effectué en réduisant le nombre de paramètres, mais ces tentatives ont été infructueuses à cause de la complexité des phénomènes impliqués. Le « début » de la cristallisation (c'est-à-dire ce qu'il est convenu de considérer comme le croisement de la limite de zone métastable) ne peut être ajusté que grâce à un jeu unique de paramètres de nucléation primaire et de croissance cristalline (ces derniers ayant été estimés par ailleurs dans le cas du système pur). Le nombre de paramètres restant alors à estimer (nucléation secondaire et paramètres de Kubota-Mullin), se réduit alors au nombre de 5.

Néanmoins, ces résultats sont cohérents avec les observations expérimentales en termes de phénoménologies et de restitution de la taille des particules finales.

Références

- [1] K. Sangwal, A. Zdyb, D. Chocyk, et E. Mielniczek-Brzóska, "Effect of Supersaturation and Temperature on the Growth Morphology of Ammonium Oxalate Monohydrate Crystals Obtained from Aqueous Solutions," *Crystal Research and Technology*, vol. 31, 1996, p. 267-273.
- [2] E. Mielniczek-Brzóska et K. Sangwal, "Study of growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions," *Crystal Research and Technology*, vol. 29, 1994, p. 1027-1035.
- [3] B. Presles, J. Debayle, G. Fevotte, et J. Pinoli, "Novel image analysis method for in situ monitoring the particle size distribution of batch crystallization processes," *Journal of Electronic Imaging*, vol. 19, Juil. 2010, p. 031207-7.
- [4] Griffiths, H., "Mechanical Crystallization," *J. Soc. Chem. Ind.*, 1925.
- [5] A. Myerson, *Handbook of industrial crystallization*, Boston: Butterworth-Heinemann, 2002.
- [6] J. Mullin, "Nucleation," *Crystallization (Fourth Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001, p. 181-215.
- [7] A. Mersmann, *Crystallization technology handbook*, New York: M. Dekker, 1995.
- [8] A. Mersmann, "Design of Crystallizers," *Chemical Engineering and Processing*, vol. 23, Juin. 1988, p. 213-228.
- [9] K. Sangwal, *Additives and crystallization processes : from fundamentals to applications*, Chichester England ;Hoboken NJ: Wiley, 2007.
- [10] X. Y. Liu, K. Maiwa, et K. Tsukamoto, « Heterogeneous two-dimensional nucleation and growth kinetics », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 106, n°. 5, p. 1870, 1997.
- [11] P. Walstra, « Secondary nucleation in triglyceride crystallization », in *The Colloid Science of Lipids*, vol. 108, B. Lindman et B. W. Ninham, Éd. Darmstadt: Steinkopff, 1998, p. 4-8.

Liste des figures

Figure 5- 1: Schéma de principe de l'identification paramétrique	196
Figure 5- 2: Cristallisation par refroidissement à -7°C/h . (a) profils de concentration simulés (courbe noire) et mesurés (courbe rouge) sont superposés. (b) vitesse de croissance simulée. (c) vitesse de nucléation primaire simulée, (d) évolution de la concentration de solide au cours du temps et (e) évolution de la taille caractéristique moyenne (longueur) au cours du temps.	198
Figure 5- 3: Simulation optimal des profils de concentration mesurés pour une cristallisation par refroidissement à -10°C/h . les paramètres B_{hom} et k_g sont les suivants : $B_{\text{hom}} = 3.84 \cdot 10^6$ and $k_{g1} = [4.86 \cdot 10^{-6} \text{ m/s (1), } k_{g1}/3 \text{ (2), } k_g = k_{g1}/30 \text{ (3)}]$, A_{hom} a été optimisé afin d'ajuster les profils simulés aux profils expérimentaux.	199
Figure 5-4: Courbe de solubilité de l'AO (courbe noire) obtenues par mesures ATR-FTIR. Profils de concentration simulés (traits continus) et expérimentaux (pointillés) pour des opérations de cristallisation par refroidissement réalisées pour différentes vitesses de refroidissement linéaire. R_1 désigne les vitesses de refroidissement $-5, -7$ et -10°C/h et R_2 les vitesses -25 et -30°C/h	200
Figure 5-5 : Images de cristaux d'AO acquises in situ lors de cristallisations à différentes vitesses de refroidissement : (a) -5°C/h , (b) -20°C/h et (c) -25°C/h	203
Figure 5- 6: [a] Evolution des profils simulés (courbes pleines) et expérimentaux (pointillés) de sursaturation pour six expériences de cristallisation effectuées à différentes vitesses de refroidissement: $-5, -7, -10^{\circ}\text{C/h}$ (régime R_1) and $-20, -25, -30^{\circ}\text{C/h}$ (régime R_2). [b] Simulation de l'évolution de la nucléation primaire homogène (courbes pleines) et secondaire (pointillés) en fonction de la température. Dans l'insert figure les profils de nucléations primaire et secondaire du régime R_1	204
Figure 5-7: Distributions granulométriques "mesurées" (histogramme) et simulées (courbes pointillées) pour les expériences figurant sur la Fig. 5-6.	205
Figure 5-8: Distributions granulométriques "mesurée" (histogramme) et simulées (courbes) pour une cristallisation par refroidissement à -7°C/h avec deux valeurs de k_g	206
Figure 5-9: [Gauche] Simulations du nombre total de particules générées au cours des cristallisations discontinues exposées sur la Fig.7-6. [Droite] Longueur moyenne des cristaux calculée sur la distribution granulométrique en nombre (pointillés) et longueur moyenne des cristaux calculée sur la distribution granulométrique en masse (courbes pleines).	207
Figure 5-10: [Gauche] : Images SEM de cristaux d'AO issus d'une opération de cristallisation par refroidissement à -7°C/h . [Droite] Images SEM de cristaux d'AO issus d'une opération de cristallisation par refroidissement à -20°C/h	208
Figure 5-11: (a) Contribution de la nucléation primaire (pointillés) et secondaire (courbes pleines) à la génération des particules (N_1 et N_2 sont le nombre total de particules générées en fonction de la température $T(t)$ par nucléation primaire homogène et secondaire respectivement). L'insert: Aggrandissement de la variation du nombre total de particules générées par nucléation primaire homogène. (b) Effet de la vitesse de refroidissement sur l'importance de la nucléation secondaire. les indices (1) à (6) font référence aux vitesses de refroidissement dans le sens croissant de -5 à -30°C/h . (C) : Rapports (N_2/N_1) prédits par le modèle pour 35°C , en fonction des vitesses de refroidissement.	209
Figure 5-12: Comparaison entre les profils de sursaturation mesurés et simulés lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^{\circ}\text{C/h}$; $C_{\text{init}} = 0.1 \text{ kg/kg}$), de solution d'AO pur (Run 5) et en présence de 5.4% (m/m) de NiSO_4 dissous (Run 6). Les courbes en pointillés représentent les profils expérimentaux mesurés par ATR-FTIR et la courbe en trait plein, le profil simulé.	213
Figure 5- 13: (a) - Comparaison entre l'évolution au cours du temps des profils de sursaturation mesuré et simulé lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^{\circ}\text{C/h}$; $C_{\text{init}} = 0.1 \text{ kg/kg}$), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO_4 dissous (Run 6). Les courbes en pointillés représentent les profils expérimentaux mesurés par ATR-FTIR et la courbe en trait plein, le profil simulé. (b) – Evolution simulée de la cinétique de nucléation primaire.	214
Figure 5-14: Cristallisation de AO en présence de $C_1 \text{ NiSO}_4 = 0.5\%$ (m/m) et $dT/dt = -30^{\circ}\text{C/h}$. Profils de sursaturation (β) simulé (courbe continue) et expérimental (courbe discontinue) en fonction du temps.	215
Figure 5- 15: Représentation schématique de l'effet d'une vitesse de refroidissement excessive sur le déroulement d'une opération de cristallisation, d'après Griffiths. (a)- refroidissement non contrôlé, (b) Refroidissement contrôlé conduisant une limitation des événements de nucléation Durant le déroulement du processus de cristallisation. (i.e. la sursaturation est maintenue à l'intérieur de la zone métastable et la CSD finale est acceptable). Mullin dans [5].	215
Figure 5- 16: Cristallisation par refroidissement de l'AO pur dans l'eau. Effet des paramètres de nucléation et de croissance sur l'évolution de la sursaturation pour une vitesse de refroidissement élevée -60°C/h . Profils obtenus	

pour des valeurs croissantes de $k_g = k_{g,ref}/2^i$ avec $i=0$ à 14 et une vitesse de nucléation croissante avec (a) $B = B_{ref}$; (b) $B = B_{ref}/10$; (c) $B = B_{ref}/1000$	218
Figure 5- 17: Effet des paramètres d'inhibition par des impuretés sur le comportement dynamique global d'une cristallisation par refroidissement en mode discontinu : (a) - Effet de la constante cinétique de croissance k_g ..	219
Figure 5- 18: Effet de la constant de temps d'adsorption sur le comportement dynamique de la cristallisation par refroidissement et en mode continu réalisée en présence d'impuretés : Courbes de 1 à 5 correspondent à $\tau = [10, 100, 400, 800, 1600s]$, respectivement.....	220
Figure 5- 19: Simulation par PBE de la cristallisation de l'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO ₄ . Et une vitesse de refroidissement - 30°C/h : (a) concentration de l'AO vs. température. (b) vitesse de nucléation vs. température. (c) Variations temporelles de la sursaturation \square	222
Figure 5- 20: Taux d'adsorption à l'équilibre des ions nickel et sulfate calculés en fonction de la température	225
Figure 5- 21: Comparaison entre l'évolution au cours du temps des profils de sursaturation (a) et de concentration(b) mesurés (noir) et simulés (rouge) puis des profils simulés de nucléation primaire par mécanisme 2D (c) et de nucléation secondaire (d), lors de la cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^\circ C/h$; $C_{init.} = 0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO ₄ dissous.....	228
Figure 5- 22: Evolution du nombre de particules générées en fonction de leur taille et du temps lors de la cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^\circ C/h$; $C_{init.} = 0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO ₄ dissous.....	231
Figure 5-24: (a) Evolution de la vitesse de croissance G en fonction de la taille des particules et du temps lors de la cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^\circ C/h$; $C_{init.} = 0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO ₄ dissous. –(b) : Evolution de la vitesse de croissance pour différentes populations de particules nées à des temps différents de la cristallisation.....	234
Figure 5-25: Distribution granulométrique finale simulée et expérimentale pour l'opération de cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^\circ C/h$; $C_{init.} = 0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO ₄ dissous.....	236
Figure 5- 26: Cristallisation de AO en présence de C_i NiSO ₄ =0.5% (m/m) et $dT/dt = -20^\circ C/h$. : (a)-Profils de sursaturation (β) simulé (courbe continue) et expérimental (courbe discontinue) en fonction du temps. (b) : profil de nucléation primaire 2D en fonction du temps. (c) : profil de nucléation secondaire en fonction du temps.....	238
Figure 5- 27: Comparaison entre l'évolution au cours du temps des profils de sursaturation (a) et de concentration en fonction de la température (b) mesurés et simulés ,puis des profils simulés de nucléation primaire par mécanisme 2D (c) et de nucléation secondaire (d), lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -10^\circ C/h$; $C_{init.} = 0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO ₄ dissous.....	239
Figure 5- 28: Evolution du rapport G/G_0 , simulé, au cours du temps lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -10^\circ C/h$; $C_{init.} = 0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 5.4% (m/m) de NiSO ₄ dissous.....	241
Figure 5- 29: Comparaison entre l'évolution au cours du temps des profils de sursaturation (a) et de mesuré et simulé, des profils simulés de nucléation primaire par mécanisme 3D (b) et de nucléation secondaire (c), lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^\circ C/h$; $C_{init.} = 0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 1% (m/m) de NiSO ₄ dissous.....	245
Figure 5- 30: Evolution du nombre de particules générées en fonction de leur taille et du temps lors de la cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^\circ C/h$; $C_{init.} = 0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 1% (m/m) de NiSO ₄ dissous.....	245
Figure 5- 31: Evolution de la taille finale des particules générées en fonction de leur temps de « naissance » lors de la cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^\circ C/h$; $C_{init.} = 0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 1% (m/m) de NiSO ₄ dissous.....	246
Figure 5-32: (a) Evolution de la vitesse de croissance G en fonction de la taille des particules et du temps lors de la cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^\circ C/h$; $C_{init.} = 0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 1% (m/m) de NiSO ₄ dissous. (b) : projection 2D de la courbe (a) sur les axes temps – taille. –(c) : Evolution de la vitesse de croissance pour différentes populations de particules nées à des temps différents de la cristallisation.....	248
Figure 5-33: Distribution granulométrique finale simulée et expérimentale pour l'opération de cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -30^\circ C/h$; $C_{init.} = 0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 1% (m/m) de NiSO ₄ dissous.....	250
Figure 5- 34: Comparaison entre l'évolution au cours du temps des profils de sursaturation (a) et de mesuré et simulé, des profils simulés de nucléation primaire par mécanisme 3D (b) et de nucléation secondaire (c), lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt = -10^\circ C/h$; $C_{init.} = 0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de 1% (m/m) de NiSO ₄ dissous.....	251

Figure 5- 35: Comparaison entre l'évolution au cours du temps des profils nucléation secondaire lors de cristallisation par refroidissement ($dT/dt=-5^{\circ}C/h$; $C_{init.}=0.1$ kg/kg), de solution d'AO en présence de : (a)- 0.25% (m/m) de $NiSO_4$ dissous et (b) : 0. 5%(m/m) de $NiSO_4$ dissous. 254

Liste des tableaux

Tableau 5 1: Paramètres cinétiques de nucléation et de croissance correspondant au meilleur ajustement des données simulées aux données expérimentales. Existence de deux régimes de nucléation en fonction des vitesses de refroidissement. 201

Tableau 5- 2: Paramètres cinétiques de nucléation et de croissance correspondant au meilleur ajustement des données simulées aux données expérimentales. Existence de deux régimes de nucléation en fonction des vitesses de refroidissement. 205

Chapitre 6:

Conclusions & perspectives

6.1 Importance de l'étude réalisée

La cristallisation discontinue est un procédé largement employé dans l'industrie chimique et pharmaceutique comme procédé de séparation et de purification, particulièrement lorsqu'il s'agit de la production par lots de solides à haute valeur ajoutée telles les principes actifs. C'est pourquoi il est important de mieux comprendre la façon dont les paramètres d'entrée du procédé de cristallisation (température, sursaturation, présence d'impuretés) affectent le déroulement de ce dernier : durée, rendement, et surtout la qualité du produit final et ses propriétés d'usage.

De façon évidente, la pratique industrielle de la cristallisation ne peut éviter la présence d'impuretés indésirables produites suite aux nombreuses réactions chimiques précédant les étapes de cristallisation. De plus, même en quantités infimes, les impuretés présentes dans les jus-mères industriels peuvent affecter de façon considérable la cristallisation et la qualité du produit obtenu.

En agissant de façon complexe sur la solubilité, la nucléation, la croissance et l'agglomération ou la brisure, les impuretés modifient la taille et la forme des cristaux. Cependant, la quasi-totalité de la littérature qui traite des stratégies de commande visant à un meilleur contrôle des cristalliseurs, porte sur des systèmes 'soluté-solvant' purs, ce qui constitue une limitation très significative, à laquelle s'ajoute le fait que la plupart des études expérimentales traitant des processus de cristallisation en solution en présence d'impuretés, portent sur des cristaux isolés, observés dans des conditions de température et /ou de sursaturations fixées.

De telles approches n'expliquent pas toujours la complexité et les propriétés des cristaux produits par l'industriel, et leurs apports théoriques peuvent difficilement se généraliser. En effet, ce type d'étude ne peut fournir des informations satisfaisantes quant à l'effet des impuretés sur la nucléation des cristaux, leur croissance et sur le couplage complexe entre ces deux processus dans les réacteurs industriels. De plus, il n'est guère possible d'en généraliser les résultats, lorsqu'il s'agit de populations de particules soumises à des profils de sursaturation et de température variables dans le temps.

Afin de résoudre ces problèmes et d'obtenir des modèles dynamiques appropriés il est nécessaire d'obtenir des données plus précises et plus détaillées sur le déroulement des processus de cristallisation en présence d'impuretés. Dans ce contexte, les nouvelles technologies de mesures en ligne fournissent un apport considérable parce qu'elles permettent l'obtention d'informations riches, en temps réel et de façon quasi-continue sur l'évolution des phases liquide et dispersée.

Notre étude a été menée sur le système modèle oxalate d'ammonium monohydrate / sulfate de nickel, dans l'eau. Ce système présente l'avantage d'être suffisamment documenté pour permettre une analyse critique des résultats obtenus dans le cadre d'une investigation de l'effet des impuretés sous l'angle de l'application industrielle.

C'est dans ce cadre global que s'inscrit le travail présenté dans ce manuscrit. En effet, le premier axe de cette étude a été de montrer la faisabilité d'un suivi quantitatif fiable du procédé de cristallisation par spectroscopie ATR-FTIR et acquisition d'images in-situ. Malgré de nombreuses limitations, ces deux techniques nous ont permis de mettre en évidence des profils de sursaturation, non encore documentés dans la littérature, et de visualiser l'évolution d'une

population de cristaux soumises à des conditions de cristallisations variables : vitesse de refroidissement et concentration en impuretés.

Le deuxième axe de ce travail a consisté en une étude expérimentale de la cristallisation par refroidissement linéaire et sans ensemencement de l'oxalate d'ammonium monohydrate pur et en présence de quantités variables de sulfate de nickel.

Le troisième axe de cette étude a porté sur la modélisation des mécanismes observés expérimentalement. Cette modélisation repose sur la résolution de bilans de populations dans le cas de solutions pures et impures, et a permis de déterminer les cinétiques des différents mécanismes mis en jeu.

Les principales contributions apportées par le présent travail ainsi que les perspectives qui en découlent sont brièvement rappelées dans ce qui suit.

6.2 Contributions et perspectives

6.2.1 Cristallisation de l'oxalate d'ammonium monohydrate pur

La modélisation dynamique de la cristallisation par refroidissement et sans ensemencement de solutions aqueuses d'oxalate d'ammonium monohydrate a été réalisée par l'intermédiaire des équations de bilan de population (PBE).

Le modèle PBE a permis d'analyser la contribution respective des mesures continues de sursaturation et des CSD dans la caractérisation cinétique du processus de cristallisation. Il a permis de montrer que l'évaluation et l'analyse des cinétiques de cristallisation requièrent à la fois des informations portant sur l'évolution de la phase liquide et de la phase solide dispersée. A travers l'étude de cas présentée dans la première partie du chapitre 5, il apparaît en effet que l'optimisation simultanée basée sur les profils de concentration et les distributions granulométriques apporte une meilleure compréhension et description des phénomènes prenant place lors du processus complexe qu'est la cristallisation.

Les paramètres cinétiques de nucléation et de croissance ont été estimés et le modèle prédictif ainsi obtenu s'avère satisfaisant en termes de phénoménologies (prépondérance de la nucléation secondaire à faible vitesse de refroidissement) et de restitution des tailles des particules finales.

La simulation a permis une observation importante. La contribution de la nucléation secondaire à la génération des particules augmente de façon significative lorsque la vitesse de refroidissement, et par conséquent le niveau moyen de sursaturation, diminue. Or, il est généralement admis que la diminution de la vitesse de refroidissement modère le mécanisme de nucléation et réduit de ce fait l'étalement et la dispersion de la CSD finale. Le résultat de simulation obtenu vient modérer cette affirmation, puisque, bien que la vitesse de nucléation globale diminue avec la diminution de la vitesse à laquelle la sursaturation est générée, le bénéfice obtenu par la réduction partielle de la nucléation primaire est amoindri par l'occurrence d'une nucléation secondaire indésirable. Cette dernière est responsable de la dispersion de la CSD finale et pourrait ainsi réduire l'efficacité des méthodes de contrôle avancées de la température et donc de la sursaturation.

En restant dans une perspective de développement de procédés industriels, on peut conclure que la cristallisation par refroidissement s'avère être un processus dont la dynamique est plus complexe que ne le laissent supposer de nombreux ouvrages didactiques. Bien que portant sur une molécule 'simple' notre étude a notamment montré l'existence de deux régimes cinétiques dépendant de la vitesse de refroidissement et d'un régime intermédiaire, non reproductible, qu'il n'a pas été possible de caractériser. Ce type d'observation mériterait certainement une plus ample investigation mais il illustre bien la difficulté en cristallisation industrielle d'extrapoler des données acquises au laboratoire. En effet, l'extrapolation suppose, a priori, que moyennant certains facteurs d'échelle, les mécanismes fondamentaux des opérations impliquées sont conservés. Sans même parler d'impuretés, ceci n'est manifestement pas vérifié dans notre étude.

6.2.2 Cristallisation de l'oxalate d'ammonium monohydrate en présence de NiSO_4

Le sulfate de nickel agit sur la solubilité de l'oxalate d'ammonium, essentiellement à fortes concentrations. L'effet des impuretés sur la solubilité est complexe et provient de différents phénomènes.

La spéciation des espèces en solution a permis de comprendre le comportement adopté par la solution d'oxalate d'ammonium soumise à une concentration de 0.006 mol/L de sulfate de nickel, et à 0.02 mol/L et 0.04 mol/L pour les températures supérieures à 50°C. Elle n'a cependant pas permis d'expliquer pour ces deux dernières concentrations, l'évolution de la solubilité entre 40 et 50°C.

La théorie de l'adsorption est à même d'expliquer, moyennant certaines approximations, l'évolution de la solubilité de l'AO en présence de NiSO_4 et nous a permis d'estimer la valeur de l'énergie d'adsorption du sulfate de nickel sur la surface des cristaux d'AO.

La notion de sursaturation résiduelle souvent évoquée dans la littérature est une notion ambiguë. En effet, si cette dernière est calculée sur la base du nouvel équilibre thermodynamique établi en présence d'impureté, i.e. sur la base de la solubilité du produit impur, la notion classique de sursaturation résiduelle perd son sens. D'un point de vue thermodynamique il n'y a pas lieu de calculer l'écart à la solubilité par rapport à la solubilité du produit pur prise comme référence.

Le suivi par ATR-FTIR de la concentration du soluté au cours du temps ainsi que l'acquisition d'images in situ nous ont permis de mettre en évidence des trajectoires inédites de sursaturation. A notre connaissance, des profils similaires n'ont encore pas été rapportés dans la littérature. Leur mesure a été rendue possible grâce aux outils de suivi en ligne du procédé de cristallisation. Les résultats expérimentaux et leur analyse ultérieure révèlent une physique rendue complexe par les interactions entre le système solvant /soluté, et l'impureté dissoute.

Bien que ce type de profil soulève des interrogations théoriques quant aux phénoménologies qui en sont à l'origine, il montre une certaine analogie avec les travaux de Griffith [1] sur la possibilité de nucléations multiples et ceux de Bredikin [2] sur les seuils de sursaturation en présence d'impuretés.

Les résultats expérimentaux montrent aussi que l'impureté choisie affecte le processus de nucléation. En effet, pour une rampe de refroidissement donnée, la nucléation est déclenchée plus tardivement en présence d'impuretés et ce d'autant plus que la concentration d'impureté est importante.

Du fait de ce blocage, la sursaturation maximale développée avant le déclenchement de la cristallisation est plus importante, ce qui laisse supposer la génération ultérieure d'un nombre plus important de cristaux de plus petite taille en comparaison avec le système pur.

L'impureté affecte également la cinétique de croissance globale et les vitesses de croissance individuelles des faces cristallines, puisqu'une diminution de la longueur des cristaux ainsi qu'une modification de leur habitus sont observés.

L'impureté affecte la cinétique de nucléation secondaire, essentiellement dans les phases tardives de la cristallisation, où le nombre de petits cristaux augmente de façon importante. Ce phénomène est probablement d'origine « mécanique » puisqu'il semble être associé d'une part à l'agitation et d'autre part à la taille des cristaux et à la concentration en impureté. En effet, les cristaux semblent être fragilisés et fragmentés, et leur surface rendue plus rugueuse par l'adsorption des impuretés.

Sur la base de ces données, nous avons entrepris de modéliser le système étudié.

L'étude de cristallisation en milieux impurs conduit à l'observation de nucléation multiples qu'il a été possible de reproduire en simulation grâce au modèle de Kubota-Mullin.

Ces phénomènes, peu documentés, apportent une information essentielle quant aux mécanismes de dégradation des distributions des tailles de particules en milieux industriels. De plus, les résultats de la simulation nous conduisent à remettre en question l'affirmation courante, dans le domaine du contrôle des procédés de cristallisation, selon laquelle des nucléations multiples se produisent en milieux purs. En effet, à l'inverse du cas où des impuretés sont présentes, il n'a pas été possible de reproduire d'oscillations de la sursaturation, même à forte vitesse de refroidissement.

Il reste à démontrer analytiquement que cette dernière supposition est correcte et que la sursaturation en l'absence d'inhibition transitoire de la croissance cristalline est une fonction strictement décroissante au cours du temps.

Nous avons ensuite mis en évidence qu'en plus de l'action du nickel, le sulfate jouait également un rôle dans l'action inhibitrice de l'impureté. En renfort aux observations directes, la technique de modélisation moléculaire a permis de conforter cette hypothèse et même de spécifier les faces les plus affectées par la présence des deux impuretés (anion et cation).

Les résultats de la modélisation moléculaire se sont avérés concordants avec les observations expérimentales et les données de la littérature. Cette technique, a également permis l'estimation d'une énergie d'interaction pour les faces affectées et pour chaque impureté.

Nous nous retrouvons donc dans une situation où deux impuretés se partagent des sites d'adsorption au sein d'un système dynamique composé d'une population de cristaux soumise à des variations de sursaturation et de température. Ce type de modélisation n'a jamais été réalisé auparavant.

L'originalité de l'approche adoptée réside dans l'emploi de modèles validés sur des systèmes plus simples (modèle de Kubota – Mullin), impliquant la croissance d'un nombre très restreints de cristaux, auxquels nous ajoutons une variable temporelle permettant la prise en compte de la durée d'exposition de chaque cristal aux deux impuretés. Ceci a été effectué grâce à l'application de la méthode des caractéristiques pour la résolution du système d'équation par bilan de populations.

Le modèle d'adsorption transitoire et compétitive des deux impuretés envisagé en vue d'une amélioration de la modélisation antérieure de l'effet des impuretés sur les cinétiques combinées de nucléation et de croissance s'est avéré suffisant pour la reproduction des profils de sursaturation observés expérimentalement.

Les résultats obtenus montrent que :

- L'inhibition de la croissance cristalline diminue à mesure que la concentration d'impuretés diminue.
- La constante de temps d'adsorption des impuretés est d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est faible et que la concentration d'impuretés introduite dans le milieu est faible.
- L'efficacité d'adsorption des impuretés est d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est faible pour une concentration donnée de NiSO_4 . Pour une vitesse de refroidissement donnée, sa valeur augmente lorsque la concentration de NiSO_4 diminue.
- Contrairement au système AO pur, la contribution du mécanisme de nucléation primaire au processus global de génération des particules augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue.
- Le mécanisme de nucléation primaire mis en jeu dépend de la concentration d'impuretés présentes dans le milieu : à forte concentration de NiSO_4 (0.02 mol/L) il s'agit d'un mécanisme par germination de noyaux 2D alors qu'à plus faibles concentrations, il s'agit d'un modèle de germination de noyaux 3D.
- La contribution du mécanisme de nucléation primaire au processus global de génération des particules augmente lorsque la concentration d'impuretés diminue.
- De façon tout à fait similaire au système AO pur, le mécanisme de nucléation secondaire reste le mécanisme majoritaire de génération de particules.
- La contribution du mécanisme de nucléation secondaire au processus global de génération des particules augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue pour une concentration de NiSO_4 donnée. Cependant, pour les concentrations faibles d'impuretés (1, 0.5 et 0.25% (m/m d'AO pur)), son intensité diminue lorsque la concentration d'impuretés diminue.

- Il semble qu'il existe une température critique à partir de laquelle la nucléation secondaire est déclenchée et qui dépend de la concentration des impuretés.

En termes de phénoménologies et de restitution de la taille des particules finales, ces résultats sont cohérents avec les observations expérimentales et, en particulier, avec les observations permises par l'acquisition vidéo d'images in situ.

Une meilleure caractérisation cinétique du système impliquerait d'une part de décrire le mécanisme d'attrition de façon moins phénoménologique (sur la base d'équations plus complexes) afin de rendre compte de la contribution de ce mécanisme au processus globale de cristallisation et d'autre part, de disposer de mesures des granulométries à différents moments de la cristallisation dans la procédure d'optimisation paramétrique.

Références

- [1] Griffiths, H., "Mechanical Crystallization," *J. Soc. Chem. Ind.*, 1925.
- [2] V. I. Bredikhin, V. P. Ershov, V. V. Korolikhin, V. N. Lizyakina, S. Y. Potapenko, et N. V. Khlyunov, « Mass transfer processes in KDP crystal growth from solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 84, n^o. 3, p. 509-514, sept. 1987.

ANNEXES

Annexe 1 : Méthodes de mesures expérimentales des cinétiques de nucléation

1.1 Notions de zone métastable, temps d'induction et détermination de la cinétique de nucléation

La zone métastable (ZM) qualifie le domaine de sursaturation dans lequel la vitesse de nucléation est tellement faible que le processus n'est pas observé expérimentalement. Quand le processus de nucléation commence à se produire de façon significative, on parle de limite de zone métastable.

En effet, le mécanisme de nucléation ne se déclenche pas une fois que la thermodynamique lui est favorable, il obéit également à une cinétique dont l'étape limitante est l'intégration des molécules de soluté au niveau du germe critique. Si cette vitesse est trop faible, le système n'évoluera pas au-delà.

La zone de métastabilité est déterminée expérimentalement et cette notion doit être maniée avec prudence car elle est liée à la méthode expérimentale utilisée. On va en fait détecter non pas la nucléation elle-même mais l'apparition de cristaux en assez grand nombre ou masse pour être repérés par l'instrument de mesure employé. Il est donc évident que la croissance cristalline aura certainement joué un rôle au moment où cette détection sera effective. Selon la technique employée (optique, calorimétrique, chimique, ou autre) l'évaluation peut être également différente.

La largeur de zone métastable dépend de différents paramètres tels que la sursaturation, la température, la présence d'impuretés ou encore de l'histoire de la solution [1]. C'est pourquoi, il est important de la déterminer dans des conditions similaires à l'application finale visée (conditions opératoires industrielles par exemple).

Il existe une variété de corrélations permettant de donner des indications sur le mécanisme de nucléation prépondérant et qui peuvent être utilisées pour la prédiction de la zone métastable [2].

La méthode polytherme (par refroidissement) est celle qui est la plus largement employée [3]. Cette technique implique le refroidissement d'une solution préalablement saturée, à une vitesse de refroidissement constante jusqu'à ce que la nucléation soit observée. Ce processus est ensuite répété pour différentes vitesses de refroidissement et températures de saturation. La température à laquelle la nucléation est détectée, pour une température de saturation et une vitesse de refroidissement données, permet de calculer la largeur de zone métastable et d'estimer la cinétique de nucléation [3].

La zone métastable peut également être déterminée par la méthode isotherme où le temps d'induction est mesuré. Le temps d'induction est le temps nécessaire pour que la nucléation ait lieu à partir d'une solution préalablement saturée puis refroidie rapidement jusqu'à un niveau constant de sursaturation auquel elle est maintenue jusqu'à ce que la nucléation soit détectée.

1.2 Approche classique de Nývlt

Afin d'illustrer l'approche de Nývlt, la figure 1-1 ci-dessous, montre l'évolution simultanée de la température et de la concentration en soluté au cours d'une cristallisation par refroidissement. La

courbe pleine représente la solubilité et la courbe pointillée la limite de métastabilité pour la nucléation primaire homogène.

Au point A, la solution est sous-saturée. Au point B, la solution est saturée (équilibre de solubilité) à la température T_0 dite température de saturation.

Entre les point B et C, la température diminue et la sursaturation augmente. Le système est dans la ZM jusqu'à ce que la nucléation se produise au point C, qui définit la limite de cette zone et qui est caractérisé par la température de nucléation dite T_{lim} et la sursaturation maximale ΔC_{max}

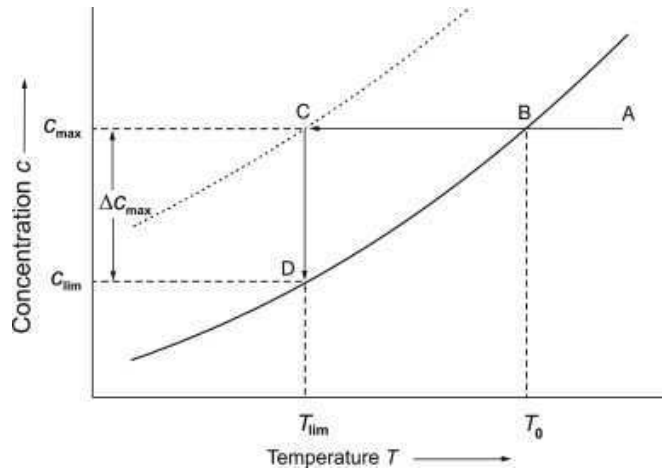


Figure 1- 1 : Représentation schématique de la détermination expérimentale de la largeur de zone métastable par la méthode polytherme (par refroidissement) (Sangwal, 2009) [4]

Classiquement la vitesse de nucléation peut être décrite de la façon suivante :

$$J = k(\Delta C)^m \quad \text{A1- 1}$$

Où, k est la constante de vitesse de nucléation, ΔC est la sursaturation absolue et m l'ordre de nucléation.

Par ailleurs, Nývlt suppose que vitesse de nucléation est proportionnelle à la vitesse de génération de la sursaturation sur un laps de temps limité correspondant au début de la nucléation.

La vitesse de génération de la sursaturation lors du refroidissement est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial T} = R \left(\frac{\partial C^*}{\partial T} \right) \quad \text{A1- 2}$$

Où $(\partial C^*/\partial T)$ est la pente de la courbe de solubilité pour une température de saturation donnée et R la vitesse de refroidissement.

La largeur de zone métastable (LZM) définie par l'écart entre la température de nucléation et celle de saturation est reliée à la sursaturation maximale développée au cours du refroidissement par la relation suivante (cf. Fig. 1-1) :

$$\Delta C_{\max} = \Delta T_{\max} \left(\frac{\partial C^*}{\partial T} \right) \quad \text{A1- 3}$$

En combinant les équations (A1-1) et (A1-2) nous obtenons l'expression suivante :

$$k(\Delta C)^m = k \left[\Delta T_{\max} \frac{\partial C^*}{\partial T} \right]^m \quad \text{A1- 4}$$

En introduisant l'équation (A1-3) dans l'équation (A1-4), en réarrangeant l'expression obtenue et en appliquant une fonction logarithmique aux deux côtés de l'égalité, l'expression qui en résulte relie linéairement le logarithme de LZM au logarithme de la vitesse de refroidissement :

$$\ln \Delta T_{\max} = \left[\left(\frac{1}{m} \ln \frac{\partial C^*}{\partial T} \right) - \frac{1}{m} \ln k \right] - \frac{1}{m} \ln R \quad \text{A1- 5}$$

L'équation (A1-5) dite équation de Nývlt, contient deux paramètres (l'ordre apparent de nucléation m et la constante de nucléation k) qui n'ont pas de signification physique. Cependant cette équation est largement utilisée pour l'estimation des cinétiques de nucléation.

Mersmann [5] a introduit une première modification afin d'exprimer la constante de nucléation k en nombre de germes formés par unité de volume et de temps.

En utilisant les mêmes hypothèses que Nývlt, il relie la masse de nucléi formés à leur nombre par le biais de la relation suivante :

$$\frac{\partial N}{\partial T} = k(\Delta C)^m = k' \alpha \rho r^3 (\Delta C)^m \quad \text{A1- 6}$$

Où, N est la nombre de germes formés, k est la constante cinétique de nucléation exprimée en masse, k' la constante cinétique de nucléation exprimée en nombre, α est le facteur de forme volumique, ρ la densité du cristal, r est le rayon des germes critiques, qui est supposé être de l'ordre de $10\mu\text{m}$.

Récemment, Sangwal et ses collaborateurs [4], [6] ont proposé deux nouvelles approches pour expliquer l'effet des variables opératoires sur la largeur de la zone métastable.

Ces approches relient la vitesse de nucléation J à la sursaturation maximale développée dans la solution au cours du refroidissement $\ln S_{\max}$.

La première approche s'appuie sur la relation de Nývlt (loi de puissance) alors que la deuxième repose sur la théorie classique de la nucléation 3D.

1.3 Nouvelles interprétations de la largeur de zone métastable

1.3.1 Approche de Sangwal dite de Nývlt modifiée

Afin d'apporter plus de consistance à l'équation de Nývlt, Sangwal exprime la vitesse de nucléation J de la façon suivante:

$$J = K \ln S_{\max}^n \quad \text{A1-7}$$

Où, K est la nouvelle constante cinétique de nucléation et n l'ordre de nucléation.

En s'appuyant sur la théorie des solutions régulières, Sangwal relie la largeur de zone métastable ΔT_{\max} à la sursaturation maximale développée au cours du refroidissement $\ln S_{\max}$ de la façon suivante :

$$\ln S_{\max} = \ln \left(\frac{c_{\max}}{c_{\text{lim}}} \right) = \left(\frac{\Delta H_s}{R_G} \frac{\Delta T_{\max}}{T_0 T_{\text{lim}}} \right) \quad \text{A1-8}$$

En effet, pour de très faibles sursaturations, l'approximation $\ln S_{\max} \approx \sigma_{\max}$ est valable. Or,

$$\sigma_{\max} = \frac{\Delta c_{\max}}{c_{\text{lim}}} = \left(\frac{\Delta H_s}{R_G} \frac{\Delta T_{\max}}{T_0 T_{\text{lim}}} \right) \quad \text{A1-9}$$

En combinant les équations (A1-7) et (A1-9), nous obtenons :

$$J = K \left(\frac{\Delta H_s}{R_G} \frac{\Delta T_{\max}}{T_0 T_{\text{lim}}} \right)^m \quad \text{A1-10}$$

Par ailleurs, la vitesse de nucléation J peut être considérée comme proportionnelle à la vitesse de génération de la sursaturation. Nous avons alors :

$$j = f \frac{\Delta c_{\max}}{c_{\text{lim}} \Delta t} = f \frac{\Delta c_{\max}}{c_{\text{lim}} \Delta T} \frac{\Delta T}{\Delta t} = f \left(\frac{\Delta H_s}{R_G T_{\text{lim}}} \right) \left(\frac{R}{T_0} \right) \quad \text{A1-11}$$

Où f est la constante de proportionnalité en nombre de nucléi par unité de volume.

L'égalisation des équations (A1-10) et (A1-11) et l'application d'une fonction logarithmique aux deux côtés de l'égalité permet d'écrire une relation entre le logarithme de la largeur de zone métastable adimensionnelle et le logarithme de la vitesse de refroidissement de la façon suivante :

$$\ln \left(\frac{\Delta T_{\max}}{T_0} \right) = \varphi' - \beta \ln T_0 + \beta \ln R = \varphi + \beta \ln R \quad \text{A1-12}$$

Où:

$$\varphi = \varphi' - \beta \ln T_0 \quad \text{A1-13}$$

$$\beta = 1/m \quad \text{A1-14}$$

$$\varphi' = \frac{1-m}{m} \ln \left(\frac{\Delta H_s}{R_G T_{\text{lim}}} \right) + \frac{1}{m} \ln \left(\frac{f}{K} \right) \quad \text{A1-15}$$

L'Eq. (A1-12) prédit également une dépendance linéaire du logarithme de $\frac{\Delta T_{\max}}{T_0}$ en fonction du logarithme de R.

La nouvelle expression proposée par Sangwal présente trois avantages majeurs. Une cohérence des unités de chaque côté de l'égalité, une constante cinétique de nucléation ayant les mêmes

unités que la vitesse de nucléation et un ordre de nucléation qui peut être relié aux propriétés thermodynamiques de la solution. Cependant, la difficulté d'attribuer une signification physique à la constante cinétique K et l'ordre de nucléation m, ont conduit Sangwal à proposer une autre approche.

1.3.2 Approche 3D-CNT de Sangwal

D'après la théorie classique de la nucléation (germe 3D), la vitesse de nucléation J peut être exprimée de la façon suivante [7]:

$$J = A \exp \left[\frac{-B}{(\ln S_{\max})^2} \right] \quad \text{A1-16}$$

$$\text{Avec : } B = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma \Omega^{2/3}}{T_{\text{Lim}} K_B} \right)^3 \quad \text{A1-17}$$

Où, A est la constante cinétique de nucléation, γ est la tension interfaciale à l'interface liquide - solide, Ω est le volume moléculaire et K_B la constante de Boltzmann.

En injectant l'équation (A1-7) dans l'équation (A1-16), J devient :

$$J = A \exp \left[-B \left(T_{\text{Lim}} \frac{R_G}{\Delta H_s} \right)^2 \left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}} \right)^2 \right] \quad \text{A1-18}$$

Finalement en combinant les équations (A1-18) et (A1-8), nous obtenons :

$$\exp \left[-B \left(\frac{T_{\text{Lim}} R_G}{\Delta H_s} \right)^2 \left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}} \right)^2 \right] = f \left(\frac{\Delta H_s}{R_G T_{\text{Lim}}} \right) \left(\frac{R}{AT_0} \right) \quad \text{A1-19}$$

En appliquant la fonction logarithmique à cette égalité, nous obtenons un autre type d'expression reliant la largeur de zone métastable à la vitesse de refroidissement telle que:

$$\left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}} \right)^2 = F_1 \left[-\ln R + X + \ln T_0 \right] = F - F_1 \ln R \quad \text{A1-20}$$

Où,

$$F = F_1 (X + \ln T_0) \quad \text{A1- 21}$$

$$F_1 = \frac{1}{B} \left(\frac{\Delta H_s}{R_G T_{lim}} \right) \quad \text{A1- 22}$$

$$X = \ln \left(\frac{A R_G T_{lim}}{f \Delta H_s} \right) \quad \text{A1- 23}$$

L'équation (A1-20) prédit que $\left(\frac{T_0}{\Delta T_{max}} \right)^2$ diminue de façon linéaire lorsque le logarithme de la vitesse de refroidissement augmente.

F et X sont reliés à B (la constante thermodynamique de la nucléation) et A (la constante cinétique) de la nucléation 3D primaire homogène.

1.3.3 Approche de Kubota

Kubota [8] propose une approche différente pour tenir compte de l'effet de la méthode de détection des nucléi sur la détermination expérimentale de la largeur de zone métastable. Il fait l'hypothèse que les premiers évènements de la nucléation correspondent à un point où la distribution du nombre de nucléi en cours de croissance atteint une valeur fixe mais inconnue.

La vitesse de nucléation exprimée en (nombre de nucléi / (m³ s)) est décrite par la relation (A1-1). Cependant, si l'on admet une relation linéaire entre la solubilité et la température, le terme de sursaturation absolue figurant dans l'équation (A1-1) peut être remplacé par le refroidissement ΔT suivant la relation (A1-2). La vitesse de nucléation J peut alors être décrite par la relation :

$$J = k_n (\Delta T)^n \quad \text{A1- 24}$$

Où k_n est la constante cinétique de nucléation.

Soit N le nombre de cristaux issus des nucléi en croissance pendant le temps t_m et V le volume du cristalliseur.

Soit N_m/V la densité (en nombre) des cristaux accumulés lors de la nucléation pendant un temps t_m , temps nécessaire à leur détection. N_m/V peut être calculé en intégrant tout simplement la vitesse de nucléation $J (=d(N/V)/dt)$ comme suit:

$$\frac{N_m}{V} = \int_0^{N_m} d \left(\frac{N}{V} \right) = \int_0^{t_m} J dt \quad \text{A1- 25}$$

L'équation (A1-25) peut être convertie en l'équation (A1-26) en considérant une vitesse de refroidissement constante ($R = d(\Delta T)/dt$) :

$$\frac{N_m}{V} = \int_0^{\Delta T_m} \frac{J}{R} d(\Delta T) \quad \text{A1- 26}$$

Où ΔT_m est la largeur de zone métastable, un refroidissement maximum où la densité en nombre des cristaux accumulés atteint la valeur fixe et détectable N_m/V . Il s'agit ici d'une nouvelle définition de la largeur de zone métastable.

En injectant l'équation (A1-24) dans l'équation (A1-26) et en intégrant cette dernière en supposant que k_n est constant sur l'intervalle de température d'intérêt, nous obtenons :

$$\Delta T_m = R^{\frac{1}{1+n}} \left[\left(\frac{N_m}{V k_n} \right) (n + 1) \right]^{\frac{1}{1+n}} \quad \text{A1- 27}$$

La largeur de zone métastable, définie ainsi, dépend de la technique de détection à travers le terme (N_m/V) , des constantes k_n et n et de la vitesse de refroidissement R . En appliquant une fonction logarithmique à l'équation (A1-27), Kubota obtient l'expression suivante :

$$\log(\Delta T_m) = \frac{1}{1+n} \log \left[\left(\frac{N_m}{V k_n} \right) (n + 1) \right] + \left(\frac{1}{1+n} \right) \log R \quad \text{A1- 28}$$

A partir de la relation (A1-28), il est aisé de déterminer expérimentalement l'ordre de nucléation n . Cependant la valeur de la constante cinétique de nucléation k_n ne peut être obtenue si la valeur de N_m/V n'est pas connue. Cette dernière peut être déterminée expérimentalement ou en s'appuyant sur les travaux de Mersmann.

En effet, d'après Mersmann [9], en supposant une fraction volumique des nucléi de 10^{-4} , pour une taille de particules détectés de $10\mu\text{m}$, N_m/V est de l'ordre de 10^{11} \#/m^3 . Cette valeur est celle qui est effectivement détectée par des mesures turbidimétriques et qui est souvent utilisée pour l'estimation de k_n .

1.3.4 Approche faisant appel à la croissance des essais moléculaires

Dans les paragraphes précédents, nous avons considérée la zone métastable pour la cristallisation comme la conséquence d'un phénomène unique, celui de la nucléation. Certains auteurs, ont cependant intégré la notion de croissance des nucléi jusqu'à avoir une taille détectable, parmi lesquels Söhnel et Nyvlt, Hulburt ou encore Janse et Dejong [10].

La largeur de zone métastable est toujours décrite par l'évolution du logarithme de la vitesse de refroidissement en fonction du logarithme du sous- refroidissement maximum, sous la forme générale suivante :

$$\ln (-R) = b \ln (\Delta T_{lim}) + c \quad \text{A1- 29}$$

Cependant, l'approche visant à prendre en compte la croissance des germes cristallins, implique la réalisation d'expériences complémentaires, différentes de celles portant sur l'investigation de LZM et portent sur les cinétiques de croissance. Ces dernières ont également leurs limites (régime considéré en fonction de la taille supposée des germes et de la sursaturation).

Une étude critique et comparative des modèles de LZM [10] a fait ressortir la difficulté du choix du modèle, aucun d'entre eux n'étant réellement performant pour analyser les mesures expérimentales.

1.4 Temps d'induction

Le temps d'induction est défini comme le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on établit des conditions stables de sursaturation et celui où l'on détecte la variation d'une propriété physico-chimique du système due à la formation des nucléi. La procédure expérimentale est simple : il faut établir la sursaturation et la maintenir constante, généralement en thermostatant la solution. Puis, il faut détecter l'apparition des premiers cristaux grâce à l'utilisation d'un conductimètre, d'un turbidimètre, etc.

La valeur du temps d'induction dépend de l'appareil de mesure utilisé [11]. C'est une méthode très efficace pour étudier l'effet d'additifs ou d'impuretés sur la nucléation.

Le temps d'induction, t_{ind} , est la somme de trois termes :

$$t_{ind} = t_{tr} + t_n + t_g \quad \text{A1- 30}$$

Où : t_{tr} temps de transition nécessaire au système pour atteindre une vitesse de nucléation et une distribution stationnaire de germes critiques, t_n temps requis pour la formation d'un nucleus stable, t_g temps nécessaire au nucleus pour grossir jusqu'à une taille détectable.

Söhnel et Mullin [12] ont montré que t_{tr} est en général très court et peut être négligé pour la nucléation primaire homogène et hétérogène, pourvu qu'il soit très inférieur à t_{ind} , ce qui est le cas lorsque la sursaturation est $\gg 1$ [13].

Nous allons envisager successivement les trois cas suivants :

- $t_n \gg t_g$
- $t_n \approx t_g$
- $t_n \ll t_g$.

1.4.1 Cas où la nucléation est prédominante

Il s'agit du cas où $t_n \gg t_g$. Lorsque t_{tr} est négligeable, t_{ind} peut être calculé en appliquant le concept probabilistique de la nucléation [14]:

$$t_{ind} = \frac{1}{JV} \quad \text{A1- 31}$$

V volume de la solution (m^3)
J vitesse de nucléation ($s^{-1} m^{-3}$).

Cette expression montre que l'on peut mesurer indirectement la vitesse de nucléation J grâce à la relation suivante [15] :

$$N = \frac{J}{t_{ind}} \quad \text{A1- 32}$$

Où N est le nombre total de particules après cristallisation. Cette méthode est cependant peu précise puisque N et t_{ind} sont eux-mêmes sujets à de grandes variations selon les moyens de mesure utilisés.

En combinant l'expression de la vitesse de nucléation J (équation (A1-16)) et l'équation (A1-31), on obtient :

$$\ln t_{ind} = \ln\left(\frac{1}{AV}\right) + \left[\frac{B}{(\ln S)^2 T^3} \right] \quad \text{A1- 33}$$

La courbe $\ln t_{ind}$ en fonction de $1 / \ln^2 S$ est une droite. On calcule le facteur pré-exponentiel A à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine, et l'énergie de surface γ à partir de la valeur de la pente B.

On peut aussi évaluer le nombre critique, i^* , de molécules contenues dans un nucleus à partir de la théorie atomistique de la nucléation où i^* est fonction de B et de la sursaturation S [16]:

$$J = A \exp\left(\frac{-F^*}{k_B T}\right) \exp(i^* \ln S) \quad \text{A1- 34}$$

Des études de nucléation réalisées sur une plage de sursaturation relativement large peuvent révéler l'existence de deux droites comme le montre l'exemple de la Figure 1-2.

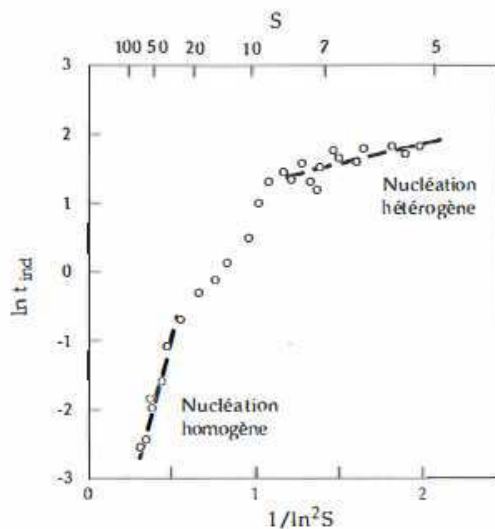


Figure 1- 2 : Temps d'induction du CaCO_3 en fonction de la sursaturation (Söhnel et Mullin, 1982)

La droite obtenue à faible sursaturation est relative au mécanisme de nucléation hétérogène alors que la droite obtenue à forte sursaturation correspond à un phénomène de nucléation homogène.

Notons qu'à faible sursaturation, la nucléation hétérogène nécessite des temps d'induction inférieurs à la nucléation homogène, de la même façon que la zone métastable pour la nucléation homogène est supérieure à celle de la nucléation hétérogène.

1.4.2 Approche de Kubota

Le temps d'induction est le temps d'attente ou de latence communément défini comme le temps nécessaire pour la détection des premiers événements liés à la nucléation dans une solution où la sursaturation est créée par un refroidissement constant.

Dans l'approche de Kubota, le temps d'induction est défini de la même façon que la largeur de zone métastable, à savoir, le temps nécessaire pour que la densité des germes en croissance N_m/V soit détectable. Kubota définit cette quantité par la relation suivante :

$$\frac{N_m}{V} = \int_0^{t_{ind}} J dt = \int_0^{t_{ind}} k_n (\Delta T)^n dt \quad \text{A1- 35}$$

Comme le sous-refroidissement ΔT est constant, l'équation (A1-35) une fois intégrée donne la relation suivante :

$$t_{ind} = \left(\frac{N_m}{V k_n} \right) (\Delta T)^{-n} \quad \text{A1- 36}$$

Ainsi, la largeur de zone métastable représentée par le sous-refroidissement maximum ΔT est reliée au temps d'induction, ce qui représente le point fort de cette théorie par rapport à l'approche classique de Nývlt.

1.4.3 Approche de Kim et Mersmann [2]

Comme nous l'avons dit précédemment, la vitesse de nucléation J dépend de la sursaturation S et il existe une valeur seuil S_{max} pour laquelle la phase métastable précipite spontanément en une nouvelle phase stable. Ceci signifie qu'à partir d'un temps initial où la sursaturation est créée par refroidissement ($t=0$) dans la solution, la formation d'une quantité détectable de la nouvelle phase (cristalline) requiert un certain temps t qu'on appelle temps d'induction t_{ind} comme le montre la figure 1-3 suivante.

Sur la base de la méthode polytherme, Mersmann [2] définit le temps d'induction comme le temps séparant le moment où l'on atteint la solubilité au cours du refroidissement et le moment où la cristallisation se produit :

$$t_{ind} = \frac{1}{JV} = \frac{T_0 - T_{max}}{R} \quad \text{A1- 37}$$

Où T_0 est la température de solubilisation.

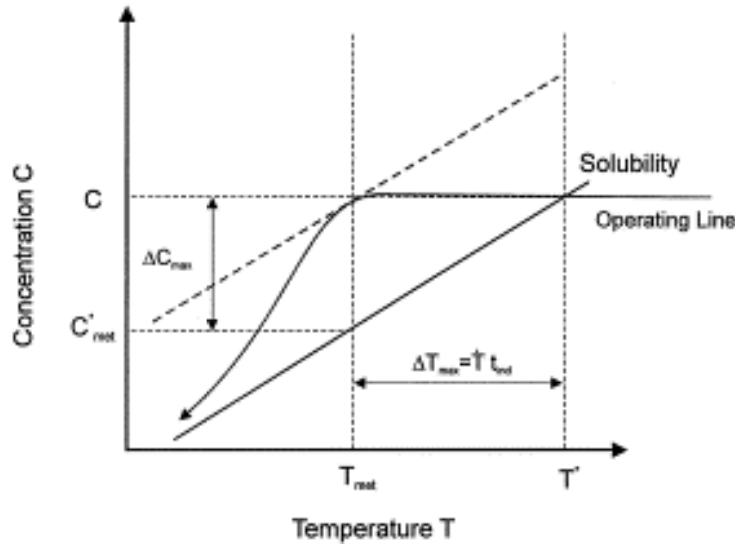


Figure 1- 3 : Mesure du temps d'induction par la méthode polytherme (Kim and Mersmann, 2001) [2]

L'application de la théorie classique de la nucléation 3D homogène donne une relation entre le logarithme du temps d'induction défini par Mersmann et le logarithme de la sursaturation. Cette approche permet d'exploiter les mêmes données pour extraire des informations sur la cinétique de nucléation en appliquant la méthode de la largeur de zone métastable ou celle du temps d'induction.

1.4.4 Cas où la nucléation et la croissance coexistent : Approche de Kashchiev

Les zones de métastabilité présentent un caractère essentiellement expérimental (dépendance étroite à l'égard de la méthode expérimentale employée) et il existe une imbrication manifeste entre nucléation et croissance que l'on ne peut négliger. Kashchiev propose d'utiliser une relation générale du type [16] :

$$t_{ind} = (\alpha_0 / a_p J G^{p-1})^{1/p} \quad \text{A1- 38}$$

Où G est la vitesse de croissance cristalline et J la vitesse de nucléation. α_0 est le rapport entre le volume des nucléi et celui de la solution, a_p est le facteur de forme et p est une constante.

Dans la pratique, il est souvent difficile de discriminer le mécanisme de nucléation et de croissance à partir des courbes t_{ind} puisque plusieurs modèles lissent les points expérimentaux. Des études complémentaires sont donc nécessaires.

1.4.5 Cas où la croissance prédomine

Lorsque $t_n \ll t_g$, le temps d'induction est régi par la croissance des nuclei jusqu'à une taille détectable. t_{ind} est alors déduit de l'intégration des expressions cinétiques de la vitesse linéaire de croissance entre le rayon critique des germes et le rayon visible des germes. De ce fait, t_{ind} est proportionnel à $1/G$.

Différentes expressions de t_{ind} sont données dans la littérature. L'analyse des résultats s'effectue en traçant $\ln t_{ind}$ en fonction de $\ln(S-1)$.

La pente de la droite obtenue permet de discriminer le mécanisme de croissance. Elle sera égale à -1 pour une croissance normale et à -2 pour une croissance en spirale. Si la pente est inférieure à -2, on suppose que le mécanisme de croissance est de type B+S. Pour la croissance bidimensionnelle, la courbe $\ln (t_{ind} S^{1/3} (S-1)^{2/3})$ en fonction de $1/\ln S$ doit être lissée par une droite.

Références

- [1] E.B. Gutoff, "The kinetics of industrial crystallization by J. Nývlt, o. Söhnel, M. Matachová, and M. Broul, Elsevier, 1985, 340 pp.,\$67.25," *AIChE Journal*, vol. 32, 1986, p. 1231-1231.
- [2] K. Kim et A. Mersmann, "Estimation of metastable zone width in different nucleation processes," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, Avr. 2001, p. 2315-2324.
- [3] J. Nývlt, "Nucleation and growth rate in mass crystallization," *Progress in Crystal Growth and Characterization*, vol. 9, 1984, p. 335-370.
- [4] K. Sangwal, "Recent developments in understanding of the metastable zone width of different solute-solvent systems," *Journal of Crystal Growth*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [5] A. Mersmann et K. Bartosch, "How to predict the metastable zone width," *Journal of Crystal Growth*, vol. 183, Jan. 1998, p. 240-250.
- [6] K. Sangwal et K. Wójcik, "Investigation of metastable zone width of ammonium oxalate aqueous solutions," *Crystal Research and Technology*, vol. 44, 2009, p. 363-372.
- [7] A. Mersmann, *Crystallization Technology Handbook*, CRC Press, 2001.
- [8] N. Kubota, "A unified interpretation of metastable zone widths and induction times measured for seeded solutions," *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, Fév. 2010, p. 548-554.
- [9] A. Mersmann et K. Bartosch, "How to predict the metastable zone width," *Journal of Crystal Growth*, vol. 183, Jan. 1998, p. 240-250.
- [10] Hiquily N., N. Gabas et C. Laguerie, "On the interpretation of the metastable zone width in relation with crystallization kinetics," 1988, p. 1 60-165,
- [11] Sohnel O., Mullin J.W., "Precipitation of calcium carbonate," p. 239-250.
- [12] O. Söhnel et J.W. Mullin, "Interpretation of crystallization induction periods," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 123, Mai. 1988, p. 43-50.
- [13] O. Soñnel, *Precipitation : basic principles and industrial applications*, Oxford [England] ;;Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [14] S. Toshev, A. Milchev, et S. Stoyanov, "On some probabilistic aspects of the nucleation process," *Journal of Crystal Growth*, vol. 13-14, Mai. 1972, p. 123-127.
- [15] O. Söhnel, J. Garside, et S.J. Jancic, "Crystallization from solution and the thermodynamics of electrolytes," *Journal of Crystal Growth*, vol. 39, Aoû. 1977, p. 307-314.
- [16] D. Kashchiev, "Induction time," *Nucleation*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000, p. 413-427.

Liste des figures

Figure 1- 1 : Représentation schématique de la détermination expérimentale de la largeur de zone métastable par la méthode polytherme (par refroidissement) (Sangwal, 2009) [4].....	270
Figure 1- 2 : Temps d'induction du CaCO ₃ en fonction de la sursaturation (Söhnel et Mullin, 1982)	277
Figure 1- 3 : Mesure du temps d'induction par la méthode polytherme (Kim and Mersmann, 2001) [2].....	279

Annexe 2: Modélisation moléculaire

2.1 Modification de l'habitus du cristal

La forme globale d'un cristal, appelée morphologie ou habitus du cristal, est conditionnée par les faces à croissance lente. L'effet des impuretés sur la croissance à l'échelle moléculaire peut induire des modifications importantes sur la morphologie des cristaux. Les aspects structuraux et cinétiques de la modification de l'habitus du cristal en présence d'impuretés seront discutés dans cette section.

2.1.1 Reconnaissance moléculaire à l'interface des cristaux

La surface d'un cristal en croissance a été décrite précédemment suivant le modèle de Kossel. L'intégration d'une unité de croissance se fait par un mécanisme de reconnaissance moléculaire similaire au mécanisme « enzyme-substrat ». S'appuyant sur ce modèle de reconnaissance moléculaire à l'interface cristalline, un certain nombre d'aspects de la nucléation et de la croissance cristalline, ainsi que l'effet des impuretés sur ces mécanismes pourraient être expliqués sous l'angle d'interactions stéréospécifiques entre l'interface cristalline et le milieu environnant.

C'est sur ce principe que des impuretés du type « Tailor Made Additives » ont été conçues. Ce type d'additif est structurellement similaire au soluté et typiquement constitué de deux parties. La première appelée « binder » ou liant a une stéréochimie similaire à la molécule de soluté à la surface du cristal et va s'adsorber sur la surface. La deuxième partie est dite « perturbatrice », elle est modifiée par rapport à la molécule de soluté et va empêcher ou perturber l'incorporation de cette dernière au niveau de la surface cristalline.

2.1.2 Effets de la stéréochimie du cristal, impureté, solvant sur la cinétique de croissance

Plusieurs études ont porté sur l'influence des impuretés de type Tailor made sur la croissance des cristaux organiques en adoptant cette approche structurale.

Citons à titre d'exemple, l'étude réalisée par Davey et ses collaborateurs [1] sur l'effet de certains acides mono carboxyliques (caproïque, octanoïque et décanoïque) sur la cinétique de cristallisation et la morphologie de l'acide adipique.

L'acide adipique cristallisé en solution a une forme aplatie (plate-like) avec des faces (100) dominantes liées par les faces (001), (102) et (011). En présence des impuretés citées au dessus, la croissance des faces (011) et (001) est inhibée. La modification de la morphologie a été expliquée sur la base de l'incorporation des impuretés au niveau de la maille cristalline de l'acide adipique. Les molécules d'acide adipique s'incorporent au niveau de la face (001) par le biais de liaisons hydrogènes de faibles énergies $\text{CH} \cdots \text{O}$. Les acides mono-carboxyliques ajoutés en tant qu'impuretés sont similaires à l'acide adipique. Leurs groupements carboxyliques occupent les sites de croissance de la même façon que l'acide adipique. Cependant, leur conformation linéaire fait en sorte que ces molécules soient plus fortement adsorbées à la surface, et à l'instar de l'acide adipique qui expose un autre groupement carboxylique facilitant l'établissement de liaisons

hydrogènes, ces impuretés exposent en surface un groupement méthyle. Ce dernier empêche l'établissement des liaisons hydrogène, il ralentit par conséquent l'intégration de nouvelles molécules de solutés et la croissance de cette face, qui devient morphologiquement prédominante.

De la même façon, l'influence du solvant sur la cinétique de croissance et sur la morphologie des cristaux peut être expliquée par une approche structurale.

De façon générale, il est admis que l'influence du solvant sur l'habitus de matériaux cristallins peut être expliquée de deux façons. La première approche s'appuie sur des considérations thermodynamiques considérant que les impuretés modifient (dans un sens ou l'autre) la tension interfaciale et de ce fait causant une transition d'une surface lisse à une surface rugueuse (et vice versa), modifiant ainsi la vitesse de croissance de la face.

Cependant, l'adsorption préférentielle des molécules de solvant sur une face cristalline spécifique peut inhiber sa croissance car la destruction des liaisons du solvant avec la surface ajoute une barrière énergétique supplémentaire à franchir pour poursuivre la croissance. Dans ce cas, les interactions entre soluté et solvant à l'interface cristalline peuvent être considérées sous l'angle de la modélisation moléculaire [2].

2.1.3 Modélisation moléculaire, ingénierie cristalline et procédés chimiques

De nombreux procédés de cristallisation visent à contrôler la morphologie, la granulométrie et le polymorphisme cristallin car les propriétés du produit final sont directement affectées. Une approche moléculaire du phénomène permet actuellement de mieux appréhender le contrôle de la nucléation, du polymorphisme et de la morphologie des cristaux organiques.

Les applications de l'ingénierie cristalline touchent ainsi des domaines industriels très variés: l'industrie pétrolière (recherche d'additif pour retarder l'apparition de cristaux à basses températures), l'industrie alimentaire (recherche d'additif enrobant les cristaux de façon à stabiliser le mélange), l'industrie chimique et pharmaceutique (recherche de modificateur de croissance cristalline et induction de la cristallisation d'un polymorphe par rapport à un autre), etc....

2.2 Simulation et modélisation moléculaires

Ayant mis l'accent sur l'importance de la morphologie cristalline, on comprend plus aisément l'émergence de travaux ayant pour objectif la prédiction des propriétés de l'état solide en utilisant comme outil la modélisation moléculaire. Cependant, les molécules organiques peuvent adopter différentes conformations en fonction du type de liaisons prépondérant[3], [4], de plus, la morphologie d'un produit de cristallisation en solution est conditionnée par la cinétique de croissance, ce qui rend cette prédiction délicate dans certains cas [5].

La modélisation de l'habitus implique la prédiction de la morphologie de croissance des cristaux à partir de leur structure cristalline (maille) [6]. Les théories de la modélisation de l'habitus et de la prédiction de l'effet des impuretés seront abordées dans la section suivante avec quelques exemples pratiques illustrant la puissance de l'outil « modélisation moléculaire ».

2.2.1 Modélisation de l'habitus cristallin

La science moderne définit l'état cristallin comme l'un des états caractéristiques de la matière, celui où elle apparaît avec un maximum d'ordre ; de cet ordre découlent des propriétés physiques particulières. La toute première loi de la cristallographie est celle de la constance des angles entre les faces des cristaux (c'est-à-dire des angles dièdres), laquelle est vraie pour toutes les espèces de cristaux (à température et pression identiques). Ainsi, l'une des premières analyses à réaliser lorsque l'on s'intéresse à la morphologie des cristaux, c'est la mesure des dièdres de leurs faces à l'aide d'un goniomètre.

On entend par morphologie à l'équilibre (polyèdre théorique), la forme extérieure qu'adopte le cristal en l'absence d'interaction avec le milieu environnant. On parle de faciès cristallin (habitus) lorsqu'il s'agit de la forme extérieure qu'adopte le cristal dans les conditions expérimentales.

2.2.1.1 Principe de la croissance cristalline et de la prédiction du faciès cristallin

Deux informations sont nécessaires pour la prédiction du faciès cristallin et qui dérivent de la structure moléculaire du cristal : les contraintes de symétrie dans la maille asymétrique et les distances interatomiques entre les molécules. A partir de là, la morphologie de croissance peut être prédite par la théorie BFDH (Bravais-Freidel- Donnay-Harker) ou par la méthode des énergies d'attachement. L'hypothèse sur laquelle s'appuient ces deux méthodes est que la croissance d'une surface (hkl) se fait par addition d'une couche moléculaire complète d'épaisseur d_{hkl} (espacement interplanaire le long de la direction [hkl]) ayant la même orientation et structure que celle du cristal (bulk crystal structure). De plus, l'énergie libérée (énergie d'attachement) lorsque cette couche est ajoutée à la surface cristalline est directement proportionnelle à la vitesse de croissance d'une face donnée (Bennema, 1995).

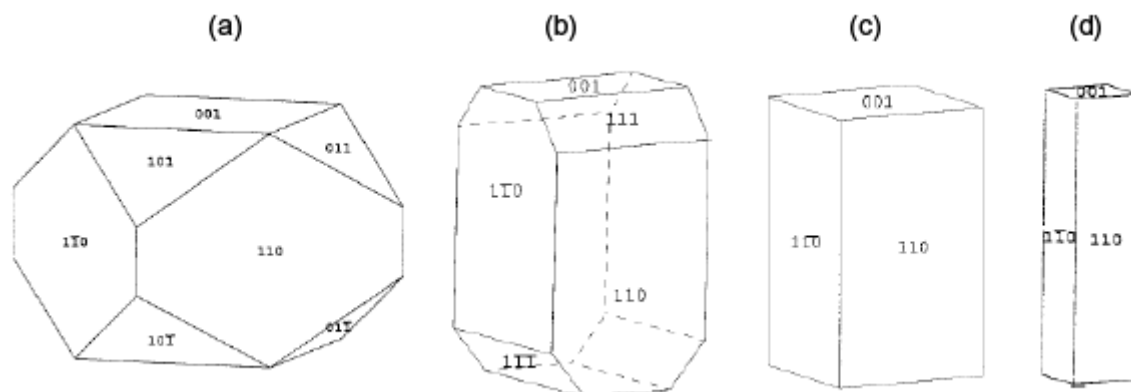


Figure 2- 1: Forme des cristaux d'urée: (a) prédite par la méthode BFDH; (b) Habitus expérimental (phase vapeur); (c) prédite par le modèle des énergies d'attachement (d) prédite après la prise en compte des interactions soluté-solvant [7].

La théorie BFDH est basée sur une approche purement structurale et suppose que l'énergie d'attachement entre les plans d'un cristal est inversement proportionnelle à l'espacement interplanaire. La morphologie des cristaux d'urée prédite par cette méthode est présentée sur la figure 2-1 et est comparée à la morphologie de croissance à partir d'une vapeur (condensation-solidification) [7].

Une différence significative existe entre les deux morphologies. Cette prédiction inadéquate du modèle BFDH est attribuée au fait que ce modèle s'appuie uniquement sur les paramètres de maille et ne prend pas en considération la nature des interactions chimiques entre les molécules constituant la maille cristalline.

Le modèle des énergies d'attachement a été proposé par Hartman and Perdok (1955) [8]. La limitation qualitative des modèles géométriques ne peut suffire à prédire la morphologie et le faciès cristallin, une quantification des interactions est nécessaire pour apprécier le développement relatif des faces. Hartman et Bennema en 1980 ont proposé par la suite une méthode pour calculer les vitesses de croissance relatives des faces, la théorie des énergies d'attachement [8]. Cette théorie reste actuellement la plus utilisée pour quantifier les interactions intermoléculaires et prédire l'habitus cristallin.

Dans ce modèle, l'énergie d'attachement est définie comme l'énergie par molécule dégagée lorsqu'une nouvelle couche est déposée sur le cristal. La vitesse relative de chaque face est proportionnelle à cette énergie, plus l'énergie est forte et plus la vitesse de croissance est grande. Du point de vue théorique, l'énergie d'attachement (E_{att}) peut être calculée en séparant les contributions énergétiques en deux classes, la première est l'énergie de la couche (E_{sl}) qui correspond aux interactions dans la tranche (hkl) et la deuxième est l'énergie du cristal (E_{cr}) correspondant à la somme des contributions entre une molécule et les molécules environnantes. Ces définitions permettent d'écrire la relation suivante :

$$E_{cr} = E_{sl} + E_{att} \quad \text{A2- 1}$$

L'intervention d'interactions à longues distances à l'état cristallin implique, pour la détermination de l'énergie du cristal, la construction d'un cristal sphérique de dimension infinie afin d'éviter les effets de bord et les contributions surfaciques. Ceci n'étant pas réalisable, le rayon du cristal devra cependant être suffisant pour qu'au delà de ce rayon l'ajout de molécule ne change pas l'énergie du cristal. Ce rayon est appelé le rayon de coupure.

Hartman et Perdok [9] émirent l'hypothèse que la vitesse d'incorporation des unités de croissance est proportionnelle à l'énergie d'interaction. La relation entre les énergies d'attachement et la vitesse de croissance s'écrira alors :

$$R_{hkl} \propto |E_{hkl}| \quad \text{A2- 2}$$

Hartmann et Bennema [9] dans leur modèle proposent une relation entre les énergies d'attachement et les énergies libres de surface (γ_{hkl}) permettant ainsi de tracer les morphologies d'équilibre.

La connaissance des critères géométriques régis par les lois BFDH et PBC permet d'après le système cristallin d'avoir une approximation des faces cristallines les plus probables en les sélectionnant respectivement grâce aux conditions d'extinctions des groupes d'espaces puis par la nature de la face (F, S ou K). La prise en compte des critères énergétiques par la théorie des énergies d'attachement permet ensuite d'obtenir leur importance morphologique proportionnellement à leur vitesse de croissance.

Enfin la relation entre les énergies d'attachement et l'énergie libre de surface permet par l'intermédiaire de la construction de Wulff de générer un cristal dont la morphologie et le faciès sont fonction de ces critères.

Dans le modèle des énergies d'attachement, les contributions énergétiques sont calculées à l'aide de la modélisation moléculaire. Différentes techniques permettent de calculer ces contributions mais l'énergie du cristal est la seule valeur qui peut être reliée à une valeur expérimentale. Kossel en introduisant la notion de pas répétable généralisable à n'importe quelle face du cristal, définit la croissance ou la dissolution par un acte élémentaire d'attachement ou de détachement de l'unité de croissance et relie ainsi l'énergie de cristal à l'enthalpie de sublimation moyennant un terme correctif qui est une approximation de la différence entre l'enthalpie de la phase gazeuse et l'estimation de la contribution vibrationnelle dans l'enthalpie du cristal liée au passage de la phase solide à la phase gaz. Les contributions énergétiques associées aux changements géométriques et vibrationnels, variant en sens opposé. Lifson en 1979 [9] évalue ce facteur correctif étant égal à $2RT$, l'énergie du cristal dans le vide s'écrit donc :

$$E_{cr} = - \Delta H_{sub}(T) - 2RT$$

A2- 3

2.1.2.2 Mécanique moléculaire : énergie du cristal et champs de forces

Les modèles précédents ont montré comment relier la structure cristalline au faciès des cristaux, pour le modèle des énergies d'attachement il est nécessaire d'évaluer la contribution énergétique de chacune des liaisons intermoléculaires pour chacune des faces considérées. Pour cela, deux méthodes sont principalement utilisées, la première est appelée dynamique moléculaire et la seconde, mécanique moléculaire. Si la première méthode permet d'obtenir des résultats sans introduire de paramètres extérieurs, elle nécessite pour des systèmes de plus d'une centaine d'atomes des temps de calcul importants. La mécanique moléculaire permet de travailler sur des systèmes de plusieurs milliers d'atomes, c'est cette dernière technique que nous avons utilisé.

La principale caractéristique des cristaux est la présence d'interactions à longues distances entre les molécules constitutives du cristal et ce de manière périodique. Le calcul de l'énergie de tels systèmes implique l'évaluation de toutes les interactions entre espèces à l'intérieur de la maille cristalline, de manière périodique et infinie. Etant donné l'impossibilité de réaliser un tel calcul, il est nécessaire de définir un rayon de coupure, c'est-à-dire de construire un cristal de rayon défini au delà duquel les interactions sont négligeables.

Le champ de forces utilisé dans cette étude est un champ de forces empirique. L'énergie est calculée sans tenir compte des distributions électroniques mais en fonction de la position des noyaux des atomes. La mécanique moléculaire ne rend pas en compte des propriétés qui dépendent de la distribution électronique dans la molécule.

Cette méthode permet de décrire l'énergie comme une fonction de la position des noyaux atomiques. Elle correspond à un modèle mécanique dans lequel les atomes sont considérés comme des sphères dures non interpénétrables et les liaisons comme des ressorts. La géométrie du système correspond à un minimum d'énergie de contrainte.

Lors d'une étude de modélisation utilisant la mécanique moléculaire, la mesure de l'énergie du cristal s'avère être une donnée indispensable. Il faut donc valider le choix du champ de force utilisé en comparant l'énergie du cristal calculée par le modèle à celle mesurée expérimentalement [10], [11].

La mesure de l'enthalpie de sublimation est un des moyens d'obtenir une valeur expérimentale de l'énergie du cristal. Plusieurs techniques permettent de mesurer cette valeur, des techniques dites directes [12] (mesure par calorimétrie) ou des techniques dites indirectes (mesure de la pression de vapeur saturante ou cycle de Born Haber (c'est à dire en mesurant d'abord l'enthalpie de fusion puis l'enthalpie d'évaporation, l'enthalpie de sublimation est alors égale à la somme des deux).

2.2.2 Principe de la croissance cristalline et modification de l'habitus en présence d'additifs

Un cristal peut adopter une multitude de faciès : cela résulte des vitesses de croissances relatives R_{hkl} des différentes faces selon les diverses orientations cristallographiques. Notre approche consiste à traiter ce problème, par une étude d'adsorption ou de désorption entre une face cristalline et une molécule du milieu extérieur nommé additif.

Les surfaces d'un cristal en croissance se comportent comme des « sites actifs », en interaction stéréospécifiques avec les molécules en solution. A l'échelle microscopique (figure 2-2), par sa construction géométrique même, le cristal est composé d'un empilement de mailles cristallines (brique bleue) laissant apparaître diverses faces, possédant des structures différentes à la surface. Par conséquent, la croissance cristalline d'une face va pouvoir être contrôlée par un additif, dont la structure aura été judicieusement choisie (brique jaune, rouge et verte) pour avoir une bonne affinité avec la face concernée du cristal. Pour une molécule d'additif donnée, cette affinité est spécifique de chacune des familles de faces du cristal. Ainsi le cristal croît selon les directions normales aux faces (d'un point de vue microscopique) qui ne sont pas couvertes par l'additif adsorbé.

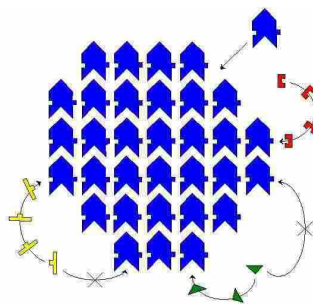


Figure 2- 2: Schéma des phénomènes stéréospécifiques sur les différentes faces d'un monocristal (2D) à l'échelle moléculaire ; ou la succession de phénomènes d'adsorptions/désorptions de molécules de solvant, d'agent de

croissance (en jaune, vert ou rouge), respectivement au détriment/profit des molécules du composé cristallisant (en bleu).

A l'échelle macroscopique (figure 2-3), quand un additif est adsorbé sur une face, la vitesse de croissance de cette face diminue alors que les autres faces continuent de croître de façon normale. En l'absence d'additif, le cristal croît par une transformation homothétique (voie i). Si un additif (en rouge) est adsorbé sur les faces V (voie ii), le cristal croît le long des faces U, et en fin de cristallisation on recueille des cristaux en forme d'aiguille. Si au contraire un additif (en bleu) est adsorbé sur les faces U (voie iii), en fin de cristallisation on recueille des cristaux parallélépipédiques. Pour un même composé et pour un même polymorphe différents faciès sont donc possibles.

Ainsi, l'approche par la modélisation moléculaire consiste à simuler le cristal, à ensuite modéliser l'additif pour enfin calculer les énergies d'interactions entre les deux.

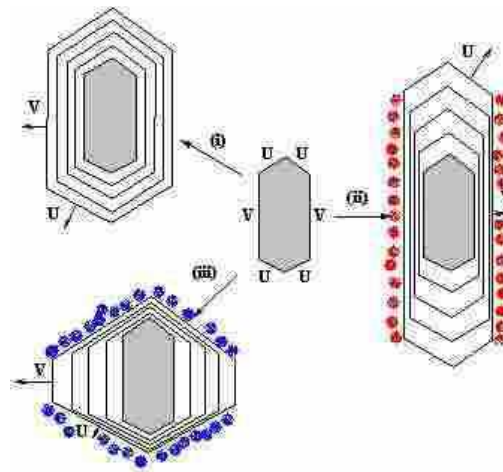


Figure 2- 3 : Vue macroscopique de l'effet d'additif. Au centre le cristal à l'instant initial avec 2 types de faces structurellement différentes. La voie (i), en l'absence de composé interagissant permet, en fin de cristallisation, d'obtenir un faciès type hexagonal. La voie (ii), en présence d'impureté/additif (en rouge) interagissant sur les faces de type V permet, en fin de croissance cristalline, d'obtenir un faciès type aiguille (indésirable en industrie). La voie (iii), en présence de composé (en bleu) interagissant sur les faces de type U permet, en fin de cristallisation, d'obtenir un faciès type paillette. Le schéma illustre 3 faciès différents qu'il est possible d'obtenir pour un même composé (un même polymorphe).

La stratégie généralement utilisée pour la sélection d'additif [13] a été développée en parallèle par les équipes de Davey et Leiserowitz et est basée sur une approche structurale.

Les faces à croissance rapide sont identifiées à partir de la structure cristalline et permettent de caractériser les interactions intermoléculaires les plus fortes suivant la direction cristallographique selon laquelle l'additif devra agir (perpendiculairement aux faces à croissance rapide).

L'utilisation de la modélisation moléculaire permet alors la sélection des additifs capables de s'incorporer dans la structure suivant cette direction. La sélection d'additif peut être effectuée soit en recherchant des groupements fonctionnels qui formeront des interactions fortes avec la surface

du cristal, soit des additifs de géométrie particulière. Ils pourront être similaire au soluté ou posséder plusieurs groupements chimiques interagissant avec la surface sur les motifs du pas répétables.

Deux méthodes sont utilisées pour évaluer l'énergie d'interaction entre l'additif et les faces du cristal. La première est l'intégration de l'additif dans la structure, pour cela, il est incorporé [14] et [15] dans une tranche (Esl) d'une face (hkl) et lors de l'adsorption de cette couche sur le cristal, son efficacité est quantifiée en calculant la différence entre l'énergie d'attachement (E_{att}) et celle obtenue (E'_{att}) après incorporation de l'additif dans la couche. Cependant cette méthode est limitée aux additifs possédant une structure proche de celle du soluté (tailor-made).

La seconde méthode est l'adsorption de surface, l'additif est adsorbé sur la face du cristal et l'énergie d'interaction entre la surface et l'additif est calculée [16].

2.3 Présentation de GenMol[®]

GenMol[®] (**Generation of Molecules**) est un logiciel développé il y a près de 20 ans par G. Pepe et D. Siri [17]. Il permet de générer, d'optimiser et d'analyser des molécules et des systèmes moléculaires pouvant atteindre 10^5 atomes de 96 types différents. Automatisé pour la construction de peptides, d'acides nucléiques, de polymères et de cristaux organiques, il permet la définition du faciès cristallin en fonction du milieu de croissance.

GenMol[®] est 10 à 100 fois plus rapide que les logiciels classiques de modélisation moléculaire ; cette performance résulte de l'analyse conformationnelle basée sur un nombre non limité de pivots considérés simultanément. Il nécessite une plate forme SGI (sous environnement UNIX).

2.3.1 Prédiction de la morphologie dans le vide

Rappels

L'étude des caractères géométriques des polyèdres cristallins constitue la cristallographie morphologique. La forme extérieure des cristaux, lorsqu'elle est observable, obéit à des lois que l'on dégage des mesures des angles entre les faces ou entre les arêtes.

Ces lois sont :

- 1 - la loi de constance des angles (entre les faces)
- 2 - la loi des indices rationnels simples ou loi d'Haüy (1784)
- 3 - la loi de symétrie

La clé de la correspondance structure - morphologie est extrêmement simple : les faces d'un cristal sont des plans réticulaires particulièrement denses en nœuds, donc appartenant à des familles où la distance inter réticulaire est grande. Par conséquent les arêtes sont des rangées denses du réseau (loi d'observation). Il est utile de faire remarquer que les faces qui se développent dans un cristal, sont celles dont la croissance est lente (vitesse de croissance dans la direction de la normale à la face). Si une face croît lentement c'est que les plans réticulaires qui la

forme présentent relativement peu d'affinité entre eux à cause de leur grand espacement (d_{hkl}). Une construction géométrique simple (figure 3-4) permet d'illustrer aisément le phénomène.

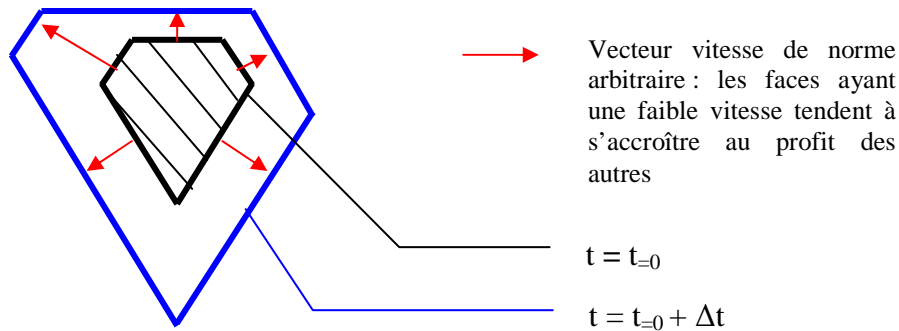


Figure 2- 4: Construction géométrique de la croissance cristalline (2D)

2.3.2 Modélisation de la morphologie cristalline (GenMol[®])

Dans un milieu donné (solution) ou dans un état donné (cristal, liquide, gaz) et à température ambiante, la plupart des conformations sont généralement connues et il leur correspond des règles qui régissent leur géométrie. Une étude systématique sur un grand nombre de géométries observées à l'état cristallin a permis d'établir ces règles : linéarité des chaînes aliphatiques, plus haute symétrie pour les cycles, dipôles antiparallèles, courte distance entre charges opposées, ponts hydrogènes, etc. La hiérarchie de ces règles est établie selon le critère énergétique. La conformation de la molécule brique servant à la génération du cristal est celle de la structure X. Notons que GenMol[®] ne fait apparaître que les faces de type F (faces rigoureusement planes).

Trois méthodes de calculs dans le programme SH (**SHape**) sont disponibles sur GenMol[®], selon la complexité du cristal :

La méthode de l'énergie d'attachement (E_{att}) : le principe de base de la méthode est simple : la valeur absolue de l'énergie d'attachement est directement liée à la vitesse de croissance de la face (Hartman, Perdok et Bennema). Par conséquent, les faces ayant les E_{att} les plus faibles sont celles qui auront la vitesse de croissance la plus lente et auront ainsi la superficie la plus importante (Hartman et Benema).

La méthode de la distance inter réticulaire (d_{hkl}) : cette approche, également très simple, considère que l'énergie de liaison entre les plans cristallins (ou plans réticulaires) est inversement proportionnelle à la distance qui les séparent (distance inter-réticulaire - d_{hkl}). Ainsi la vitesse de croissance relative d'une série de faces est directement reliée à sa structure [9].

Enfin, une méthode combinant les deux premières approches.

Le cristal théorique ainsi généré est comparé à celui obtenu expérimentalement et dont les faciès ont été observés et caractérisés. En cas de désaccord, les énergies sont recalculées afin d'ajuster la morphologie calculée à celle observée.

2.3.3 Modélisation de l'adsorption

La modélisation des effets d'additifs sur la croissance des cristaux tient compte de considérations qualitatives obtenues par la cristallographie des surfaces et de données quantitatives.

Pour cela il faut pouvoir calculer l'énergie d'adsorption d'une molécule ou d'un groupement chimique à la surface du cristal, c'est-à-dire évaluer les contributions non liantes (van der Waals, électrostatiques et Hydrogène).

Le logiciel possède différents modules dits de "docking" qui permettent de modéliser l'adsorption de molécules à la surface d'un cristal.

Le premier a été utilisé pour modéliser l'adsorption du solvant sur les différentes faces du cristal théorique prédit par le modèle des énergies d'attachement.

Dans ce module le cristal est fixe et est centré dans un repère orthonormé, la molécule à adsorber reste mobile. Le programme génère aléatoirement une série de positions de départ à l'intérieur d'un volume correspondant à celui de la maille. La molécule s'approche ensuite du cristal et se positionne par rotation et translation locale de manière à minimiser l'énergie d'interaction avec la surface du cristal.

Un programme d'analyse permet alors de classer les tirs en fonction de l'écart moyen entre chaque position en Angstrom représentant une solution stable (Root-Mean-Square, RMS) et de leur énergie d'interaction. Pour chaque face du cristal une série de 500 tirs par molécule à "docker" est réalisée afin d'avoir un nombre de solutions représentatives, et pour l'analyse un RMS de 3 Angströms est utilisé.

Le deuxième module de "docking" est utilisé pour déterminer l'énergie d'adsorption de différents additifs, sélectionnés en fonction de leurs groupements chimiques, sur les mêmes faces testées précédemment.

Dans ce module le cristal est fixe et est centré dans un repère orthonormé, la molécule à adsorber reste mobile. Le programme génère une grille, qui correspond aux positions de départ de la molécule à "docker". L'écart entre chaque position est de 0,2 Angströms. La molécule à adsorber est alors placée sur chaque position et sa position est optimisée par rotation et translation locale de manière à minimiser l'énergie d'interaction avec la surface du cristal.

L'utilisation combinée d'un algorithme de mécanique moléculaire et d'un algorithme génétique permet d'obtenir la solution possédant le minimum d'énergie. Cet algorithme génère, à partir de solutions dites « parents », des solutions dites « enfants » c'est-à-dire possédant une part de la solution de parents différents. Pour chaque face du cristal, il a été créé une série de 1000 parents générant chacun 1000 solutions, la solution retenue étant la solution la plus énergétique en valeur absolue. Trois cycles de "docking" sont effectués pour chaque série afin d'obtenir une solution représentative.

2.4 Conclusions

La présence d'impuretés dans un milieu de croissance peut engendrer des modifications importantes des caractéristiques du cristal. C'est pourquoi, la compréhension des mécanismes est un pré requis indispensable à la conception et au contrôle des procédés de cristallisation pour en garantir la robustesse.

Des investigations expérimentales combinées aux des études de modélisation moléculaires constituent un outil prometteur pour une meilleure compréhension de croissance cristalline dans des solutions impures.

Références

- [1] R. J. Davey, S. N. Black, D. Logan, S. J. Maginn, J. E. Fairbrother, et D. J. W. Grant, « Structural and kinetic features of crystal growth inhibition: adipic acid growing in the presence of n-alkanoic acids », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 88, n° 23, p. 3461, 1992.
- [2] K. J. Roberts, J. N. Sherwood, C. S. Yoon, et R. Docherty, « Understanding the Solvent-Induced Habit Modification of Benzophenone in Terms of Molecular Recognition at the Crystal/Solution Interface. », *Chemistry of Materials*, vol. 6, n° 8, p. 1099-1102, 1994.
- [3] D. S. Coombes, C. R. A. Catlow, J. D. Gale, A. L. Rohl, S. L. Price, « Calculation of attachment energies and relative volume growth rates as an aid to polymorph prediction », *Cryst. Growth. Des.*, p. 879-885, 2005.
- [4] S. L. Price, « The computational prediction of pharmaceutical crystal structures and polymorphism », *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 56, n° 3, p. 301-319, févr. 2004.
- [5] J. W. Chew, S. N. Black, P. S. Chow, R. B. H. Tan, K. J. Carpenter., « Stable polymorphs: difficult to make and difficult to predict. », *CrystEnggComm*, p. pp. 128., 2007.
- [6] M. Brunsteiner et S. L. Price, « Morphologies of Organic Crystals: Sensitivity of Attachment Energy Predictions to the Model Intermolecular Potential », *Crystal Growth & Design*, vol. 1, n° 6, p. 447-453, nov. 2001.
- [7] V. Bisker-Leib et M. F. Doherty, « Modeling the Crystal Shape of Polar Organic Materials: Prediction of Urea Crystals Grown from Polar and Nonpolar Solvents », *Crystal Growth & Design*, vol. 1, n° 6, p. 455-461, nov. 2001.
- [8] J. van Suchtelen, *Morphology of crystals*. Springer, 1988.
- [9] I. Sunagawa et J. van Suchtelen, *Morphology of crystals*. Springer, 1995.
- [10] O. Pino-García et Å. C. Rasmuson, « Influence of Additives on Nucleation of Vanillin: □ Experiments and Introductory Molecular Simulations », *Crystal Growth & Design*, vol. 4, n° 5, p. 1025-1037, 2004.
- [11] D. Winn et M. F. Doherty, « A new technique for predicting the shape of solution-grown organic crystals », *AIChE Journal*, vol. 44, n° 11, p. 2501-2514, nov. 1998.
- [12] G. Pfeffer, R. Sabbah, R. Boistelle, « Half-crystal energy and enthalpy of sublimation of Diuron □: 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea », *J. Appl. Cryst.*, p. 527, 1997.
- [13] N. Rodriguez-hornedo et D. Murphy, « Significance of controlling crystallization mechanisms and kinetics in pharmaceutical systems », *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 88, n° 7, p. 651-660, juill. 1999.
- [14] G. Clydesdale, G. B. Thomson, E. M. Walker, K. J. Roberts, P. Meenan, et R. Docherty, « A Molecular Modeling Study of the Crystal Morphology of Adipic Acid and Its Habit Modification by Homologous Impurities », *Crystal Growth & Design*, vol. 5, n° 6, p. 2154-2163, nov. 2005.
- [15] I. Weissbuch, L. Addadi, et L. Leiserowitz, « Molecular Recognition at Crystal Interfaces », *Science*, vol. 253, n° 5020, p. 637-645, août. 1991.
- [16] M. D. Ward, « Organic crystal surface □: structure, properties and reactivity », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, p. 51, 1997.
- [17] G. Pèpe □; D. Siri, « In Modeling of Molecular Structure and properties. », *Rivail J.L. ed. Elsevier Science*, p. pp 93 -100, 1990.

Liste des figures

Figure 2- 1: Forme des cristaux d'urée: (a) predicted by the BFDH method; (b) experimental (vapor grown) crystal habit; (c) predicted by the attachment energy model; (d) predicted habit after accounting for solute-solvent interactions [7].	285
Figure 2- 2: Schéma des phénomènes stéréospécifiques sur les différentes faces d'un monocristal (2D) à l'échelle moléculaire ; ou la succession de phénomènes d'adsorptions/désorptions de molécules de solvant, d'agent de croissance (en jaune, vert ou rouge), respectivement au détriment/profit des molécules du composé cristallisant (en bleu).	288
Figure 2- 3 : Vue macroscopique de l'effet d'additif. Au centre le cristal à l'instant initial avec 2 types de faces structurellement différentes. La voix (i), en l'absence de composé interagissant permet, en fin de cristallisation, d'obtenir un faciès type hexagonal. La voix (ii), en présence d'impureté/additif (en rouge) interagissant sur les faces de type V permet, en fin de croissance cristalline, d'obtenir un faciès type aiguille (indésirable en industrie). La voix (iii), en présence de composé (en bleu) interagissant sur les faces de type U permet, en fin de cristallisation, d'obtenir un faciès type paillette. Le schéma illustre 3 faciès différents qu'il est possible d'obtenir pour un même composé (un même polymorphe).	289
Figure 2- 4: Construction géométrique de la croissance cristalline (2D)	291

ANNEXE 3 : Suivi expérimental de la cristallisation de l'oxalate d'ammonium monohydrate

3.1 Suivi in situ de la sursaturation par spectroscopie ATR-FTIR

La sursaturation est la force motrice de la cristallisation. On comprend donc aisément la pertinence de mesurer ce paramètre de façon précise et continue.

Dans ce qui suit, nous présenterons une méthode relativement récente de suivi continu de la sursaturation, à savoir, la spectroscopie infrarouge en mode ATR. Cette technologie a été empruntée à la chimie analytique et transposée à la cristallisation au début des années 1990 [1], [2].

3.1.1 Principe

La mesure de la sursaturation par spectroscopie ATR-FTIR est une mesure indirecte. Elle nécessite un étalonnage préalable qui relie le spectre d'absorption infrarouge et plus précisément l'intensité d'une bande d'absorption à la concentration en soluté présent dans l'échantillon analysé.

L'échantillon à analyser est exposé à une radiation infrarouge, produite par une source thermique de type corps noir chauffé à environ 1500K. L'énergie infrarouge peut être absorbée, et le reste sera soit transmis, soit réfléchi. En plaçant un détecteur sensible dans ce domaine d'énergie, dans le parcours du faisceau transmis après la traversée de l'échantillon, il est possible de déterminer quelle fraction de signal, et à quelle énergie, celui-ci a été modifié. C'est le principe de base de la spectroscopie infrarouge.

La radiation est absorbée par la molécule seulement si la fréquence de cette radiation fournit l'énergie nécessaire pour exciter une liaison de cette molécule. En fonction des différentes possibilités de mouvements, chaque molécule peut absorber l'infrarouge à une ou plusieurs fréquences.

Lorsque les bandes d'absorption se situent dans le moyen infrarouge (4000 à 400 cm^{-1}), elles dépendent des modes de vibration et de rotation des molécules.

La spectroscopie ATR est en premier lieu une méthode analytique qualitative ayant pour objet la détermination des groupements fonctionnels d'une molécule. Cependant, comme d'autres méthodes spectroscopiques, elle permet également de mesurer la concentration d'un soluté en se basant dans les cas les plus simples sur la loi de Beer- Lambert, néanmoins, dans le cas de la spectrométrie IR, cette relation n'est pas toujours linéaire car d'autres facteurs entrent en jeu. Nous détaillerons par conséquent la problématique propre à l'étalonnage d'un spectre IR.

3.1.2 Appareillage

Un spectromètre comprend différents composants dont une source lumineuse, un système de séparation des longueurs d'onde, un système de présentation de l'échantillon et un ou plusieurs capteurs photosensibles.

- Source lumineuse

La source employée est une source thermique. Un filament est chauffé aux alentours des 1200°C et émet dans une gamme spectrale allant de 10000 cm^{-1} à 80 cm^{-1} . Ce système est refroidi par azote liquide [3].

- Dispositif de séparation des longueurs d'ondes

Les premiers dispositifs, les prismes ou monochromateurs en réseau, procédaient à une séparation spatiale des longueurs d'ondes. L'appareillage que nous utilisons sépare temporellement les ondes à l'aide d'un interféromètre placé entre la source lumineuse et l'échantillon à analyser. Cette technique fait appel à un traitement mathématique du type transformée de Fourier et on parle de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. À ce stade, quelques notions sont importantes à expliquer:

La résolution : qui désigne la faculté d'un spectre à être décrypté en termes de longueur d'onde. En effet les spectres obtenus ne contiennent que très rarement des raies fines et bien séparées. La résolution est donc le pouvoir de séparer ces bandes pour qu'elles soient indifférenciables.

Le rapport signal / bruit : c'est le rapport entre l'intensité des artefacts liés à l'électronique ou à une source de lumière parasite et l'intensité des pics représentatifs de l'échantillon à analyser. Ce rapport doit être le plus important possible si l'on veut de la précision, notamment pour les faibles concentrations.

L'interféromètre de Michelson présente différents avantages. Il permet l'acquisition d'un spectre d'absorption avec une résolution de 2 cm^{-1} en moins d'une seconde. Cette vitesse d'acquisition est adaptée aux mesures cinétiques en ligne. De plus, elle permet d'accumuler les balayages, que l'on peut moyenniser par la suite. Comme le rapport signal / bruit est proportionnel au à la racine carrée des balayages, la sensibilité accrue permet l'analyse de très petites quantités. De plus ce type de spectromètre est dépourvu de fente (retrouvée dans les autres systèmes dispersifs). Ceci permet d'accroître la sensibilité et permet le recours à des techniques de réflexion.

Enfin, le laser He-Ne servant d'étalon interne, il permet d'améliorer la précision de la mesure (0.01 cm^{-1}) et évite le réétalonnage de l'appareil à chaque balayage. De ce fait, on peut effectuer différents traitements sur les spectres, notamment, la soustraction entre spectres.

- Système de présentation de l'échantillon

La spectroscopie infrarouge permet d'analyser des échantillons solides, liquides, visqueux ou gazeux. L'ATR « Attenuated Total Reflectance » est actuellement la technique la plus utilisée car elle permet l'enregistrement de spectres d'absorption de composés de toute nature, situés à 1 voire 2 m du spectromètre.

Le principe de réflexion totale atténuée repose sur l'existence d'une onde évanescente à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents.

La sonde ATR est principalement constituée d'un cristal en diamant très réfringent. Le principe de la réflexion totale atténuée est représenté sur la figure 3-1 ci-dessous.

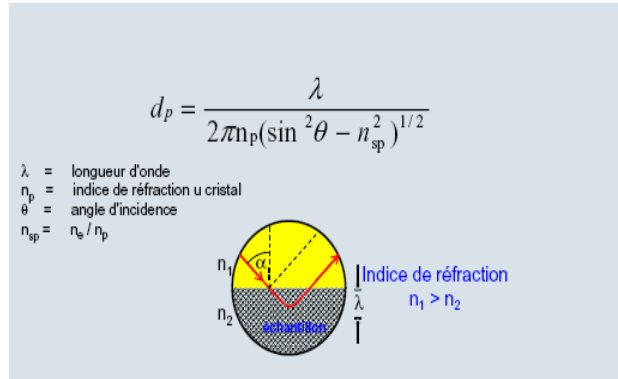


Figure 3- 5: Principe de la réflexion totale atténuée

Lorsque l'angle d'incidence θ_i est supérieur à l'angle critique, la majorité du rayonnement infrarouge est réfléchi, l'autre est absorbée par le milieu moins réfringent sur une profondeur d_p , et c'est cette partie que l'on nomme onde évanescente. Ainsi, le milieu d'indice n_2 absorbe une petite partie de la lumière et l'onde réfléchie est atténuée et contient le spectre d'absorption du milieu moins réfringent.

En pratique deux types de cellules sont utilisées pour effectuer des mesures en ATR, les cellules plates où on étale de petites quantités d'échantillon et les cellules cylindriques directement introduites dans le milieu à analyser et qui sont idéales pour le suivi en ligne.

La sensibilité augmente avec la profondeur de pénétration qui dépend à son tour de la longueur d'onde, des indices de réfraction du milieu à analyser et du cristal et de l'angle d'incidence du rayon monochromatique.

L'utilisation d'une sonde ATR nécessite l'emploi de deux autres dispositifs. Un conduit optique pour faire parvenir le rayonnement IR jusqu'au cristal et un dispositif alimentant le trajet optique par un gaz qui n'absorbe pas dans l'IR (azote ou air comprimé desséché et dépourvu de CO_2).

Le conduit optique est soit constitué d'un jeu de miroir soit d'une fibre optique. Le premier système présente l'avantage ne pas absorber de rayonnement mais nécessite des réglages extrêmement fins, alors que le second n'en a besoin mais a l'inconvénient d'absorber une partie du rayonnement, c'est pourquoi sa longueur ne doit pas dépasser les 2m.

- Le détecteur

Il s'agit d'un détecteur quantique qui utilise le signal pour perturber des électrons présents dans ses matériaux. Il présente l'avantage (par rapport au détecteur thermique) de présenter un temps de réponse très court et une sensibilité augmentée.

3.2 Etalonnage :

L'objectif de cette étape est de déterminer la relation mathématique reliant la concentration d'un soluté en solution à son spectre d'absorption IR, communément appelé « modèle d'étalonnage ». Connaissant la solubilité, nous pouvons ensuite aisément calculer la sursaturation.

3.2.1 Caractérisation du spectre IR du système d'étude : l'oxalate d'ammonium monohydrate

La première étape consiste à décoder l'information contenue dans un spectre IR de l'oxalate d'ammonium en solution aqueuse. En effet, il est important de savoir ce que l'on mesure et dans quelle mesure son spectre IR est exploitable.

Le spectre IR de l'oxalate d'ammonium monohydrate en solution aqueuse est présenté sur la figure 3-2.

Des mesures de pH à différentes concentrations et températures ainsi que la spéciation des espèces présentes dans des solutions d'oxalate d'ammonium, présentées ailleurs dans le manuscrit (Chapitre 4), nous ont permis de conclure que la solution est composée des ions ammonium, oxalate et du complexe soluble $[\text{NH}_4 (\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$.

Par ailleurs, la bande à 3307 cm^{-1} est caractéristique du mode de vibration des groupements hydroxyyles de la molécule d'eau et celle à 1637 cm^{-1} caractérise le mode d'élongation de ces mêmes groupements.

Afin d'assigner correctement les bandes caractéristiques de l'oxalate d'ammonium monohydrate, nous avons également enregistré des spectres d'autres produits contenant au moins une composante d'intérêt dissoute en solution, l'autre composante ayant des bandes caractéristiques qui n'interfèrent pas avec celles de l'oxalate d'ammonium. Nous avons donc utilisé pour caractériser l'ion ammonium, du sulfate d'ammonium et pour caractériser l'ion oxalate, de l'oxalate de fer dihydrate.

La confrontation de ces données à celles de la littérature [4], nous conduit à conclure que la bande à 1570 cm^{-1} caractérise l'élongation du groupement CO_2 de l'ion oxalate, celle à 1306 cm^{-1} , le mode de vibration de ce même groupement et enfin celle à 1451 cm^{-1} , le mode de vibration de l'ion ammonium.

Notons que la contribution de l'eau sur le spectre est importante et que le spectre IR, comme nous le verrons plus loin, dépend grandement du contenu de l'environnement en vapeur d'eau et CO_2 .

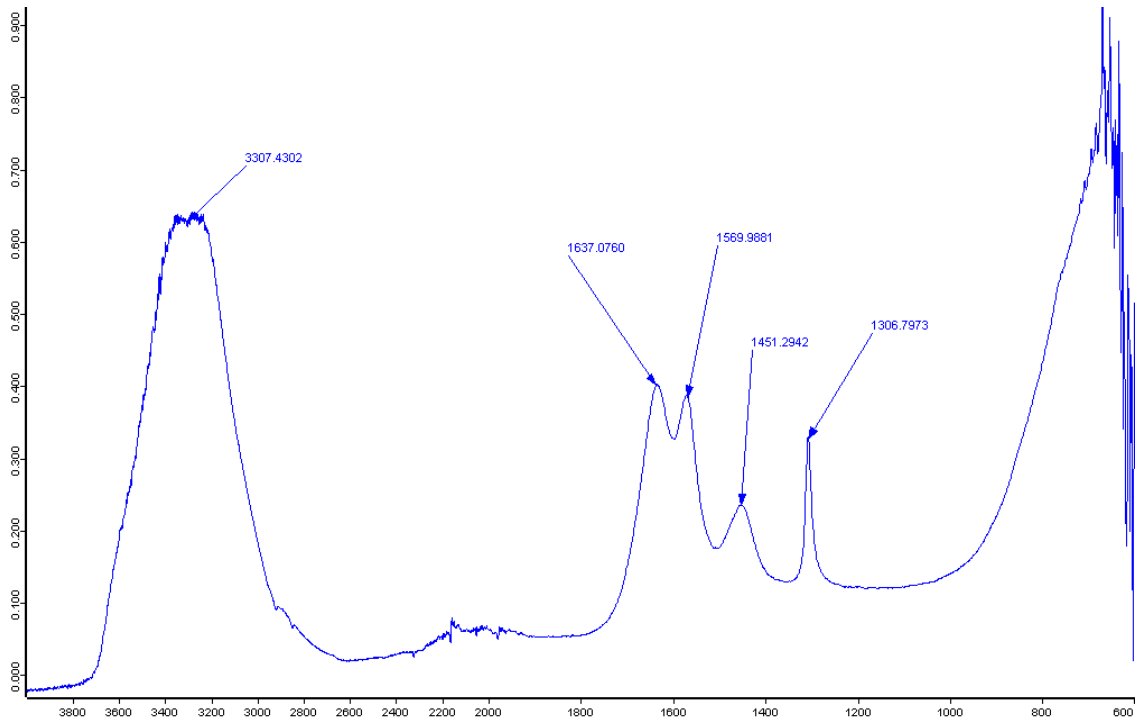


Figure 3- 6: Spectre IR d'une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium monohydrate à 0.09g/g de solution et Température de 50°C.

3.2.2 Généralités et pré-requis pour l'étalonnage

L'étalonnage consiste en l'enregistrement de spectres d'absorption de solutions de concentrations exactement connues dans différentes conditions. Les données sont ensuite traitées afin d'obtenir une loi reliant l'intensité d'absorption d'une (dans le cas de la loi de Beer Lambert) ou de plusieurs bandes (méthodes de type PLS) à la concentration du soluté. L'étalonnage implique un échantillonnage préalable, la construction du modèle mathématique d'étalonnage puis sa validation.

De la méthode d'échantillonnage dépend la précision et la fiabilité du modèle mathématique. En effet, il est important d'optimiser la stratégie d'échantillonnage afin que la qualité des données initiales soit satisfaisante en termes de nombres d'échantillons, de leur répartition dans le domaine de mesure, de la précision attendue des mesures et du niveau de bruit dans les spectres.

Il est possible d'explorer le domaine d'étude de différentes façons. On peut procéder par un découpage régulier des domaines d'étude (température, concentration) en partant des extrémités, d'opter pour des méthodes statistiques de type plan d'expérience ou par simple découpage géométrique du diagramme (C,T) [2]. Nous pouvons également faire appel à un calcul mathématique permettant d'engendrer des couples (T, C) aléatoires dans un domaine fixé. Enfin, nous pouvons choisir nous même la méthode d'échantillonnage en fonction de la précision requise pour la mesure et de la facilité de mise en œuvre de la méthode.

Les premiers modèles d'étalonnage utilisés en cristallisation se fondaient sur la mesure d'un rapport de transmittance pour une ou deux longueurs d'onde caractéristiques du soluté et du solvant [5], [6]. La concentration est ensuite exprimée en fonction du rapport de transmittance et de la température.

D'autres auteurs considèrent la hauteur ou la surface du pic d'absorption à une longueur d'onde donnée et à une température donnée pour exprimer la concentration [1].

Aussi nombreux soient ils, ces modèles présentent un inconvénient majeur qui résulte d'une exploitation restreinte du spectre d'absorption, ce qui les rend peu efficaces pour la prédiction de l'évolution des concentrations d'un système à plusieurs constituants ou subissant en plus de la température d'autres effets liés à l'environnement du cristalliseur.

C'est pourquoi, ces modèles mathématiques sont de plus en plus supplantés par des modèles plus complexes basés des méthodes statistiques qui utilisent la quasi sinon la totalité du spectre. Citons à titre d'exemple les méthodes PCR (Principal Component Regression) et PLS (Partial Least Square). Ils permettent en outre de déterminer l'évolution de la concentration de plusieurs constituants simultanément.

Pour obtenir plus de détails, le lecteur pourra se référer à des ouvrages spécialisés [7].

Ces méthodes, bien qu'elles représentent une sorte de « boîte noire » déconnectée de la réalité des phénomènes physico-chimiques qui se produisent lors d'une cristallisation, demeurent des outils puissants en termes de qualité de prédiction. Cependant, elles nécessitent lors de la mise au point de l'étalonnage un nombre d'échantillons assez important aussi bien pour l'établissement du modèle que pour sa validation, de même qu'elles impliquent un balayage précis de tous les paramètres pouvant influencer le procédé de cristallisation.

En effet, un spectre d'absorption IR d'un système en solution peut être influencé par différents paramètres qui relèvent à la fois des conditions expérimentales (température, concentration, pH) et environnementales (température, taux d'humidité et CO₂ atmosphérique). Par conséquent, un bon étalonnage est un étalonnage qui tient compte de la variabilité liée aux conditions expérimentales et les perturbations externes pouvant se produire lors de la mesure et qui ne peuvent être évitées lors d'une préparation aussi minutieuse soit elle d'un lot d'échantillons pour la calibration.

C'est ici que les méthodes chimiométriques montrent toute leur pertinence. Une déformation ou un recouvrement de bandes spectrales causés par la contamination de l'échantillon ou par des fluctuations de température peuvent être identifiés et pris en compte par la factorisation des spectres car tous les paramètres du système (échantillon) sont stockés comme des blocs d'information indépendants : les facteurs. Toutes les perturbations qui se rajoutent aux spectres peuvent de ce fait être facilement éliminées.

C'est pourquoi, il est nécessaire lors de l'acquisition de simuler ces perturbations et de les stocker en tant que facteurs indépendants. De cette façon, il devient aisé de les supprimer. En effet, lorsque l'on compare les spectres de référence aux spectres perturbés, l'algorithme « apprend » et devient capable de détecter la perturbation et de reconnaître si elle provient ou non de l'analyte lui-même.

L'influence de la température, du dioxyde de carbone et de la vapeur atmosphérique sur le spectre de l'eau dans le moyen IR sont illustrés ci-dessous. Il est à noter qu'un effet similaire est observé en proche IR.

Le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau atmosphérique adsorbent dans le proche et moyen IR. Lorsqu'ils sont présents, leurs signaux apparaîtront sur le spectre et perturberont le signal final d'autant plus s'ils apparaissent dans des zones spectrales d'intérêt.

A titre d'exemple, la figure 3-3 ci-dessous illustre l'effet combiné du bruit ambiant et de l'humidité ainsi que celui du dioxyde de carbone atmosphérique sur le spectre IR de l'oxalate d'ammonium monohydrate en solution aqueuse.

L'effet de la température concerne essentiellement les solutions aqueuses. Du fait des liaisons hydrogènes de l'eau, le spectre de l'eau est très sensible à la température. Plus la température augmente, plus les liaisons se brisent, les molécules d'eau se déplacent plus rapidement ce qui a pour conséquence un déplacement du spectre d'adsorption vers des longueurs d'onde plus élevées. De la même façon, comme la densité de l'eau diminue quand la température augmente, le spectre d'absorption perd en intensité. Cet effet est illustré sur la figure 3-4.

Pour toutes ces raisons, le choix du spectre de référence est important en fonction de la nature des échantillons à analyser et des conditions opératoires.

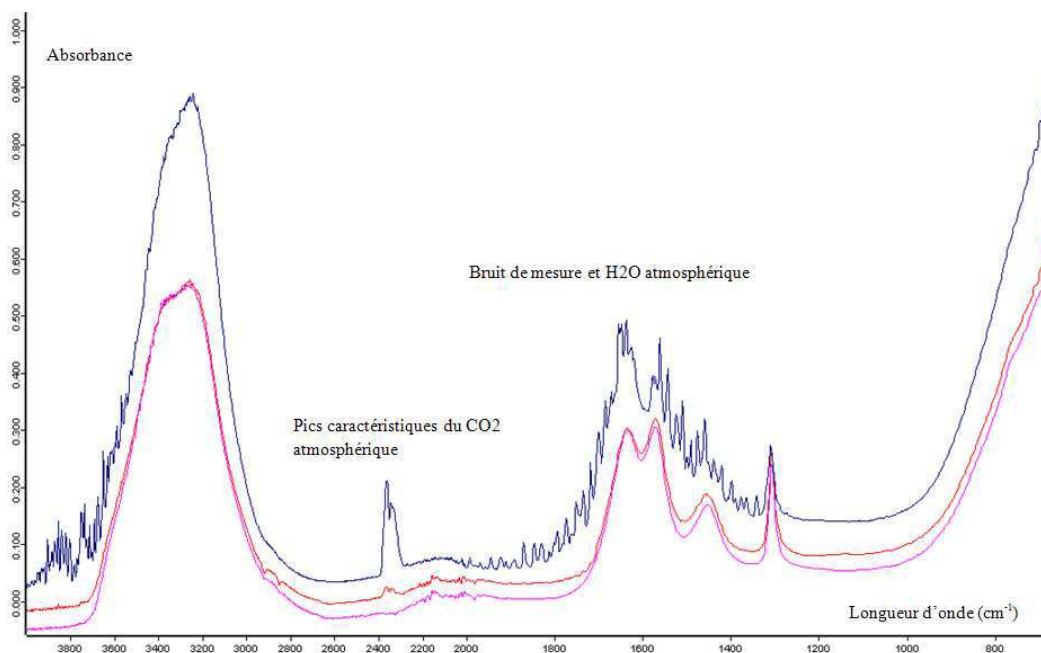
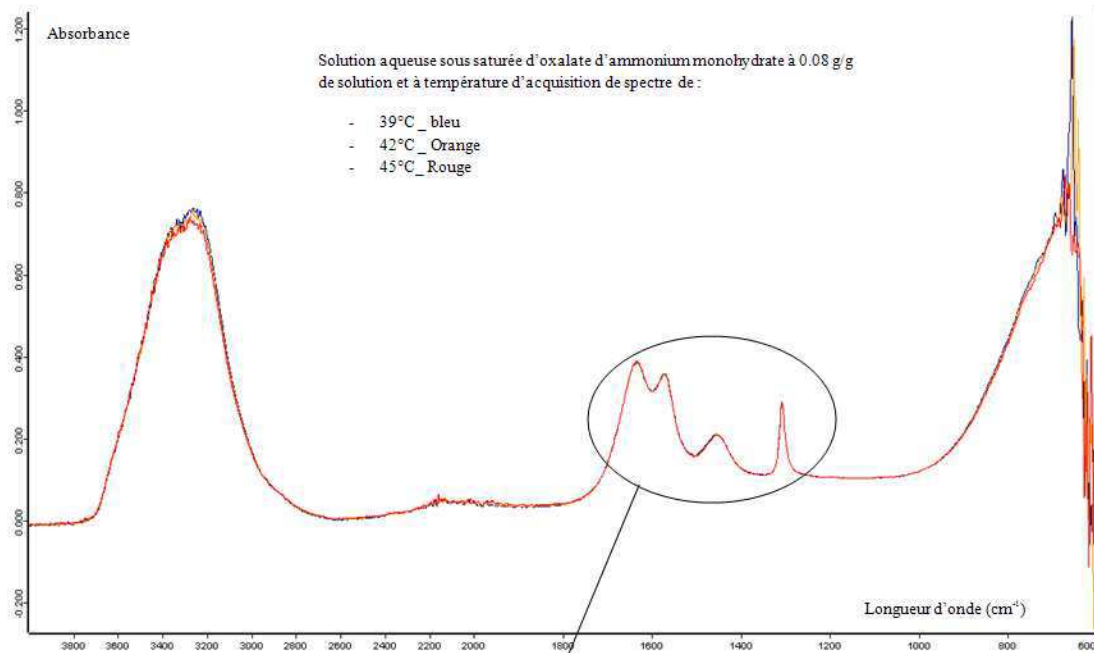


Figure 3- 7: Illustration de l'effet combiné du CO₂ et H₂O atmosphérique sur le spectre IR d'une solution d'oxalate d'ammonium monohydrate à 0.08 g/g solution et T=40°C.



Agrandissement sur quelques zones

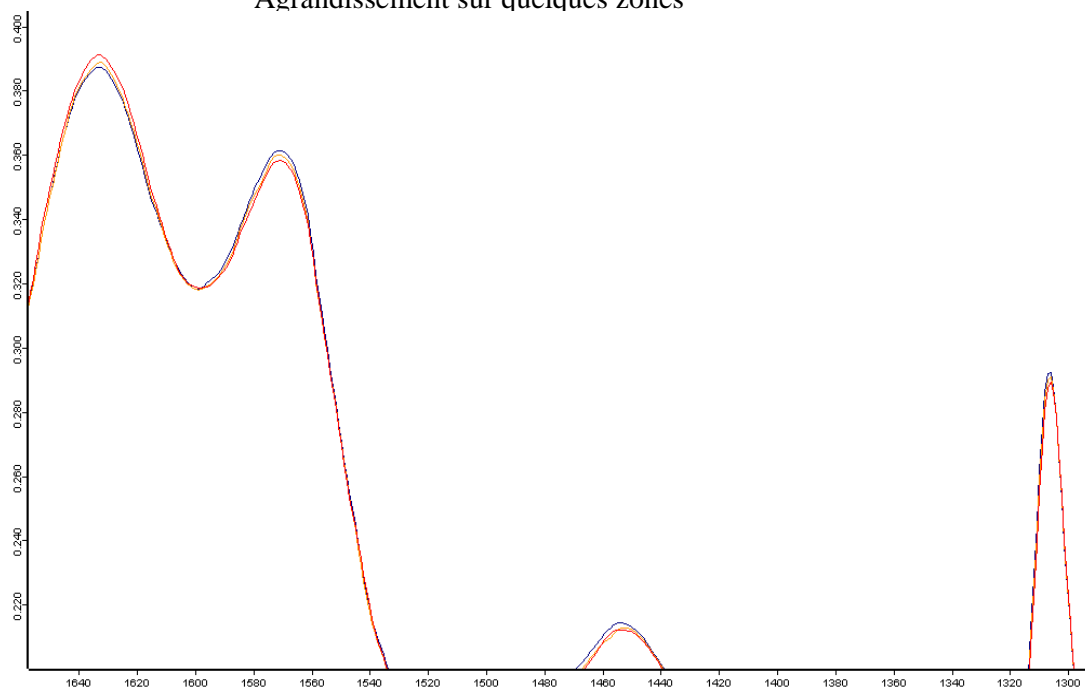


Figure 3- 8: (a) - Illustration de l'effet de la température sur le spectre IR d'une solution sous saturée d'oxalate d'ammonium monohydrate à 0.08 g/g solution et différentes températures T=39°C_ spectre bleu, T=42°C_ spectre orange, T=45°C_ spectre rouge. (b)- Agrandissement sur les zones spectrales caractéristiques de l'oxalate d'ammonium monohydrate.

3.2.3 Protocole d'étalonnage (d'échantillonnage)

C'est sans conteste l'étape la plus fastidieuse du protocole de mesure car de sa qualité dépend la précision du modèle.

Pour minimiser le temps d'étalonnage, une optimisation des choix de points d'étalonnage semble une option intéressante. Lewiner (2000), préconise un étalonnage en neuf points en suivant un découpage géométrique du diagramme de concentration en fonction de la température. Il est également possible d'établir un plan d'expérience afin de minimiser le temps d'étalonnage. Cependant, compte tenu de l'application recherchée, à savoir, le suivi en continu de la cristallisation en présence et en absence d'impuretés, et compte tenu de la méthode d'étalonnage choisie, la chimométrie, nous avons opté pour un protocole qui permettrait de prendre en considération l'effet des conditions opératoires sur la mesure de la concentration.

Nous avons procédé de façon à prendre en compte l'évolution du milieu étudié en fonction de la concentration, de la température et toute dérive de mesure provenant de l'appareillage et du milieu environnant (vapeur d'eau, CO₂ atmosphériques, présence de bulles d'air dans le milieu) car ces paramètres influencent significativement l'aspect du spectre IR.

Le choix des points d'étalonnage s'est fait de façon à cerner notre domaine d'étude : des solutions d'oxalate d'ammonium à 0.1kg/kg de solution sur un domaine de température allant de 20 à 50°C.

Nous avons élargi notre champ d'étalonnage pour inclure la zone d'étude : une gamme de concentrations allant de 0 à 0.16 kg/kg de solution par incréments de 0.01kg/kg de solution et des températures variant de 10°C à 65°C.

Après chargement du réacteur en solvant : 1,8 kg d'eau déminéralisée, filtrée et préalablement portée à ébullition afin de la dégazer, nous procédons à l'enregistrement du spectre de référence.

Notre choix s'est porté sur l'atmosphère ambiante dans le réacteur à vide et à température ambiante, car le choix du solvant (eau) comme référence s'est avéré compliqué pour deux raisons. D'une part son pourcentage massique par rapport au produit d'intérêt est très élevé et d'autre part le spectre d'absorption IR de l'eau est sujet à des dérives avec les variations de température, comme nous l'avons précisé plus haut.

Après l'acquisition du spectre de référence, nous introduisons une masse connue d'oxalate d'ammonium monohydrate que l'on dissout en portant la suspension à une température supérieure à la température de solubilité du soluté mais inférieure à la température de dégradation du produit.

Pour chaque couple (T, C), la solution limpide où le composé introduit initialement est sous forme dissoute, reste à température fixe pendant deux heures pour de faibles concentrations et trois heures pour des concentrations plus élevées afin de s'assurer de l'établissement de l'équilibre thermodynamique.

Pour chaque couple, nous enregistrons un spectre toutes les 30s sur une période d'une heure. Les spectres concernent des concentrations établies dans différentes zones :

La zone sous-saturée où la solution est placée à une température supérieure de 2°C à 6°C par rapport à la température de solubilité et refroidie lentement à raison de 2°C/h.

La zone saturée déterminée à partir des données disponibles sur la solubilité de l'oxalate d'ammonium monohydrate [8].

La zone sursaturée où la solution est d'abord placée en zone saturée puis refroidie rapidement à raison de 35°C / h jusqu'à à une température inférieure de 2°C à 3°C par rapport à la température de solubilité. La solution est ensuite maintenue à cette température. Une attention particulière est portée à la nécessité de ne pas franchir la zone métastable pour la nucléation afin de maintenir la concentration à sa valeur connue.

La méthodologie adoptée pour l'étalonnage a pour objectif d'avoir une meilleure représentativité de l'évolution des concentrations au cours d'une opération de cristallisation.

3.3 Création du modèle d'étalonnage

Les premiers essais d'étalonnage par la méthode monovariante (loi de Beer-Lambert) se sont avérés infructueux pour les raisons évoqués précédemment (température). Nous nous sommes donc tournés vers les méthodes chimiométriques.

Une fois enregistrés, les spectres étalons sont d'abord analysés puis traités à l'aide d'un logiciel adapté, Opus 6.5 de Bruker instrumentation, via le module de chimiométrie Quant 2. A chaque spectre est associée une concentration.

Plusieurs choix sont alors nécessaires. Celui de la méthode mathématique, des zones spectrales prises en compte et des prétraitements des spectres.

Nous avons opté pour la méthode PLS « Partial Least Square » ou MCP (Moindres Carrés Partiels), car c'est la plus satisfaisante du point de vue de la précision.

Dans un premier temps, nous avons soumis le spectre dans sa totalité et sans prétraitement préalable. Après l'obtention des résultats, un module d'optimisation permet de préconiser le meilleur choix pour les bandes spectrales et les prétraitements.

Une fois ces paramètres fixés, le logiciel compile les données et crée un modèle d'étalonnage. L'analyse de la précision et de la robustesse du modèle se fait par l'étape de validation sur le même jeu de données dans un premier temps pour optimiser si cela est nécessaire puis par un jeu de données indépendant du jeu d'étalonnage.

3.4 Validation du modèle

Le modèle d'étalonnage une fois établi, il reste à le valider afin de s'assurer de sa capacité de prédiction en établissant une véritable corrélation entre la variation de la concentration des composés analysés et la variation du spectre IR en incluant l'effet de la température.

La validation regroupe deux étapes : l'optimisation et la validation proprement dite.

L'optimisation consiste à comparer les différents modèles obtenus avec le même jeu d'étalonnage. Elle sert notamment à choisir le nombre optimum de composantes principales et les traitements antérieurs que l'on peut appliquer aux spectres enregistrés pour améliorer la précision et la robustesse du modèle.

La validation peut être dépendante ou indépendante de l'étalonnage. Dans le premier cas on parle de «set de validation ou validation externe», dans le second, de « validation croisée ou interne».

La validation externe : dans ce cas on utilise deux ensembles d'échantillons, collectés séparément, le premier sert à l'élaboration du modèle d'étalonnage et le second à la validation du modèle. Les deux ensembles doivent contenir approximativement le même nombre d'échantillons et recouvrir le même intervalle de concentrations.

La validation croisée : on y a recours lorsque le nombre d'échantillons collectés est limité (moins de 50). Dans ce cas, une partie des échantillons sert à l'étalonnage et l'autre partie à la validation. Le choix peut se faire de façon aléatoire ou orientée.

Comme nous disposons d'un grand nombre d'échantillons, nous avons procédé de la façon suivante. Nous avons tout d'abord effectué une validation croisée et les indicateurs statistiques permettant de tester la robustesse et la précision du modèle calculé. Dans un second temps, nous avons divisé notre ensemble d'échantillons en deux sous groupes pour effectuer une validation externe en deux étapes, où les échantillons étalons et tests ont été intervertis d'une fois à l'autre. Les indicateurs de robustesse et de précision ont également été calculés et comparés avec les précédents.

Dans les deux cas, les indicateurs statistiques représentatifs de l'erreur produite par le modèle sont : le PRESS ou somme des carrés des erreurs de prédiction et le RMSEP ou la racine des moindres carrés des erreurs de prédiction.

Le choix du nombre de composante principale du modèle s'appuie sur la valeur du PRESS. Il faut trouver un compromis entre le nombre de composante et la valeur du PRESS car plus le nombre de composante est élevé plus le PRESS est faible et donc la prédiction précise mais la robustesse faible.

Si ces indicateurs sont proches, le modèle est robuste, si ce n'est pas le cas, cela peut indiquer que le nombre d'échantillons n'est pas suffisant et qu'ils ne sont pas suffisamment représentatifs.

L'estimation de la précision et de la robustesse peut se faire par la suite en évaluant le modèle sur un jeu de spectres indépendants de l'étalonnage et en calculant la valeur du RMSEP. Plus il est faible, plus le modèle est précis et fiable. La précision peut atteindre 0.2% sur une mesure de concentration en fraction massique (Kg/Kg) [9].

Compte tenu du nombre d'échantillons dont nous disposons, les deux méthodes se sont avérées équivalentes en termes de précision et de robustesse.

3.5 Optimisation du modèle et résultats de validation du modèle choisi

3.5.1 Optimisation du modèle

Suite aux essais réalisés, nous avons restreint la zone spectrale aux bandes d'intérêt permettant de remonter à la composition de la phase liquide, tout en conservant une partie caractéristique du solvant, à savoir, la zone allant de 1800 à 1200 cm^{-1} .

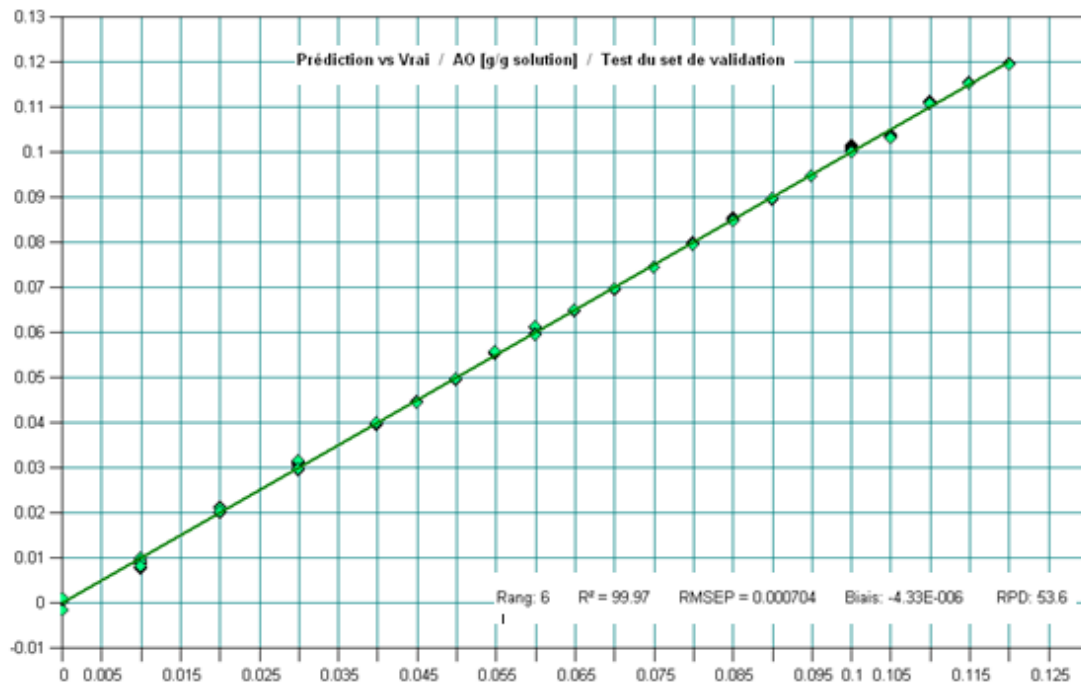
Nous avons ensuite procédé à un prétraitement des spectres par une correction 'CO₂, H₂O atmosphérique', ce qui requiert l'enregistrement d'un spectre de background au début et à la

fin de la mesure, suivi d'une normalisation vectorielle des spectres sur la zone spectrale propre au solvant (eau).

Le principe de la normalisation vectorielle est le suivant. Un spectre contient deux types d'informations : la hauteur d'une bande et sa structure. La normalisation vectorielle consiste à centrer le spectre ou une partie du spectre, puis à diviser les absorbance du spectre par la racine carrée de la somme des carrés des absorbances. Ainsi, la norme du vecteur résultant du spectre est toujours égale à 1. De cette façon, après normalisation l'information sur la hauteur est perdue, seule l'information structurale persiste. Ce type de traitement est généralement utilisé pour s'affranchir de modification de longueur de chemin optique ou des effets de température qui modifient les hauteurs des pics pour une même concentration.

3.5.2 Validation de la mesure sur des solutions limpides

Pour valider le modèle d'étalonnage, il est possible d'enregistrer des spectres dans de nouvelles solutions de concentration connue. Le modèle d'étalonnage retenu est le résultat d'un compromis entre le nombre de rangs et la précision voulue. Ce modèle ainsi que les constantes statistiques qui en résultent sont présentées sur la Figure 3-5.



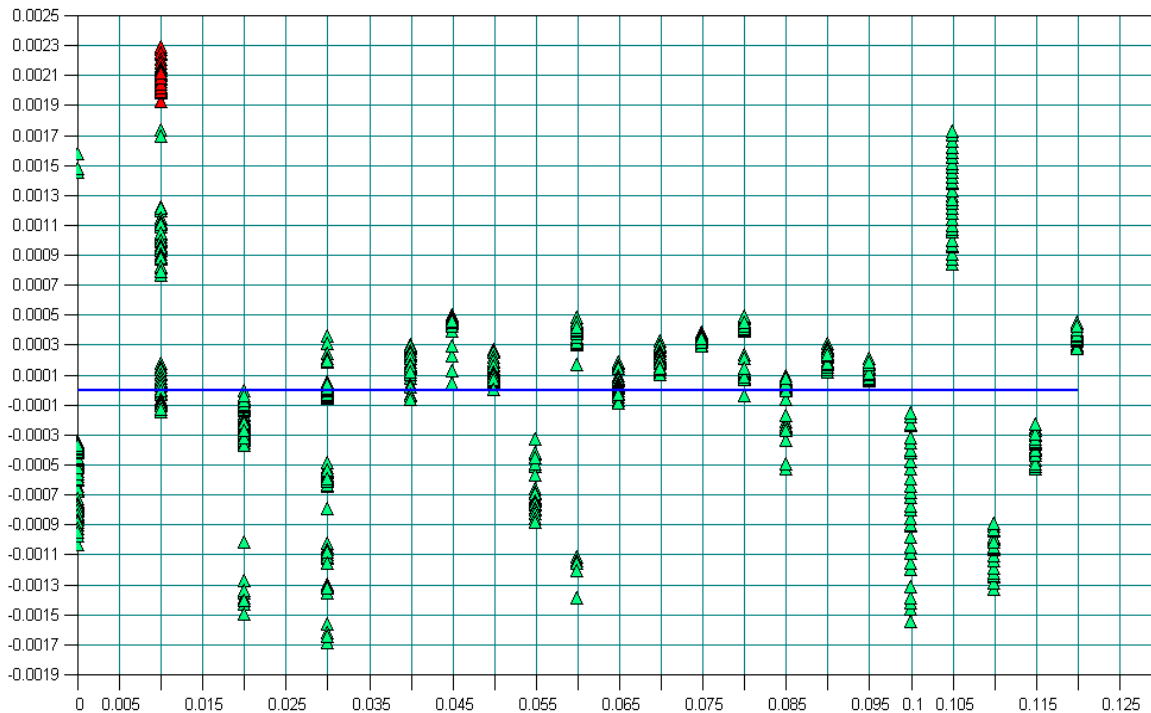


Figure 3- 9: (a)- modèle d'étalonnage retenu pour l'étude de l'évolution des concentrations de l'oxalate d'ammonium monohydrate dans différentes conditions opératoires. (b)- distribution des résidus en fonction des concentrations

Bien que certains résidus soient importants (erreurs relatives maximales de 29% pour la concentration 0.01 g/g de solution et 5.6% pour 0.04 g/g de solution), nous n'avons pas jugé nécessaire d'éliminer les spectres correspondants car les opérations de cristallisation se font de 50°C à 20°C, ce qui fait qu'à l'équilibre de solubilité à 20°C, la concentration est de l'ordre de 0.05 à 0.045 g/g de solution d'après les données de la littérature [8] . Pour les autres concentrations, l'erreur relative maximale est de 1.5%, ce qui est très satisfaisant.

Dans un second temps, un autre jeu d'échantillons a été soumis au modèle d'étalonnage précédemment présenté (une trentaine de spectres pour chaque point de concentration et trois températures pour la même concentration). Les résultats sont présentés ci-dessous sur la Figure 3-6.

La figure 3-7 illustre un cas de figure où l'erreur relative de prédiction est assez faible puisqu'elle est de 0.28 %.

L'erreur relative moyenne de prédiction sur l'ensemble des mesures effectuées sur les solutions claires, toutes concentrations confondues, est de 0.36 % avec un coefficient de variation moyen de 2.92 %.

Ceci vient appuyer les résultats précédents et fait du modèle d'étalonnage un modèle fiable et robuste pour la prédiction des concentrations et donc pour le suivi des sursaturations quelles que soient les conditions expérimentales prises en compte lors de l'étalonnage.

Cette méthode classique donne une première indication sur la précision de la mesure, néanmoins, en pratique, les mesures sont réalisées en présence de solide. Nous avons donc vérifié la qualité du suivi de la concentration dans des suspensions lors de la mesure en continu de la solubilité du produit par voies sous, sur et pseudo-saturée.

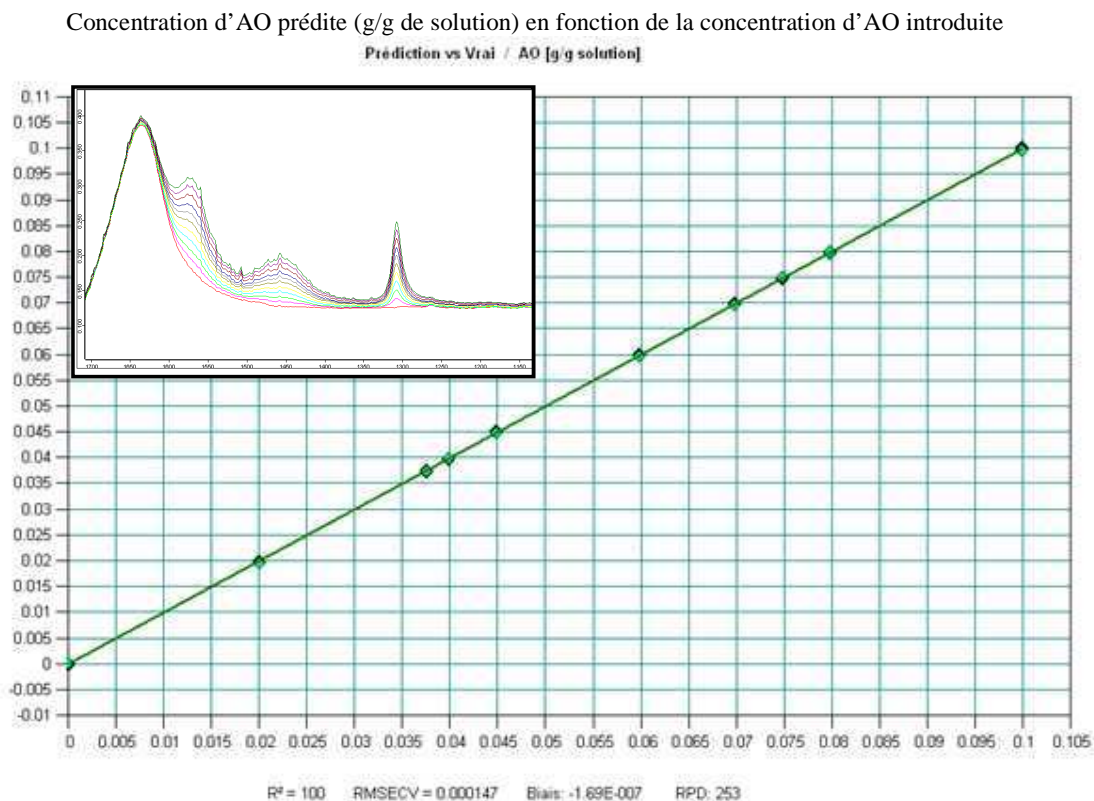


Figure 3- 10: Validation du modèle d'étalonnage obtenu sur des solutions claires par un jeu de données indépendant du jeu d'étalonnage et quelques spectres IR correspondants.

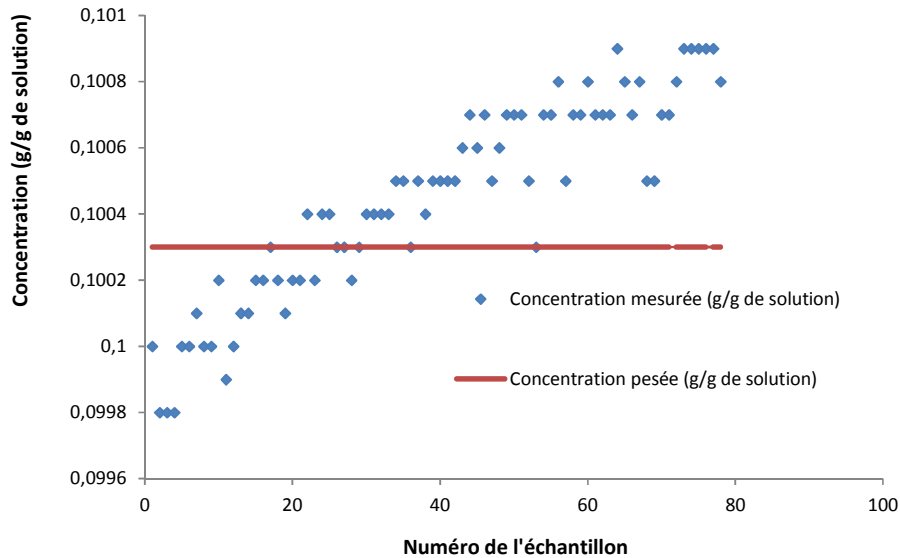


Figure 3-11: Exemples d'erreurs de prédiction commises lors de la mesure de concentration. Solutions initialement sous-saturées d'AO à 0.1003 g/g puis devenant sursaturées par refroidissement linéaire à -30°C/h (Intervalle de température $[41^{\circ}\text{C}-51^{\circ}\text{C}]$).

3.5.3 Validation de la mesure en présence de solide lors de la mesure de la solubilité en continu

Lors de cette étape, nous avons mis au point deux protocoles pour la mesure de la solubilité. Le premier est basé sur des opérations de cristallisation successives et de dissolutions successives, le second est effectué par suivi d'une opération de cristallisation par refroidissement à faible vitesse de refroidissement (-2°C/h).

De cette manière, l'acquisition des spectres a lieu dans une suspension. Nous nous sommes servis de ces spectres pour valider le modèle d'étalonnage en présence de solide. Le protocole de mesure de la solubilité sera abordé dans le chapitre résultats expérimentaux.

La validation dans ce cas précis se fait par comparaison de la mesure avec les données de la littérature. Les résultats sont présentés dans la figure 3-8 ci-dessous.

Notons que la mesure de solubilité par spectroscopie infrarouge donne les mêmes résultats quelle que soit la méthode employée, ce qui indique la robustesse du modèle. D'autre part, l'adéquation parfaite de la mesure de solubilité avec les données de la littérature [8], [10-13] nous conforte quant à la fiabilité du modèle d'étalonnage.

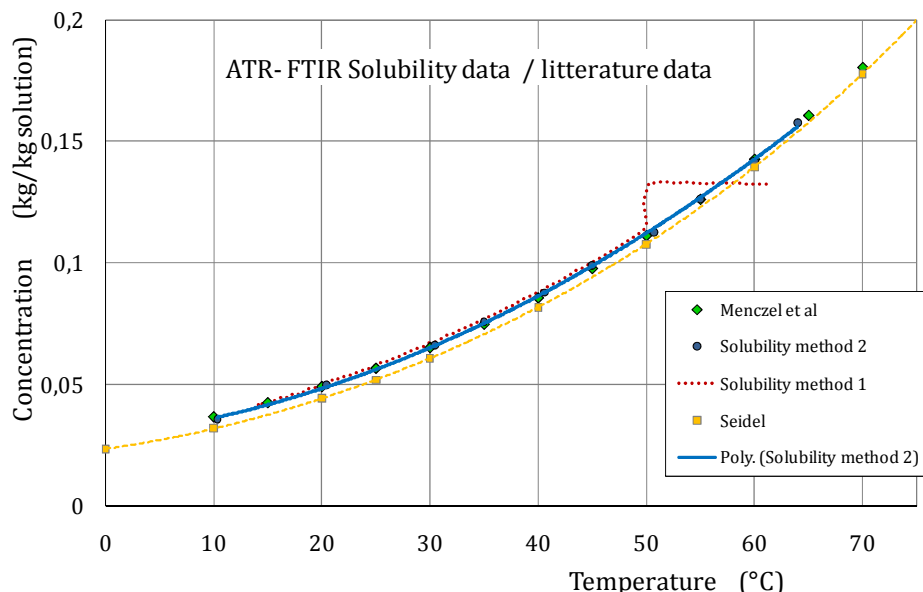


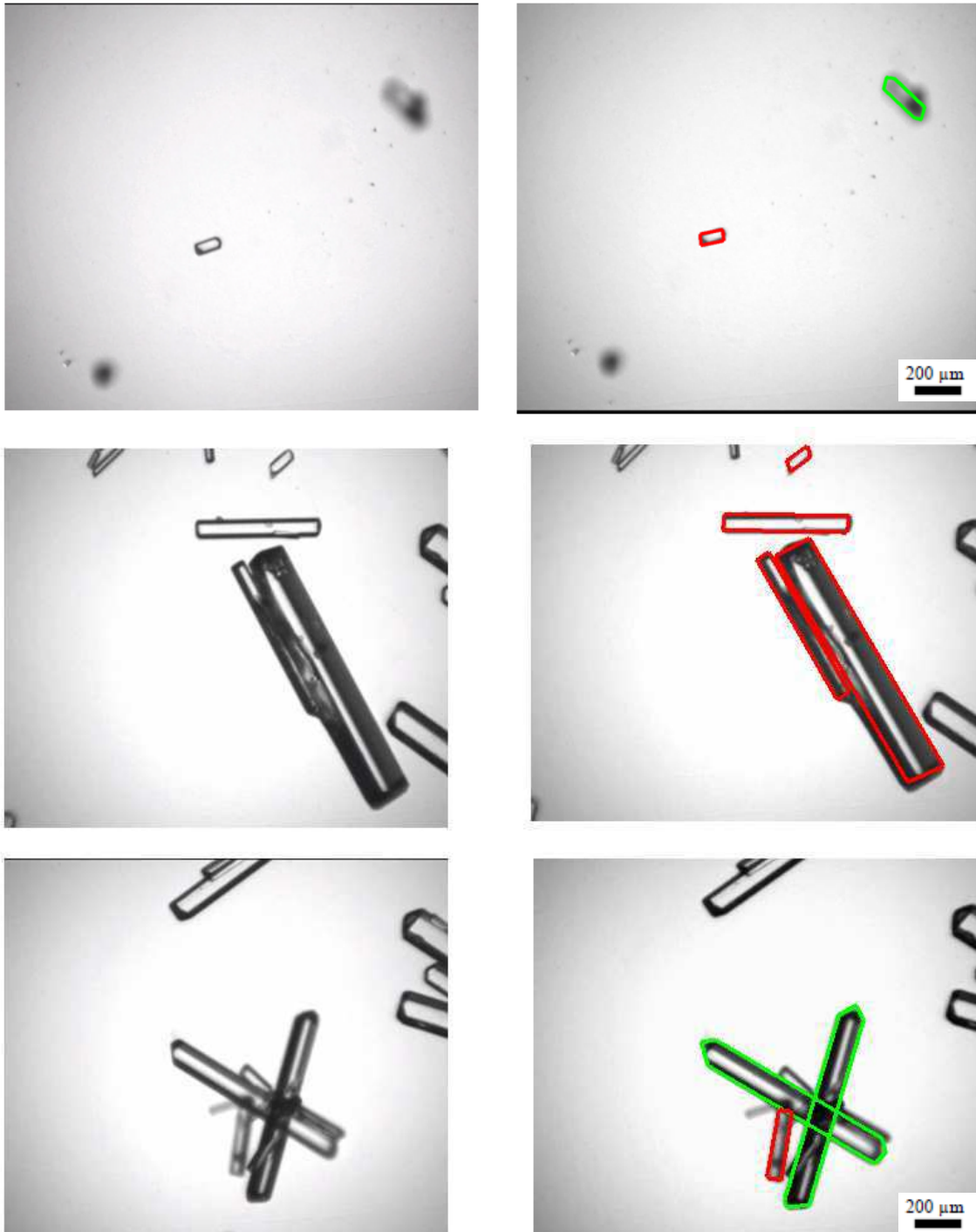
Figure 3- 12: Validation de l'étalonnage dans des suspensions par mesure continue (Solubility method 1) et discontinue (Solubility method 2) de la solubilité et comparaison avec la littérature.[8], [13]

3.6 Pérennité des étalonnages

L'étalonnage a été utilisé sur une période de plus de 8 mois en vue de suivre les cristallisations de l'oxalate d'ammonium monohydrate pur et en présence d'impuretés. Il est important de vérifier que les valeurs quantitatives données par les étalonnages ne sont pas affectées par une évolution de l'appareillage (puissance du laser, performance du détecteur...). Afin de s'assurer de la fiabilité des étalonnages dans le temps, des mesures de concentrations connues de solutions claires (concentration initiale connue par pesée) et de suspensions (concentration finale connue par l'équilibre de solubilité à 20°C établi sur une durée de plus 3 heures) ont été effectuées pour chaque essai de cristallisation. La précision de la mesure n'a présenté aucune altération due à « l'ancienneté » du modèle d'étalonnage.

3.7 Analyse d'image : Validation de la mesure granulométrique

La sonde d'acquisition d'images in-situ peut fournir des informations quantitatives sur la distribution en taille des particules. Par ailleurs, d'un point de vue qualitatif, elle permet de mettre en évidence les mécanismes de cristallisation. La Figure 3-9 montre l'évolution des images obtenues au cours d'une cristallisation par refroidissement non ensemencée de l'oxalate d'ammonium monohydrate. On peut y observer par exemple les cristaux issus de la nucléation primaire homogène, puis l'apparition de fines particules caractéristiques d'un mécanisme de nucléation secondaire (non représentées ici).



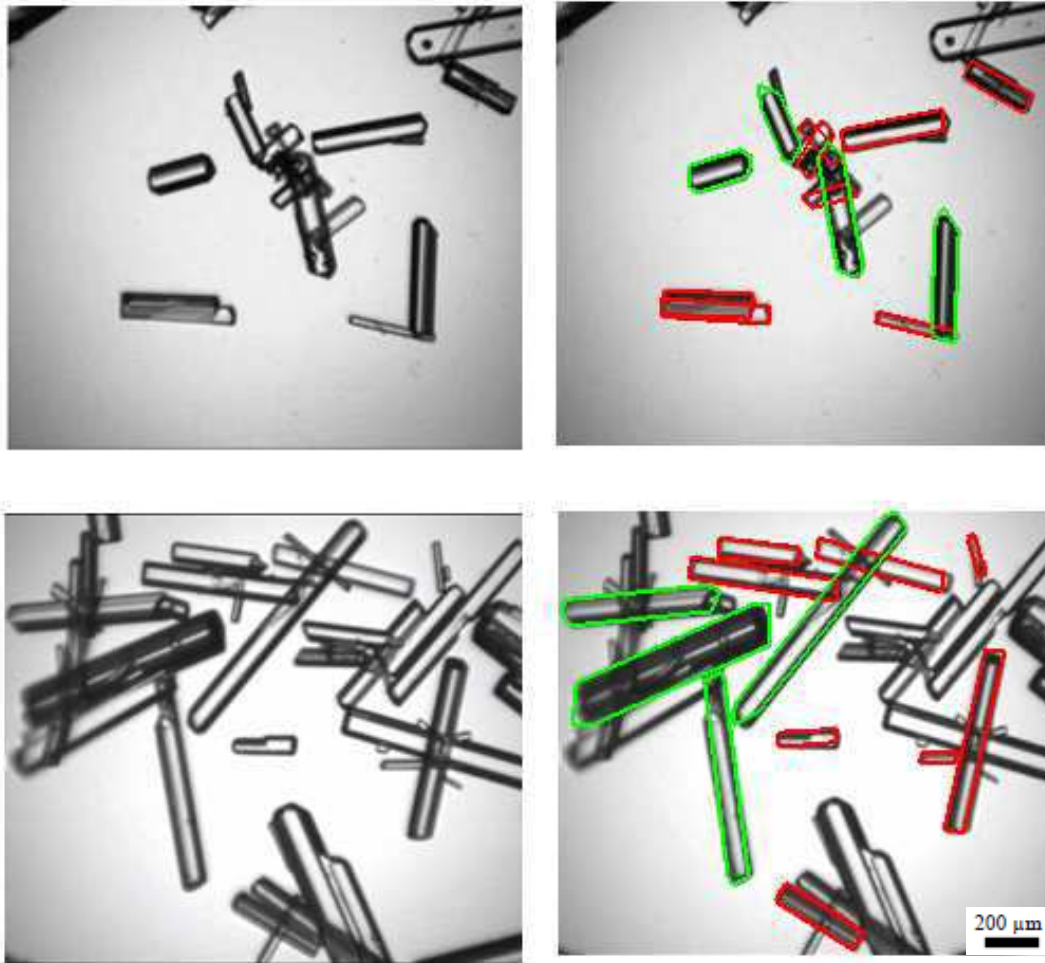


Figure 3- 13: Images acquises in-situ au cours d'une cristallisation par refroidissement à $30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ de l'ammonium oxalate monohydrate : (a) 3 secondes après le début de la cristallisation, (b) 12 minutes après le début de cristallisation, (c) Fin de la cristallisation ($1 \text{ pixel}^2 = 4\mu\text{m}^2$)

A ce stade, il est nécessaire d'apporter quelques précisions sur la notion de taille caractéristique mesurée. En effet, tel que nous pouvons le voir sur la figure 3-9, les cristaux d'AO ont une géométrie complexe (non cubique et non sphérique), définie par plus d'un paramètre de longueur.

Nous savons par ailleurs que la mesure des objets d'une suspension, nécessite une réflexion sans laquelle les résultats obtenus sont parfois source d'erreurs conséquentes, n'en voulant pour preuve que le calcul de la surface d'une particule cubique à partir d'un diamètre de sphère équivalente en volume entraîne une erreur de 16 %.

Par conséquent, la taille (ou de distribution de tailles) d'un objet n'a de pertinence que si elle a été obtenue en tenant compte des caractéristiques de l'objet lui-même mais aussi de son environnement et du principe de fonctionnement de l'appareil utilisé. Ainsi la visualisation des particules en ligne permet d'éviter le biais introduit par l'échantillonnage et mène à une meilleure connaissance du produit.

Dans la mesure où la granulométrie intervient dans l'identification des paramètres cinétiques de nucléation et de croissance, il est important de savoir dans quelle mesure la granulométrie obtenue est précise. Dans le cas de l'analyse d'image, cette vérification s'avère difficile puisque les autres méthodes granulométriques dont nous disposons ne sont pas adaptées à notre système d'étude. Que ce soit la diffraction laser, la mesure FBRM ou le tamisage, la forme non sphérique des cristaux d'oxalate d'ammonium rend leur utilisation inadéquate. Des essais ont été réalisés sur le compteur Coulter, lequel, malgré certaines restrictions, indique un ordre de grandeur et permet de vérifier la concordance des mesures dans une fourchette respectable.

La taille caractéristique retenue pour l'analyse d'image est la dimension de plus grande taille : la longueur des rectangles projetés. Cependant, l'analyse d'image permet également de mesurer la largeur des cristaux. Nous avons par ailleurs supposé que la largeur et l'épaisseur des cristaux étaient identiques. De cette façon, il a été possible de définir un facteur de forme (Shape ratio) défini par le rapport longueur/largeur.

Afin de valider les résultats obtenus par analyse d'image, nous avons dans un premier temps analysé par compteur Coulter des échantillons prélevés en fin de procédé de cristallisation.

La mesure par compteur Coulter est basée sur la variation de résistance provoquée par les particules placées dans un champ électrique. Les particules sont, au préalable, mises en suspension dans un liquide électrolyte. La résistance est mesurée entre deux électrodes placées de part et d'autre d'un orifice calibré à travers lequel les particules sont aspirées. La plage de mesure s'étale de 3 à 60 % du diamètre de l'orifice. En pratique, elle varie de 45 μm à 1200 μm en fonction des tubes utilisés.

De ce fait, il n'est pas possible dans le cas d'une granulométrie étalée d'accéder à la taille des petites et des grandes particules.

De plus, il est nécessaire d'avoir des informations préalables sur le facteur de forme des particules, car le Coulter renvoie comme résultat le diamètre de la sphère équivalente en volume à la particule étudiée.

Même si la technique reste simple et rapide, nous nous sommes rapidement heurtés à l'inconvénient principal de la technique, à savoir, l'échantillonnage hors ligne, la mise en suspension des particules dans un liquide, avec les risques de solubilisation, l'obtention et le maintien de l'homogénéité de cette suspension devant l'orifice et l'obturation de ce dernier du fait de la taille et de la forme en bâtonnets des particules.

Ci-dessous une comparaison entre la granulométrie obtenue par analyse d'image et celle obtenue par compteur Coulter sur des cristaux d'oxalate d'ammonium monohydrate issus de la cristallisation par refroidissement (de 50°C à 20°C) d'une solution à 0.1 g/g à raison de -30°C/h.

Suite au visionnage des images acquises lors de la cristallisation et lors de la visualisation des échantillons de cristaux prélevés, notre choix s'est porté sur le tube de plus gros diamètre, muni d'un orifice de 2 mm de diamètre, offrant une fenêtre d'analyse exploitable de [60 μm - 1200 μm].

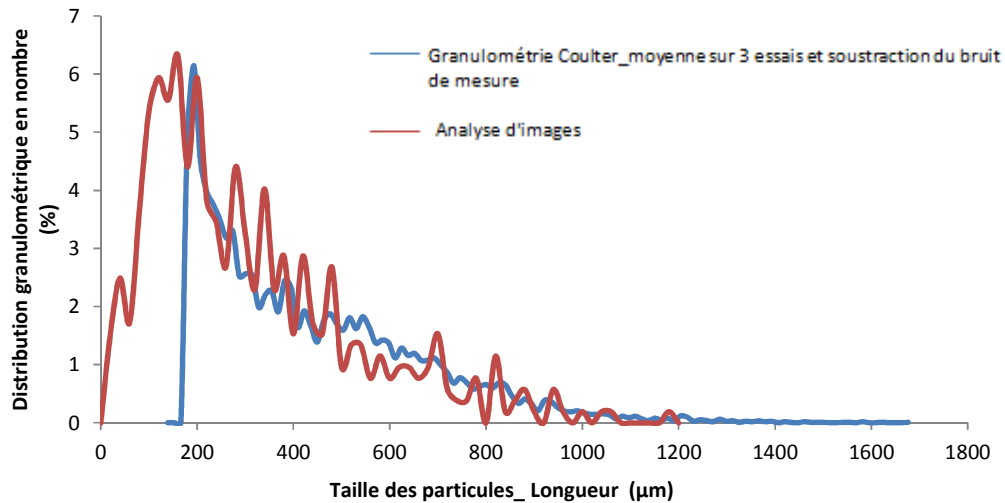


Figure 3- 14: Comparaison Analyseur de taille Coulter et analyse d'image pour caractériser la distribution granulométrique de cristaux issus d'une opération de cristallisation par refroidissement à -30°C/h d'oxalate d'ammonium monohydrate

D'après la figure 3-10, nous pouvons constater que sur la plage $[200\mu\text{m}, 1200\mu\text{m}]$ les distributions granulométriques fournies par les deux méthodes sont en bonne corrélation. Cependant, en dessous de $200\mu\text{m}$, nous nous retrouvons confrontés à la limite de la méthode Coulter et au-delà de $1000\mu\text{m}$ à celle de l'analyse d'image.

Il est aussi évident que pour des vitesses de refroidissement plus élevée, la différence entre les deux mesures sera plus marquée que dans le cas précédant car la distribution est encore plus étalée et comporte d'avantage de particules de plus grandes tailles, comme nous pouvons le voir sur la figure 3-11 suivante.

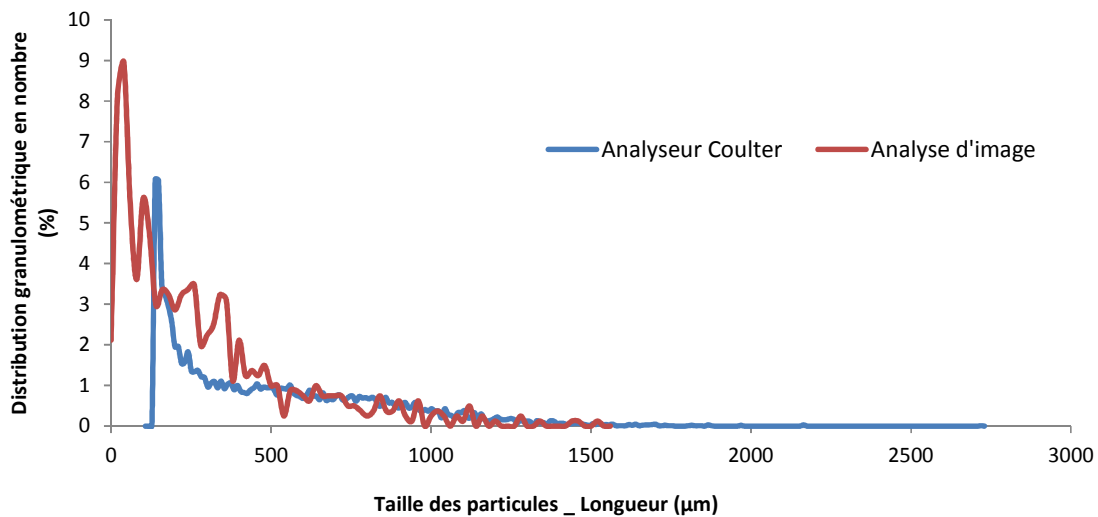


Figure 3- 15: Comparaison Analyseur de taille Coulter et analyse d'image pour caractériser la distribution granulométrique de cristaux issus d'une opération de cristallisation par refroidissement à -5°C/h de l'ammonium oxalate monohydrate.

Nous pouvons donc en première approximation considérer l'analyse d'image comme une technique d'autant plus intéressante qu'elle nous permet de prendre en compte les classes de faibles tailles, ce qui est important dans l'estimation des cinétiques de nucléation (primaire et /

ou secondaire). Les classes de grandes tailles qui sont très importantes quant à l'estimation de la cinétique de croissance ne peuvent pas être mesurées. Nous veillerons lors de la modélisation cinétique à vérifier que les granulométries simulées prédisent bien l'existence des ces classes de taille.

Enfin, il est important de souligner que sans l'apport de l'analyse d'image, il nous aurait été impossible de convertir les données granulométriques issues de l'analyseur Coulter. En effet, comme nous l'avons précisé plus haut, le Coulter renvoie comme résultats le diamètre de la sphère équivalente en volume à la particule analysée. L'analyse d'image nous a permis de déterminer sur un nombre important de cristaux, le facteur de forme moyen (sur l'ensemble des cristaux analysés) permettant de convertir ce diamètre en longueur caractéristique.

Au cours de la dernière année de thèse, l'équipe 'analyse d'image' a développé un algorithme de segmentation automatique [14], faisant suite aux travaux de Presles [15] (analyse d'images 2D) et permettant de lever la restriction relative au chevauchement des particules. Afin d'évaluer la capacité du nouvel algorithme à répondre aux besoins de notre application, nous avons comparé la distribution granulométrique que ce dernier renvoie avec celle obtenue par segmentation manuelle.

Les résultats obtenus font suite au traitement de 150 images différentes, totalisant 250 cristaux issus d'une opération de cristallisation par refroidissement à -30°C/h d'une solution d'oxalate d'ammonium monohydrate initialement à 0.1 g/g de solution. Les images collectées correspondent à une phase de la cristallisation se produisant 7 minutes après le début du procédé. Les résultats sont présentés sur les figures 3-12 (a) et (b) ci-dessous.

Nous pouvons constater que la segmentation automatique est très performante, dans les conditions d'utilisation citées plus haut, et donne des résultats comparables à la segmentation manuelle, comme en témoignent les valeurs des erreurs relatives. Il est important de préciser cependant que le temps de calcul est assez important (une vingtaine d'heures pour traiter 150 images) et que les résultats obtenus portent sur une suspension faiblement concentrée en solide. De plus, l'algorithme proposé sous estime la contribution des particules de faibles tailles (résultats non présentés ici).

Etant donné ces deux éléments, nous avons opté pour la segmentation manuelle, laquelle permet de calculer des distributions finales (fin de procédé de cristallisation) sur un plus grand nombre de cristaux. Ainsi une meilleure représentativité de la distribution granulométrique 'réelle' que nous nous efforçons d'estimer est rendue possible.

Bien que cette démarche ait eu pour objectif la validation de la segmentation automatique, elle apporte une preuve supplémentaire quant à la fiabilité des mesures réalisées par segmentation manuelle dans la limite des restrictions citées précédemment.

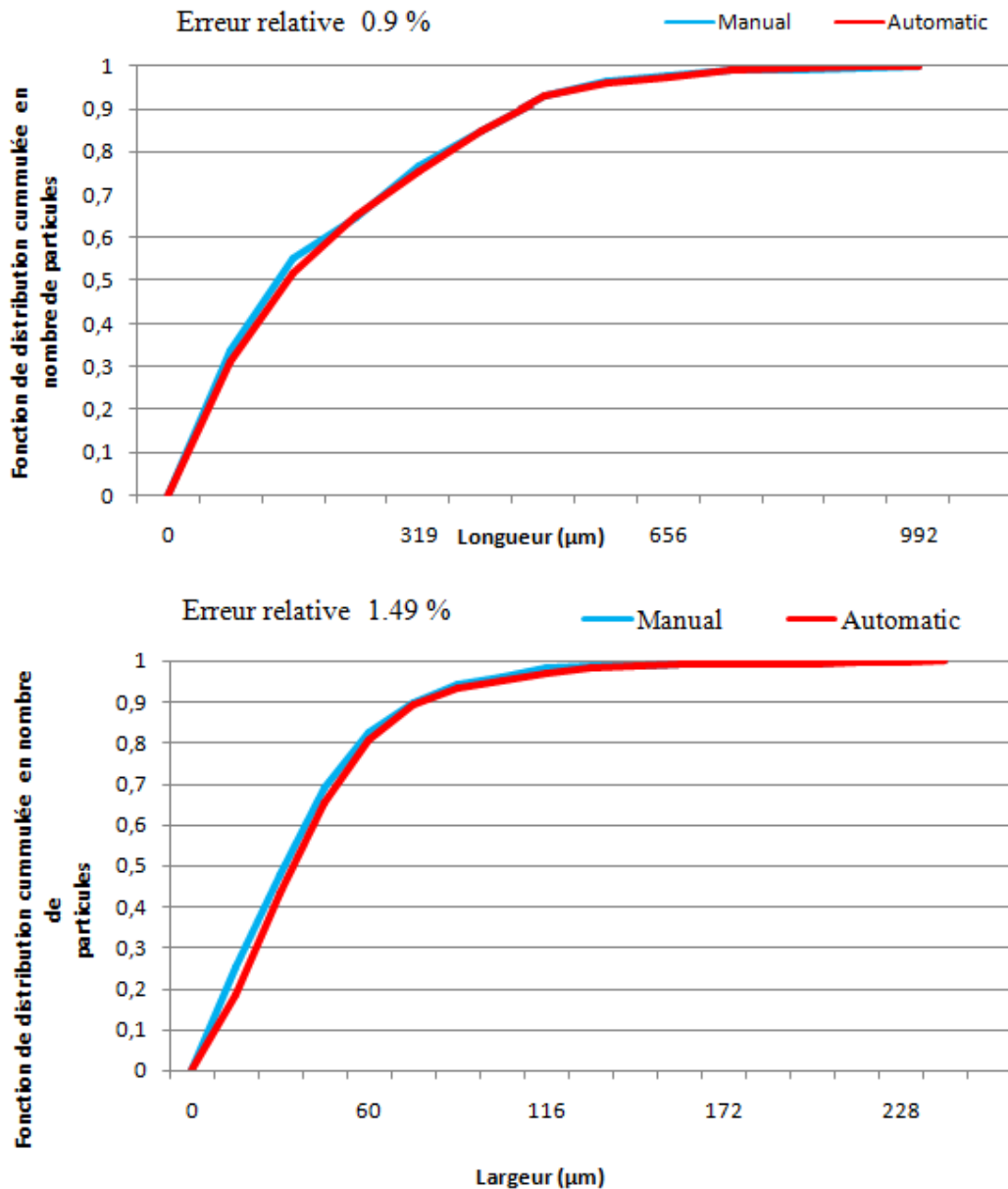


Figure 3- 16: Comparaison des distributions granulométriques cumulées obtenues par segmentation manuelle et segmentation automatique [27] pour caractériser une opération de cristallisation par refroidissement à -30°C/h de l'ammonium oxalate monohydrate

Enfin, nous nous sommes penchés sur la variabilité de la mesure en fonction de l'utilisateur, ou autrement dit, quelle serait l'erreur relevant de la répétabilité des mesures en fonction de la personne qui réalise la segmentation manuelle.

Des images extraites de la même vidéo, portant sur une expérience de cristallisation par refroidissement à -10°C/h d'une solution d'oxalate d'ammonium monohydrate initialement à 0.1 g/g de solution (début à 50°C , fin à 20°C), ont été traitées par deux opérateurs différents et le résultat est représenté sur la figure 4-13 suivante.

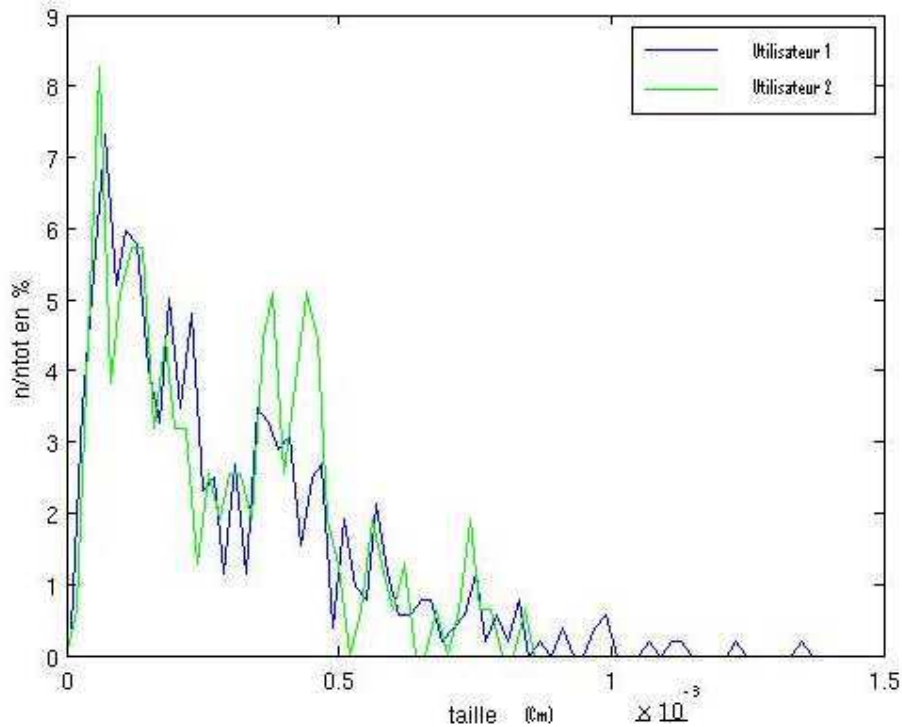


Figure 3- 17: Comparaison des distributions granulométriques obtenues par segmentation manuelle par deux opérateurs pour caractériser une opération de cristallisation par refroidissement à -30°C/h de l'ammonium oxalate monohydrate

Comme nous pouvons le constater, les distributions obtenues sont relativement proches. La différence porte essentiellement sur les classes de taille supérieure à $400\mu\text{m}$.

Cette différence s'explique par deux raisons. La première est inhérente à l'utilisateur et est communément désignée par « erreur d'opérateur ». La seconde réside dans le nombre d'images et donc de cristaux traités. En effet, l'utilisateur 2 a traité les 150 premières images, alors que l'utilisateur 1 en a traité 700. Comme le nombre de cristaux mesuré joue un rôle très important dans la détermination d'une distribution granulométrique, traiter un nombre restreint de cristaux revient à limiter la représentativité de la distribution et à augmenter les erreurs statistiques.

Références

- [1] F. Lewiner, J. P. Klein, F. Puel, et G. Févotte, « On-line ATR FTIR measurement of supersaturation during solution crystallization processes. Calibration and applications on three solute/solvent systems », *Chemical Engineering Science*, vol. 56, no. 6, p. 2069-2084, mars. 2001.
- [2] F. Lewiner, G. Févotte, J. P. Klein, et F. Puel, « Improving batch cooling seeded crystallization of an organic weed-killer using on-line ATR FTIR measurement of supersaturation », *Journal of Crystal Growth*, vol. 226, no. 2-3, p. 348-362, juin. 2001.
- [3] « MATRIX-MF FT-IR Reaction Monitoring - Bruker Optics ». [Online]. Available: <http://www.brukeroptics.com/matrix-mf.html>. [Accessed: 14-juill-2011].
- [4] R. J. H. Clark et S. Firth, « Raman, infrared and force field studies of K₂HPO₄·H₂O and K₂HPO₄·2H₂O in the solid state and in aqueous solution, and of (NH₄)₂HPO₄·H₂O and (NH₄)₂HPO₄·2H₂O in the solid state », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 58, no. 8, p. 1731-1746, juin. 2002.
- [5] D. D. Dunuwila, L. B. Carroll, et K. A. Berglund, « An investigation of the applicability of attenuated total reflection infrared spectroscopy for measurement of solubility and supersaturation of aqueous citric acid solutions », *Journal of Crystal Growth*, vol. 137, no. 3-4, p. 561-568, avr. 1994.
- [6] D. D. Dunuwila et K. A. Berglund, « ATR FTIR spectroscopy for in situ measurement of supersaturation », *Journal of Crystal Growth*, vol. 179, no. 1-2, p. 185-193, août. 1997.
- [7] J. Lagarde, *Initiation à l'analyse des données*, 3e éd. nouvelle présentation 1998. éd. Paris: Dunod, 1998.
- [8] B. Menczel, A. Apelblat, et E. Korin, « The molar enthalpies of solution and solubilities of ammonium, sodium and potassium oxalates in water », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 36, no. 1, p. 41-44, janv. 2004.
- [9] T. Togkalidou, M. Fujiwara, S. Patel, et R. D. Braatz, « Solute concentration prediction using chemometrics and ATR-FTIR spectroscopy », *Journal of Crystal Growth*, vol. 231, no. 4, p. 534-543, nov. 2001.
- [10] H. Stephen and T. Stephen., *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*. Oxford: Pergamon Press, 1963.
- [11] F. Flöttmann, *Z. Anal. Chem.*, p. p.1, 1928.
- [12] E. Hill and E.F. Distler, *J. Am. Chem. Soc.*, p. p. 4316, 1931.
- [13] A. Seidell, *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds.*, Third ed. Van Nostrand, New York: , 1953.
- [14] Ahmad, O.; Debayle, J.; Gherras, N.; Presles, B.; Févotte, G.; Pinoli, J. C. Recognizing overlapped particles during a crystallization process from in-situ video images for measuring their size distributions. *In 10th SPIE International Conference on Quality Control by Artificial Vision (QCAV)*. Saint-Etienne, France, June 2011.
- [15] Presles, B.; Debayle, J.; Rivoire, A.; Févotte, G.; Pinoli, J. C. Monitoring the particle size distribution using image analysis during batch crystallization processes. *In 9th IEEE/SPIE Int. Conf. on Quality Control by Artificial Vision (QCAV)*. Wels, Austria, 2009.

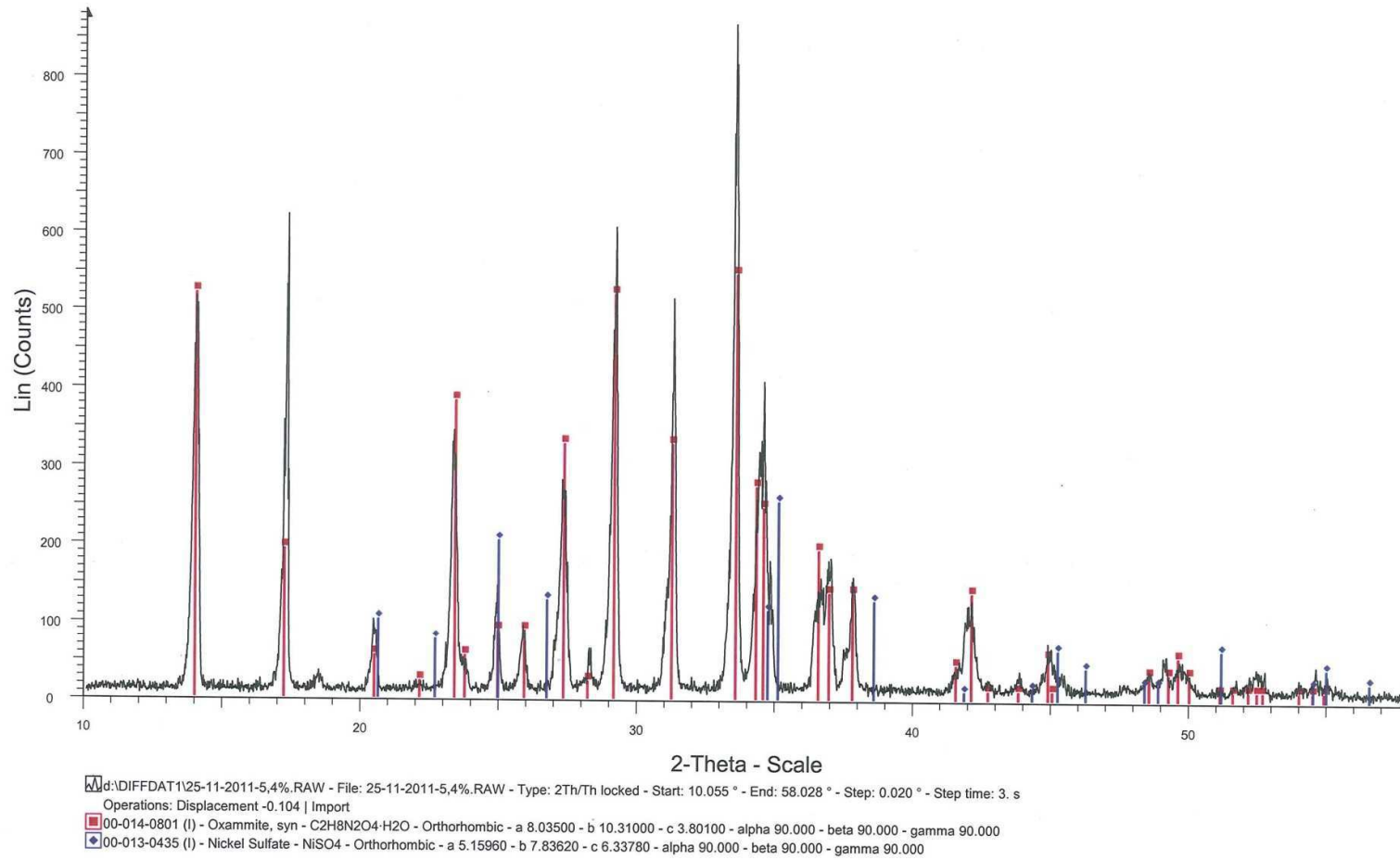
Table des figures

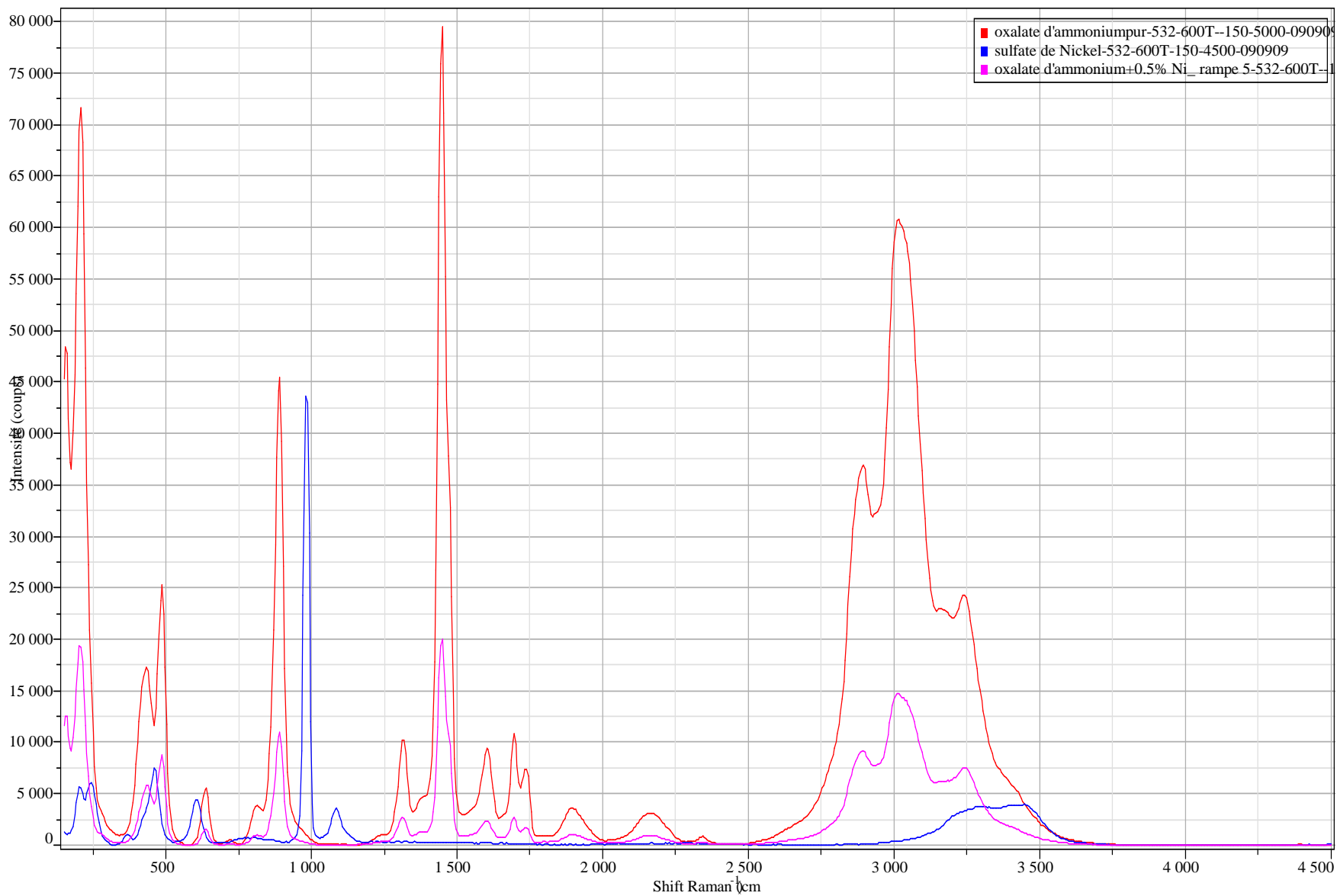
Figure 3- 1: Principe de la réflexion totale atténuée.....	299
Figure 3- 2: Spectre IR d'une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium monohydrate à 0.09g/g de solution et Température de 50°C.	301
Figure 3- 3: Illustration de l'effet combiné du CO2 et H2O atmosphérique sur le spectre IR d'une solution d'oxalate d'ammonium monohydrate à 0.08 g/g solution et T=40°C.	303
Figure 3- 4: (a) - Illustration de l'effet de la température sur le spectre IR d'une solution sous saturée d'oxalate d'ammonium monohydrate à 0.08 g/g solution et différentes températures T=39°C_ spectre bleu, T=42°C_ spectre orange, T=45°C_ spectre rouge. (b)- Agrandissement sur les zones spectrales caractéristiques de l'oxalate d'ammonium monohydrate.	304
Figure 3- 5: (a)- modèle d'étalonnage retenu pour l'étude de l'évolution des concentrations de l'oxalate d'ammonium monohydrate dans différentes conditions opératoires. (b)- distribution des résidus en fonction des concentrations	309
Figure 3- 6: Validation du modèle d'étalonnage obtenu sur des solutions claires par un jeu de données indépendant du jeu d'étalonnage et quelques spectres IR correspondants.	310
Figure 3-7: Exemples d'erreurs de prédiction commises lors de la mesure de concentration. Solutions initialement sous-saturées d'AO à 0.1003 g/g puis devenant sursaturées par refroidissement linéaire à -30°C/h (Intervalle de température [41°C-51°C])......	311
Figure 3- 8: Validation de l'étalonnage dans des suspensions par mesure continue (Solubility method 1) et discontinue (Solubility method 2) de la solubilité et comparaison avec la littérature.[8], [13].....	312
Figure 3- 9: Images acquises in-situ au cours d'une cristallisation par refroidissement à 30°C/h de l'ammonium oxalate monohydrate : (a) 3 secondes après le début de la cristallisation, (b) 12 minutes après le début de cristallisation, (c) Fin de la cristallisation (1 pixel ² = 4µm ²).....	314
Figure 3- 10: Comparaison Analyseur de taille Coulter et analyse d'image pour caractériser la distribution granulométrique de cristaux issus d'une opération de cristallisation par refroidissement à -30°C/h d'oxalate d'ammonium monohydrate	316
Figure 3- 11: Comparaison Analyseur de taille Coulter et analyse d'image pour caractériser la distribution granulométrique de cristaux issus d'une opération de cristallisation par refroidissement à -5 °C/h de l'ammonium oxalate monohydrate.....	316
Figure 3- 12: Comparaison des distributions granulométriques cumulées obtenues par segmentation manuelle et segmentation automatique [27] pour caractériser une opération de cristallisation par refroidissement à -30°C/h de l'ammonium oxalate monohydrate	318
Figure 3- 13: Comparaison des distributions granulométriques obtenues par segmentation manuelle par deux opérateurs pour caractériser une opération de cristallisation par refroidissement à -30°C/h de l'ammonium oxalate monohydrate	319

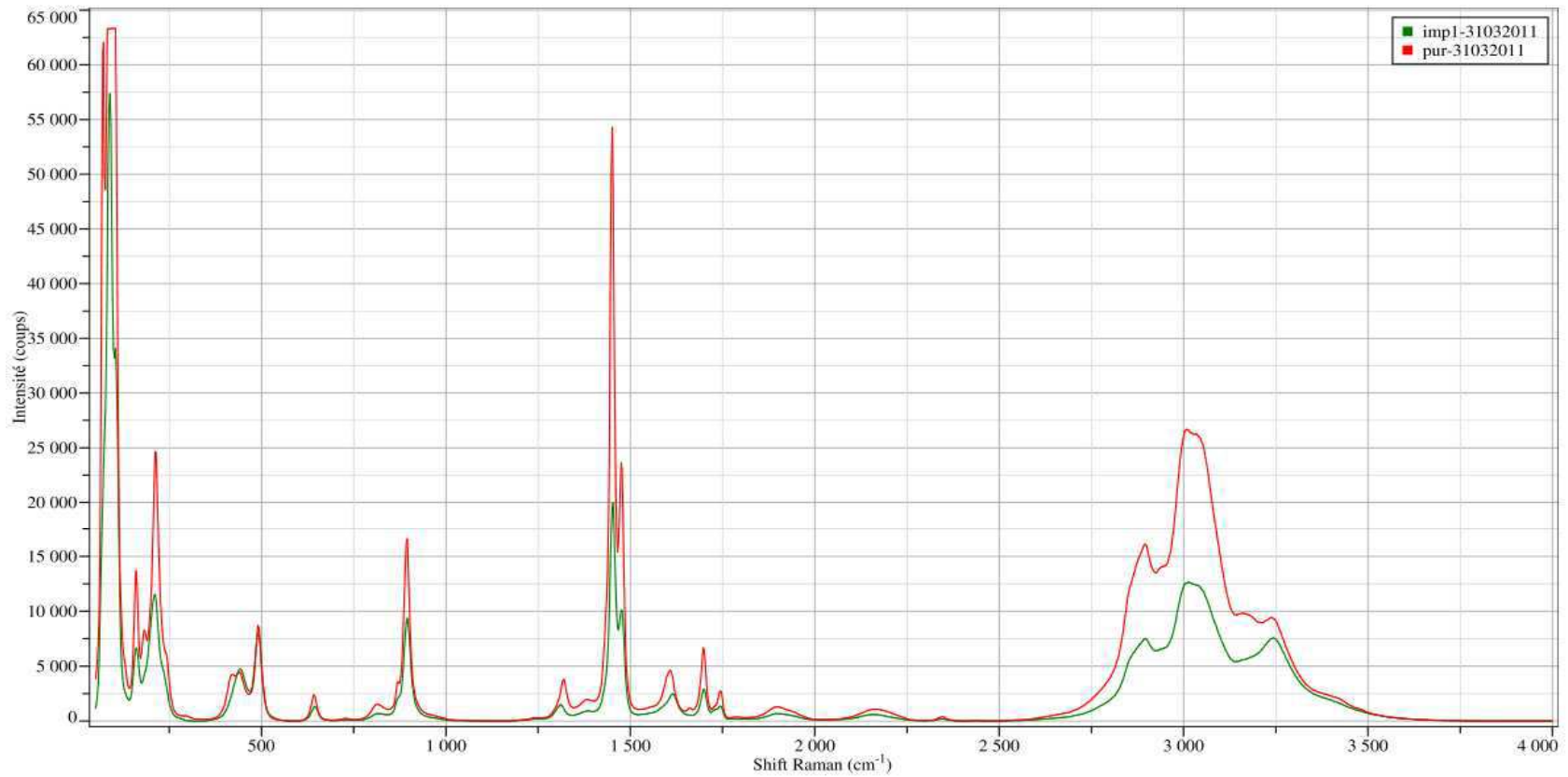
Annexe 4-1 : Caractérisation de l'AO pur et cristallisé en présence de NiSO₄

DRX sur poudre : AO + 0.02 mol/L de NiSO₄
Rouge : raies AO pur

25-11-2011-5,4%

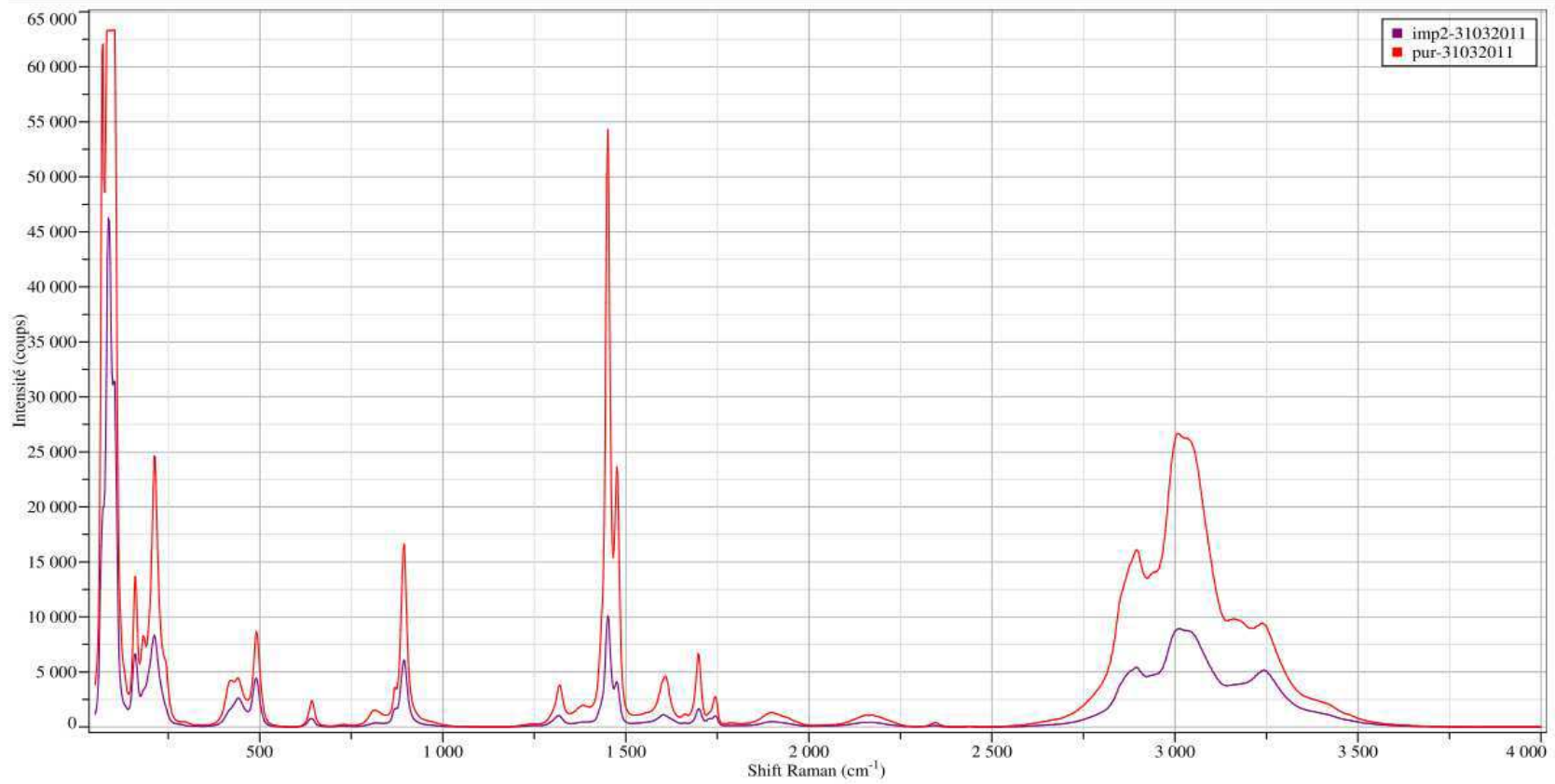






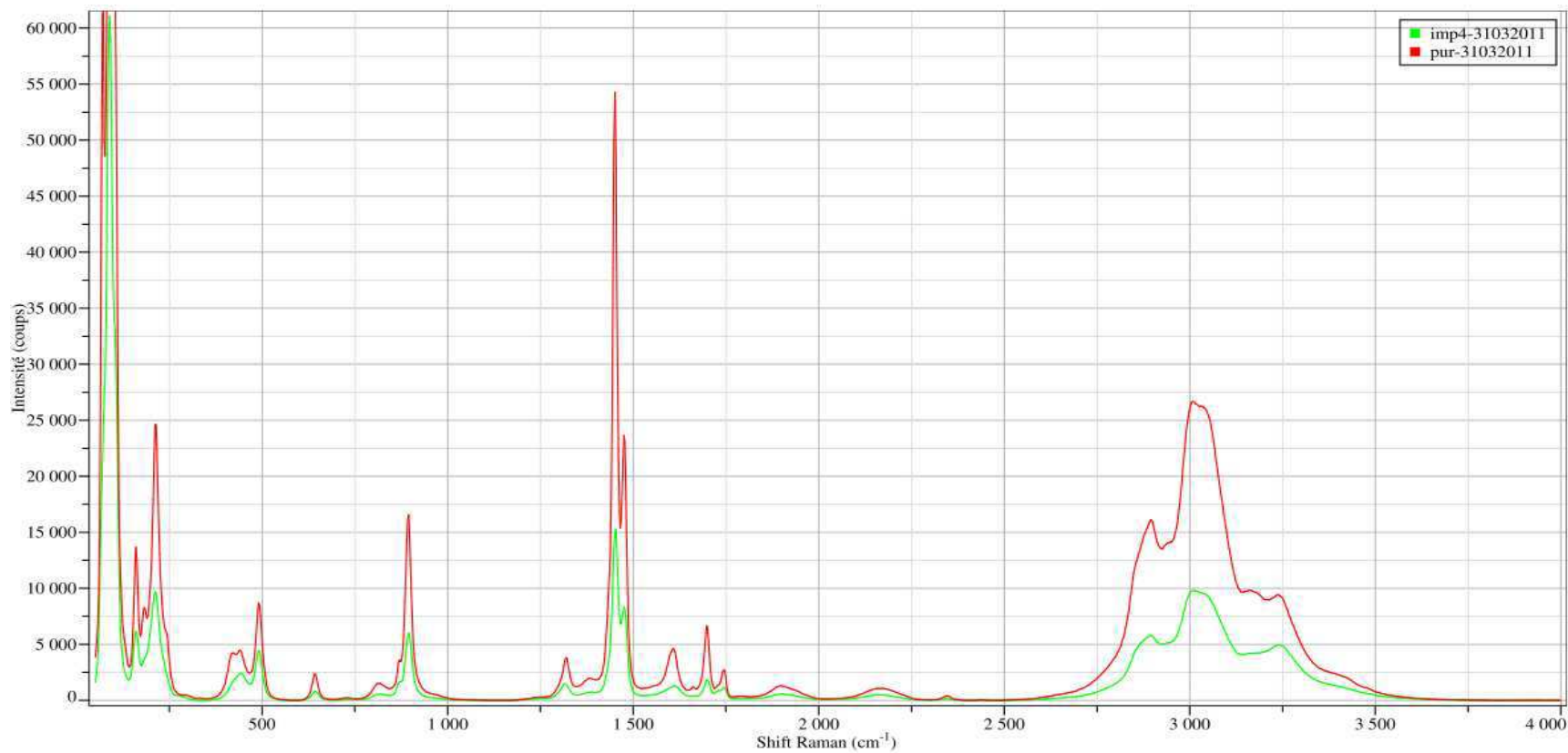
Exposition	5	Fente	100
Accumulation	10 x 2	Opérateur	
Laser	532.1	Echantillon	Polystyrène
Spectro	Multi	Remarque	
Trou	300	Puissance	10mW@Sample

HORIBA JOBIN YVON



Exposition	5	Fente	100
Accumulation	10 x 2	Opérateur	
Laser	532.1	Echantillon	Polystyrène
Spectro	Multi	Remarque	
Trou	300	Puissance	10mW@Sample

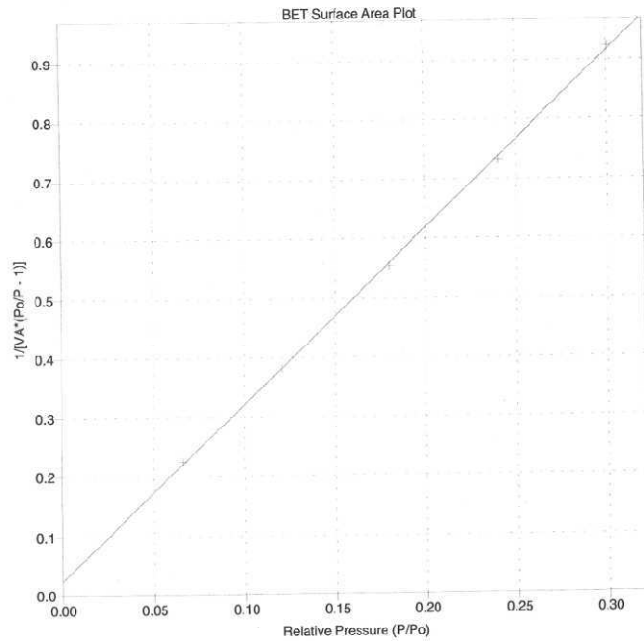
HORIBA JOBIN YVON



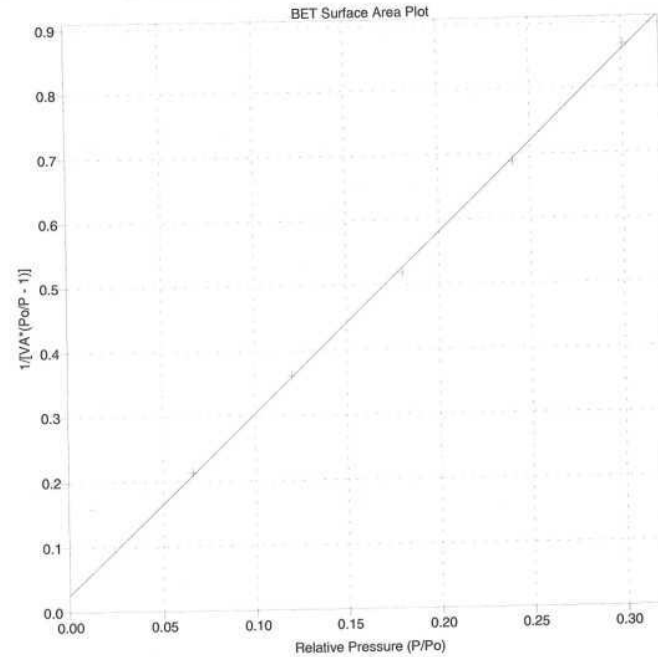
Exposition	5	Fente	100
Accumulation	10 x 2	Opérateur	
Laser	532.1	Echantillon	Polystyrène
Spectro	Multi	Remarque	
Trou	300	Puissance	10mW@Sample

HORIBA JOBIN YVON

Sample Id: 05 pourcent niso4
 Operator Id: Nom
 Submitter Id:
 File Name: Q:\NESRINE\265.SMP
 Started: 31/05/10 09:28:44 Analysis Adsorptive: N2
 Completed: 31/05/10 11:01:17 Analysis Bath: 76.90 K
 Report Time: 31/05/10 11:30:12 Thermal Correction: No
 Sample Weight: 1.0625 g Smoothed Pressures: No
 Warm Freespace: 16.1451 cm³ Cold Freespace: 50.1957 cm³
 Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None



Sample Id: 0,02 mol/L
 Operator Id: Nom
 Submitter Id:
 File Name: Q:\NESRINE\266.SMP
 Started: 31/05/10 12:49:28 Analysis Adsorptive: N2
 Completed: 31/05/10 14:22:21 Analysis Bath: 76.91 K
 Report Time: 31/05/10 14:47:35 Thermal Correction: No
 Sample Weight: 0.9331 g Smoothed Pressures: No
 Warm Freespace: 15.4782 cm³ Cold Freespace: 46.5639 cm³
 Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None

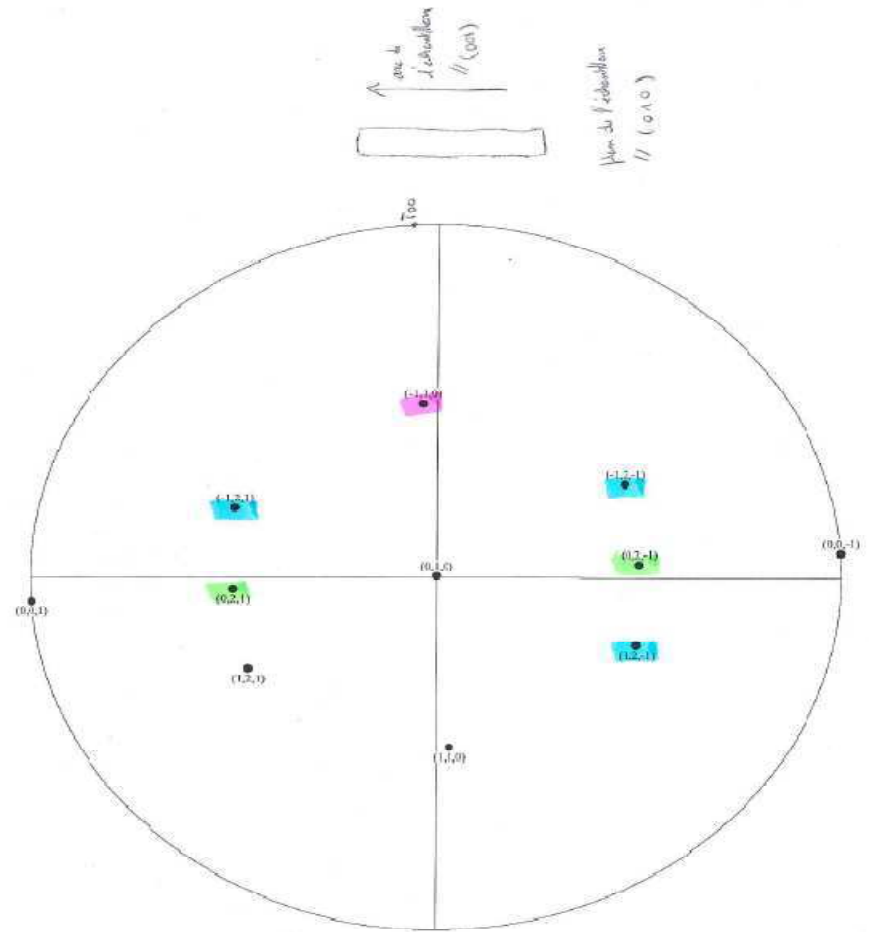
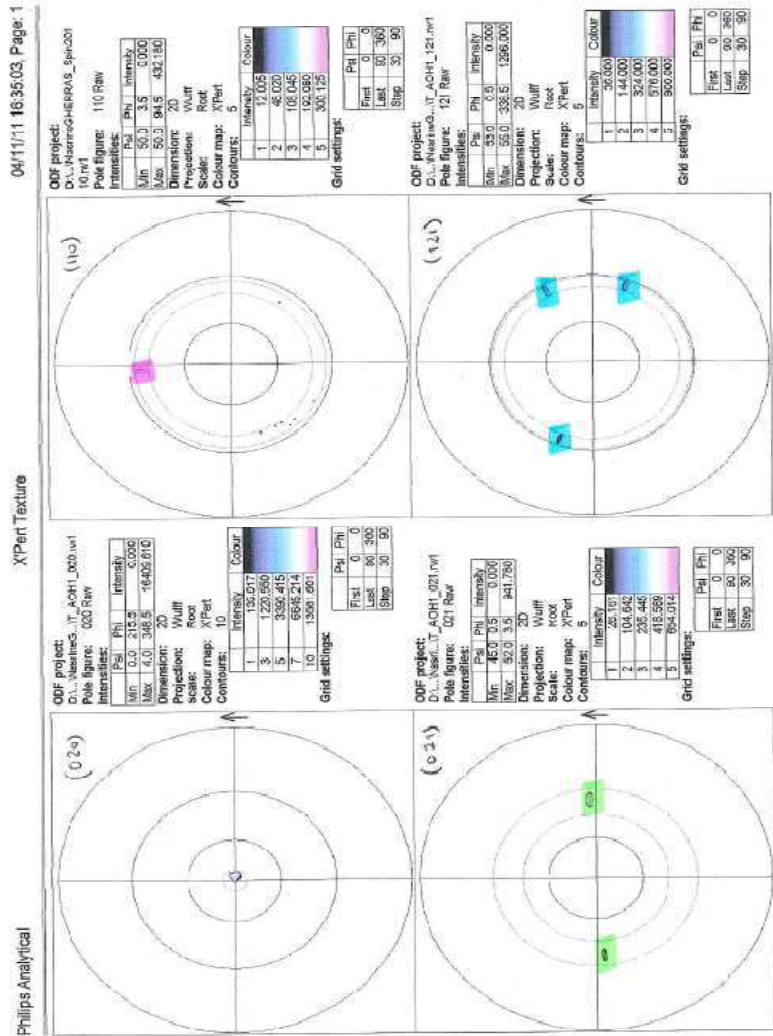


Surfaces spécifiques BET

Gauche : AO+ 0.5 % (0.0019 mol/L) de NiSO₄_Rampe -30°C/h

Droite : AO+ 5.4 % (0.02 mol/L) de NiSO₄_Rampe -30°C/h

Analyse de texture : AO pur



Mesure d'identification à phi et psi = 0 les pics de type (010) apparaissent : donc le plan sur lequel est collé l'échantillon est de type (010) pour définir la position des autres plans et axes, mesures de texture (aux valeurs theta et 2 theta correspondants aux pics (021), puis (110) puis (121) mesures partielles autour des psi attendus, connus par la projection stéréographique de cette phase orthorhombique.

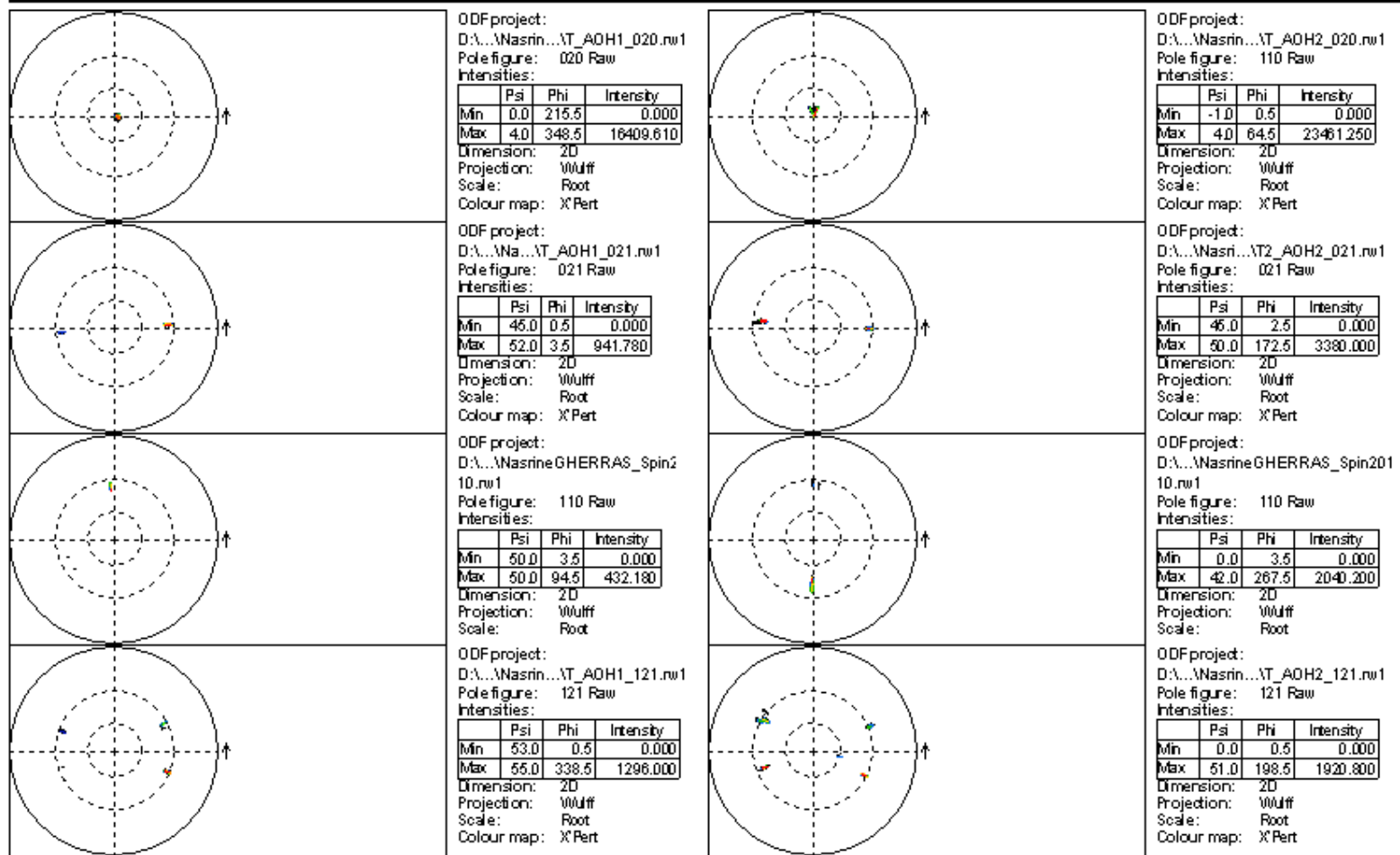
Les mesures nous donnent donc les informations cherchées (voir tracés ci-joints)

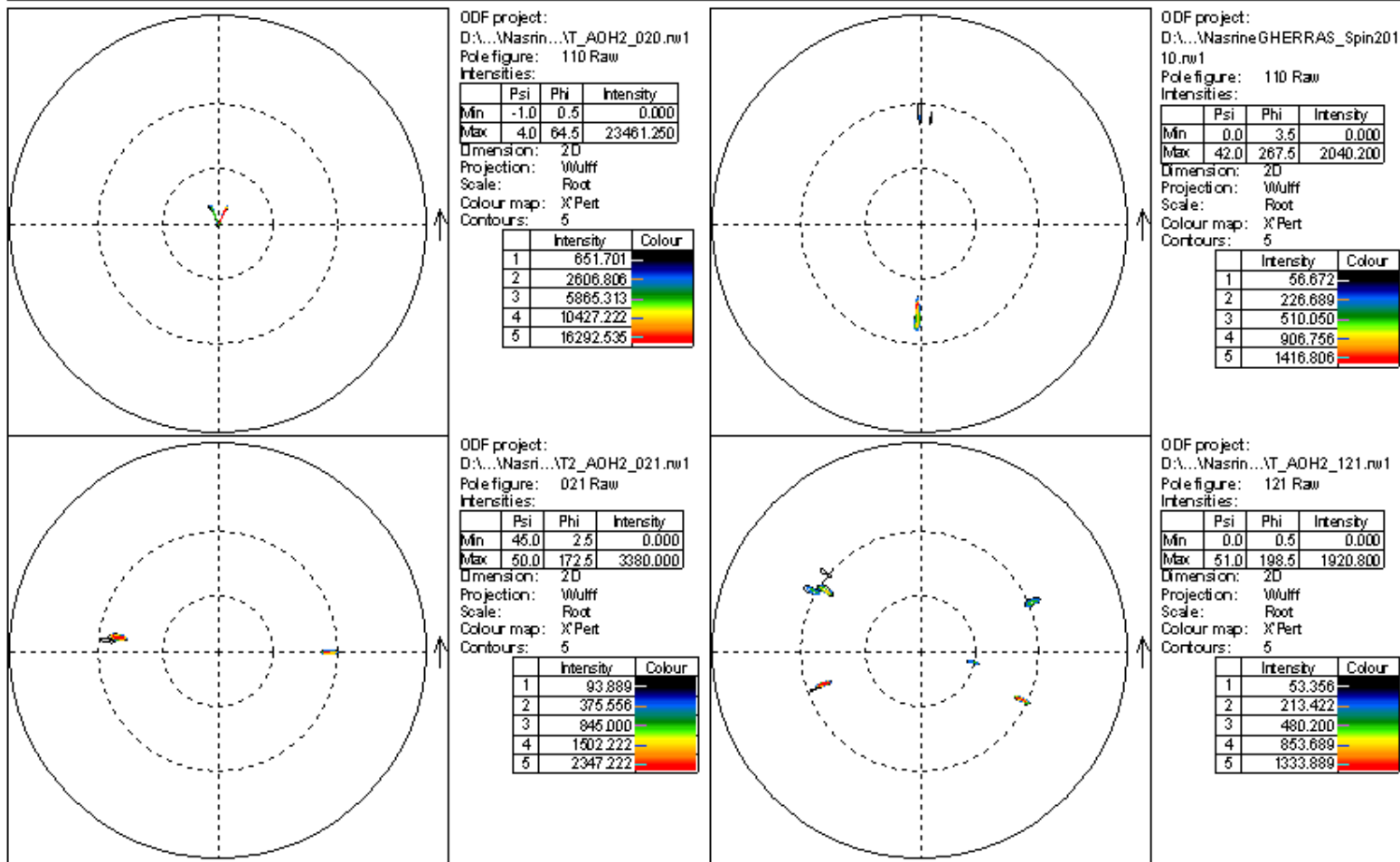
Analyse de texture : AO cristallisé en présence de 0.02 mol/L de NiSO₄ à -30°C/h

Philips Analytical

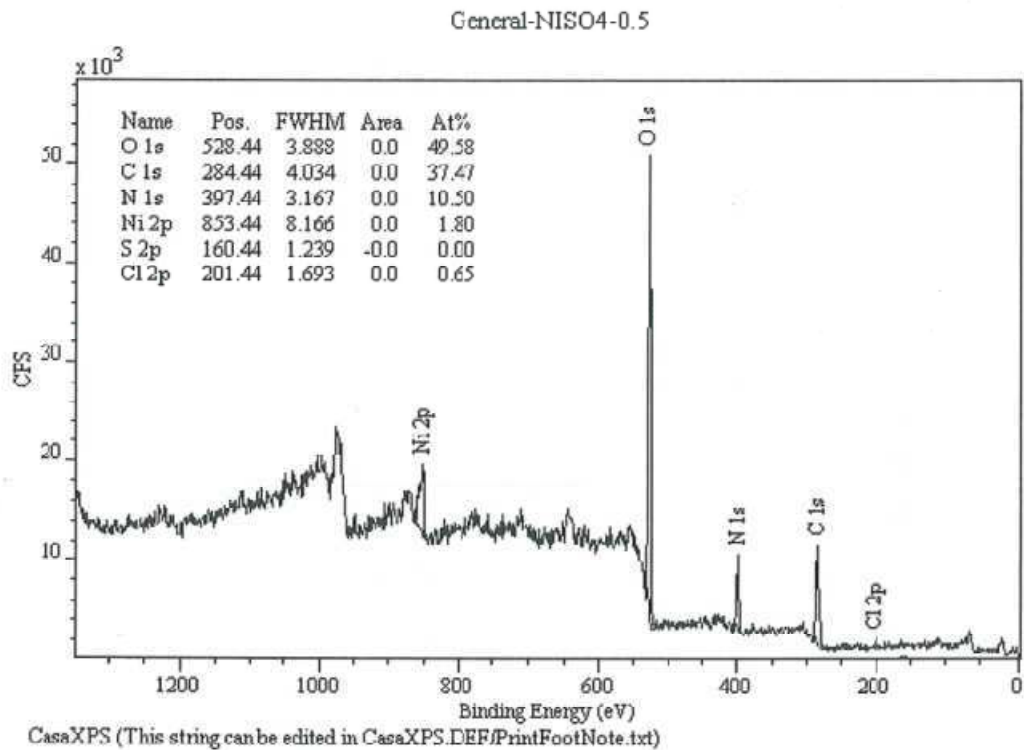
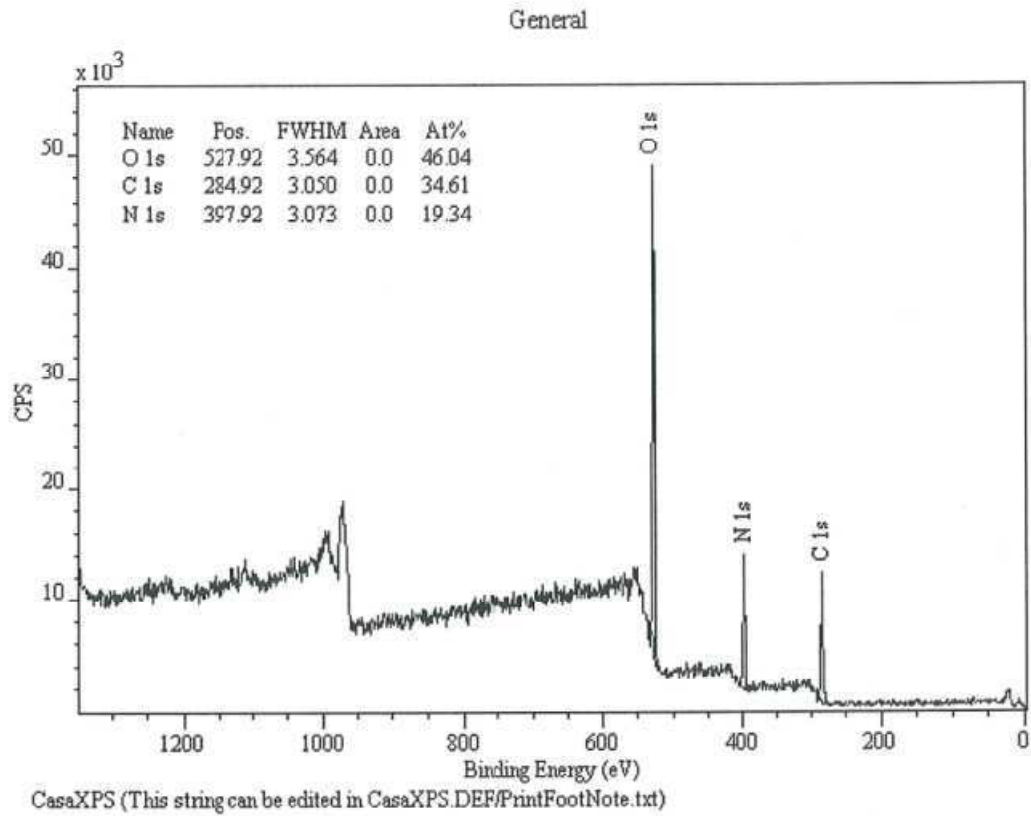
X'Pert Texture

04/13/11 16:16:13, Page: 1





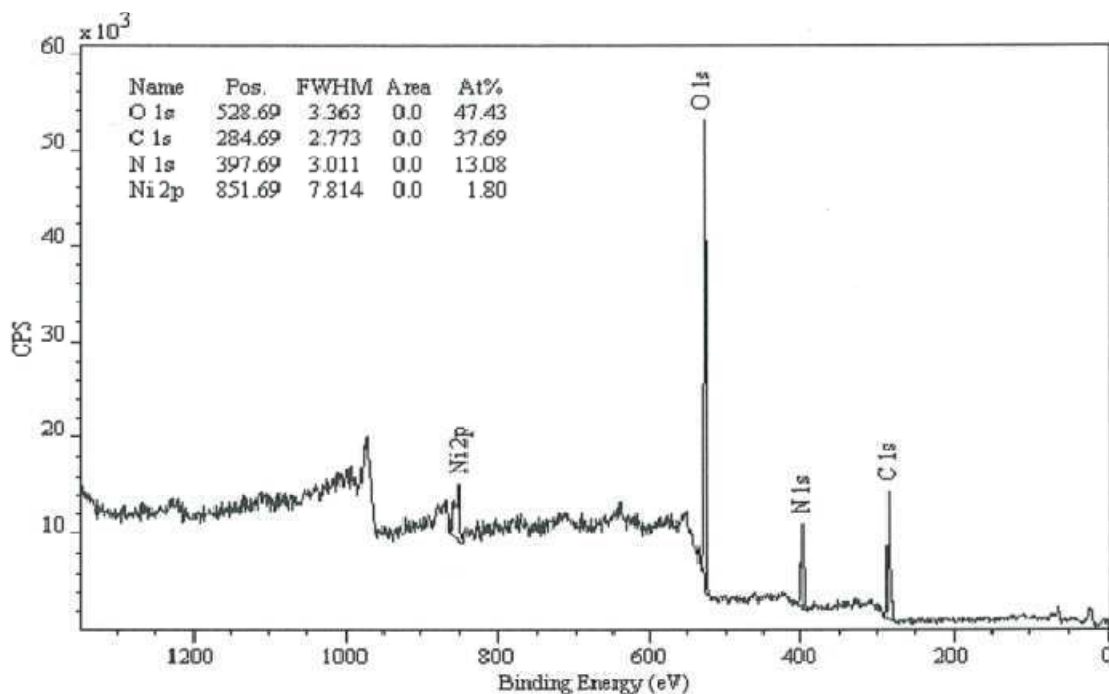
Analyse XPS AO pur



Analyse XPS AO+ 0.5% de NiSO₄

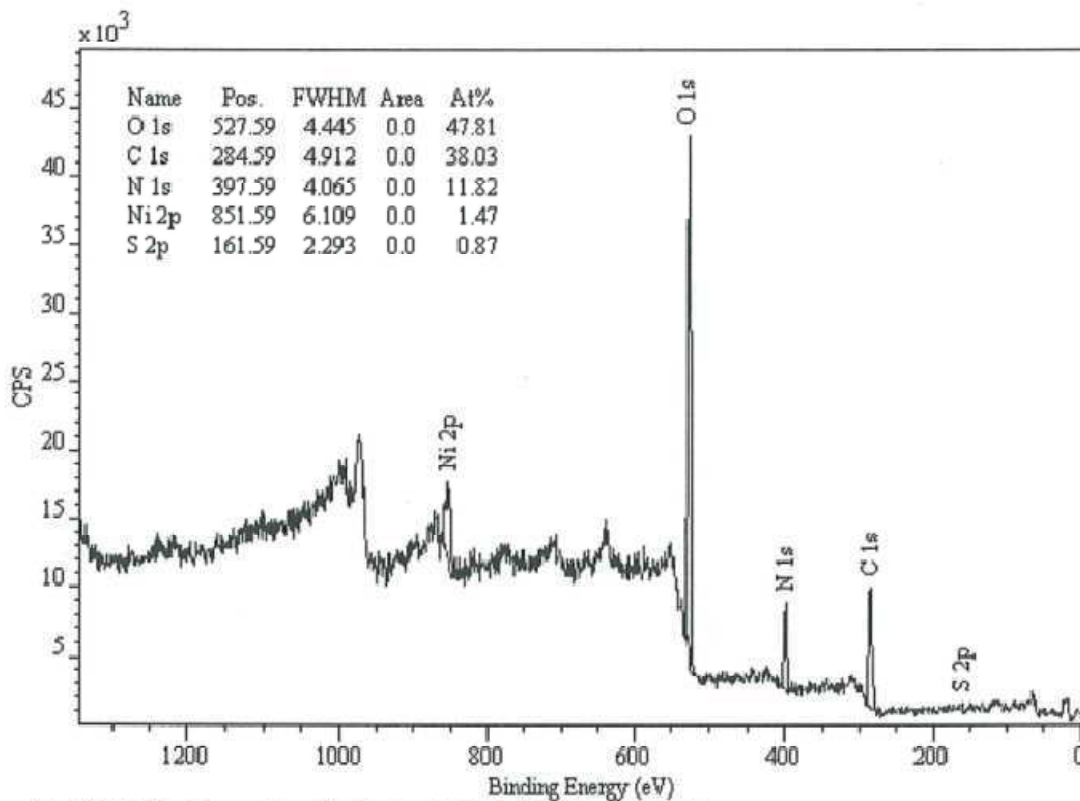
Analyse XPS AO+ 0.5% de NiCl₂

General-NICL2-05



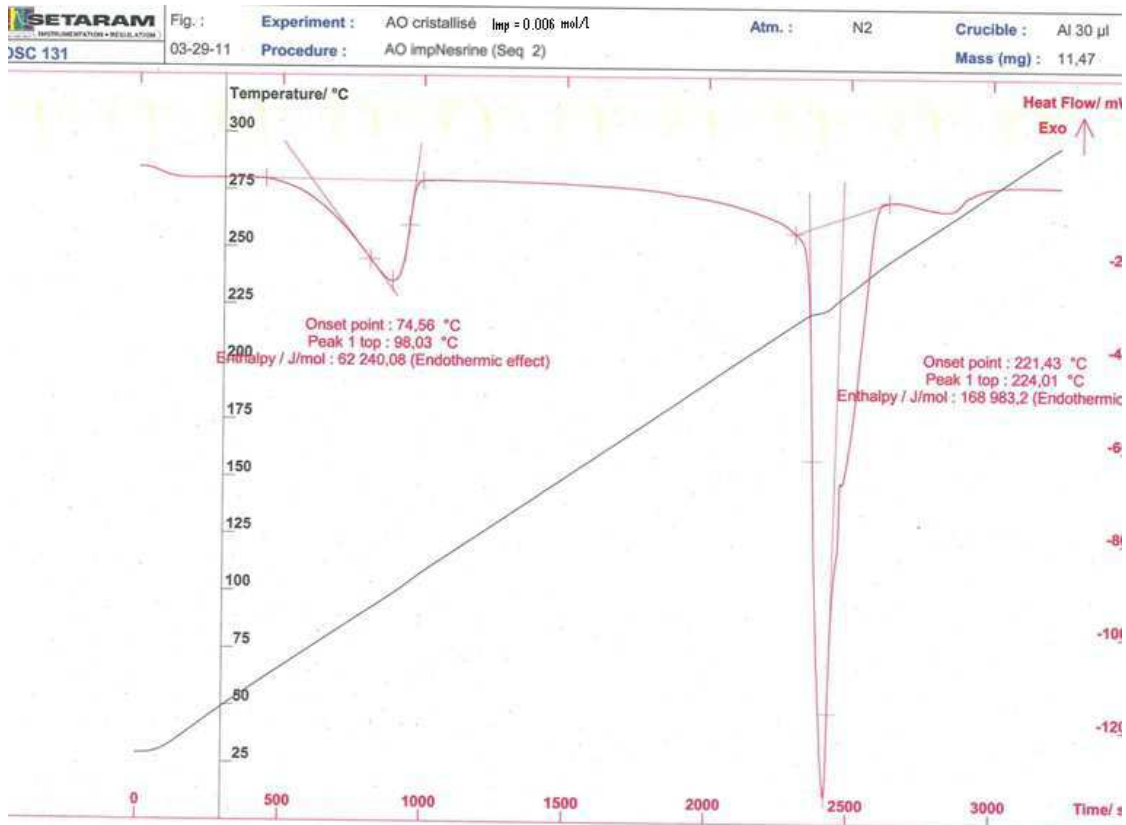
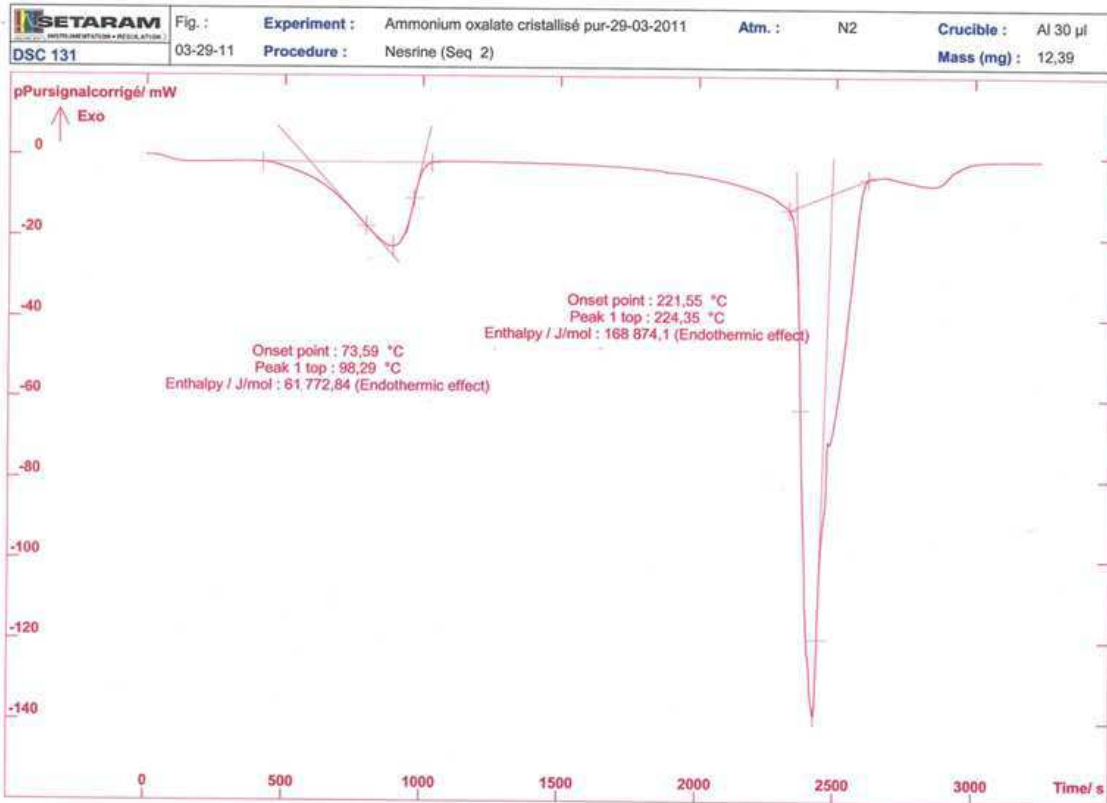
CasaXPS (This string can be edited in CasaXPS.DEF/PrintFootNote.txt)

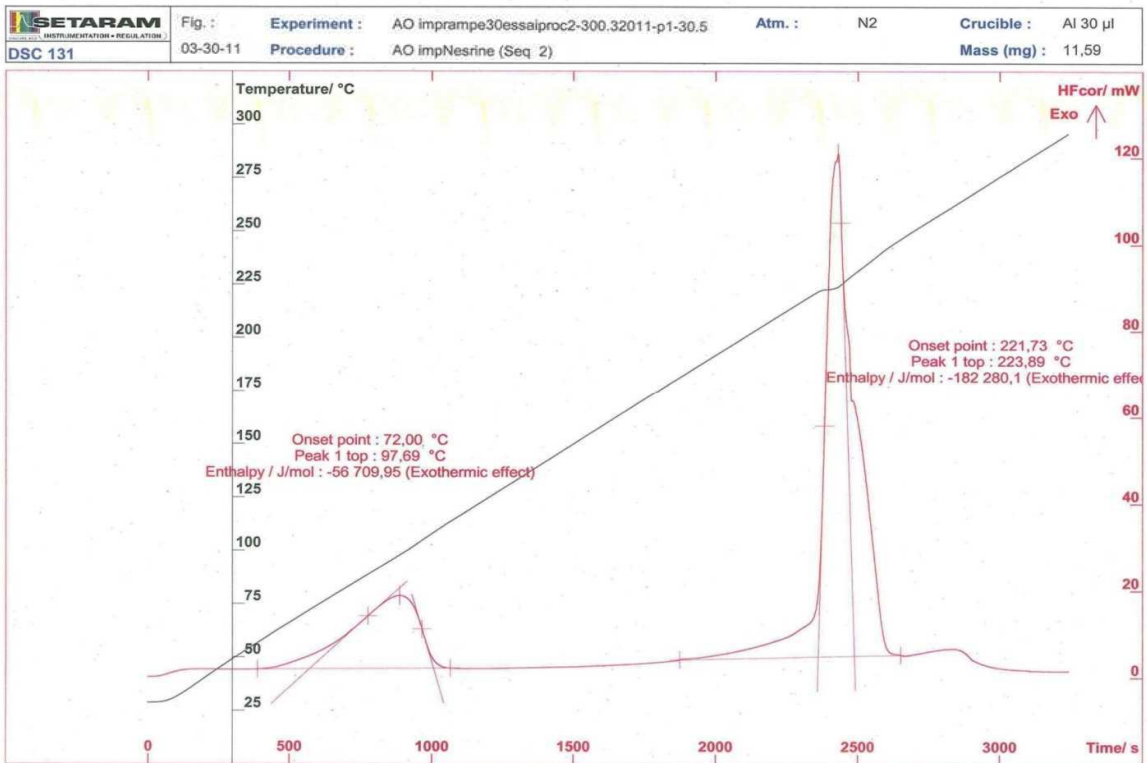
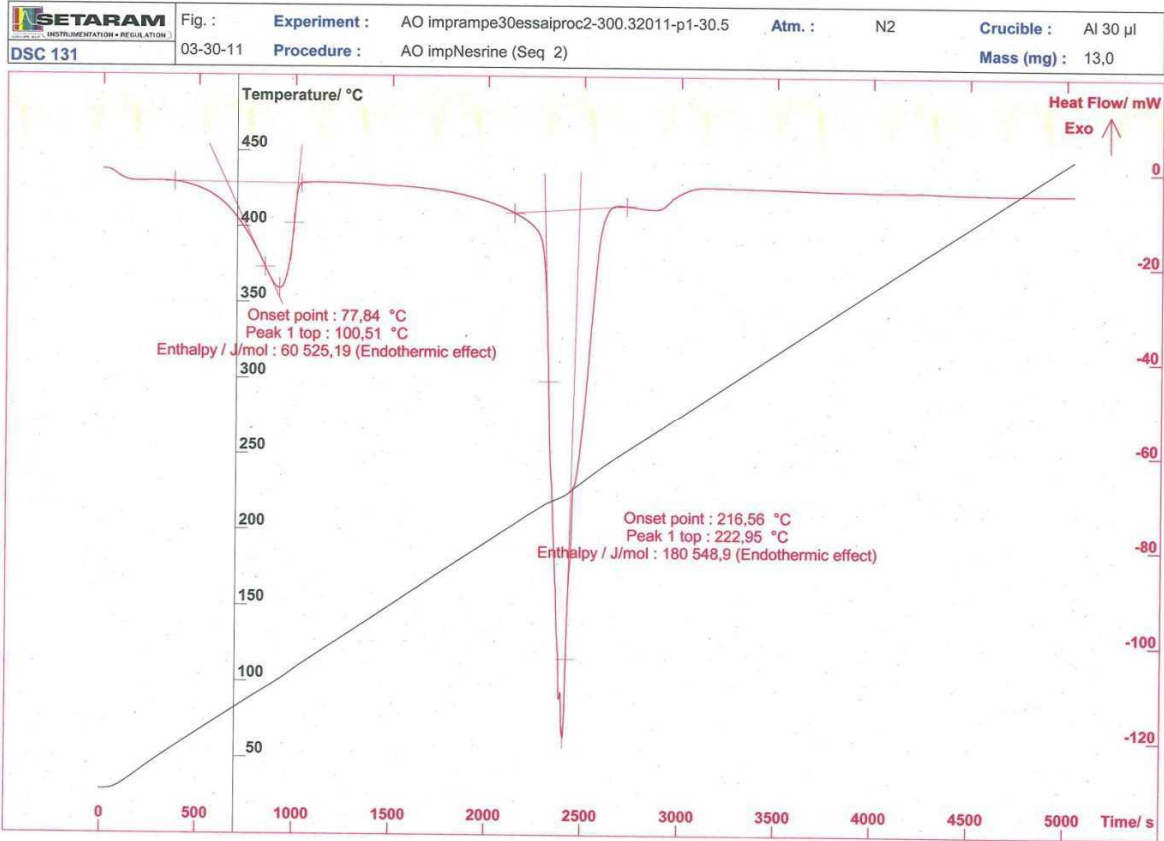
General-NISO4-5



CasaXPS (This string can be edited in CasaXPS.DEF/PrintFootNote.txt)

Analyses DSC





Annexe 4 -2: Calcul du facteur d'efficacité « η »

La croissance des cristaux dépend très fortement de la sursaturation. Cependant, d'autres facteurs tels que les conditions hydrodynamiques, la taille des cristaux, la température ou encore le type de solvant utilisé sont connus pour leurs effets sur la cinétique et /ou le mécanisme de croissance cristalline [1].

Le modèle de croissance le plus largement employé est le modèle du « film » qui présente la croissance cristalline comme la succession de deux étapes, où le soluté est transporté par diffusion et / ou convection puis incorporé à la surface du solide cristallin.

Le flux massique de transfert du soluté (mass transfert) par diffusion et / ou convection à travers le film recouvrant la surface cristalline est proportionnel à la différence de concentration (C) du soluté dans le bulk et à l'interface cristal – solution (C_i) et s'écrit :

$$\Phi = k_d (C - C_i) \quad \text{A4- 1}$$

Où, k_d est le coefficient de transfert de matière et Φ est le flux massique de transfert de la matière.

Le coefficient k_d peut être calculé à partir d'un certain nombre de corrélations dont celle de Levins et Glastonbury (1972) [1] :

$$Sh = 2 + 0.47 Sc^{0.36} Re^{0.62} [D_i/D_c]^{0.17} \quad \text{A4- 2}$$

Où, Sh est le nombre de Sherwood ($= k_d L/D$), Sc est le nombre de Schmidt ($= \nu / D$), Re est le nombre de Reynolds ($= (L^{4/3} \varepsilon^{1/3}) / \nu$), D_i est le diamètre de l'agitateur, D_c le diamètre interne du cristalliseur, D la diffusivité du soluté dans la solution, ν la viscosité cinématique, L la taille de la particule et ε l'énergie dissipée par unité de surface.

L'intégration en surface est le processus par lequel les unités de croissance sont incorporées dans le réseau cristallin après avoir été transportées de la solution vers la surface du cristal [2].

La force motrice pour l'incorporation est donnée par la différence ($C_i - C^*$) et le flux de matière transféré par intégration est donné par la relation empirique suivante [1] :

$$\Phi_i = k_i (C_i - C^*) \quad \text{A4- 3}$$

La vitesse de croissance des cristaux dépend de ce fait de la vitesse de diffusion du soluté et de sa vitesse d'incorporation. Dans ce contexte général, Garside [3] a introduit un coefficient d'efficacité de transfert « η », défini comme le rapport entre le flux réel de soluté (Φ_r) à la surface du cristal et le flux maximal transférable (Φ_{max}) par le mécanisme d'intégration et dont l'expression est donnée par la relation suivante :

$$\eta = \frac{\Phi_r}{\Phi_{max}} = \frac{\Phi_r}{k_i(C - C^*)^n} \quad \text{A4- 4}$$

Enfin, la vitesse de croissance globale G est donnée par la relation suivante :

$$G = \frac{M\alpha_s}{3\rho\alpha_v} \eta k_i (C - C^*)^n \quad \text{A4- 5}$$

Où, G est la vitesse de croissance globale, ρ la masse volumique du solide, α_s et α_v sont les facteurs de forme surfacique et volumique respectivement.

La connaissance coefficients de vitesse k_i et k_d ou la connaissance de G et l'hypothèse d'un exposant $n=1$ ou 2 (le plus généralement égal à 1) permet de calculer η .

Plus la valeur de η est proche de 1 et plus la croissance est limitée par le mécanisme d'intégration.

Enfin, si le solvant de cristallisation est l'eau, il est généralement admis que les limitations de type « thermiques » sont négligeables [1].

Références

- [1] A. Mersmann, *Crystallization technology handbook*, New York: Marcel Dekker, 2001.
- [2] O. Söhnel, *Precipitation : basic principles and industrial applications*, Oxford [England]; Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [3] J. Garside, "The concept of effectiveness factors in crystal growth," *Chemical Engineering Science*, vol. 26, Sep. 1971, p. 1425-1431.

Annexe 5 -1: Résolution de l'EBP par la méthode des caractéristiques

5.1 Introduction

Le contrôle de la qualité des cristaux obtenus en sortie d'un cristalliseur en fonction des paramètres opératoires du procédé se fait généralement à travers le contrôle de la taille, de la distribution de taille et de la forme des cristaux. Pour cette raison, les propriétés macroscopiques d'un ensemble d'entités sont représentées en termes de densité en nombre ou en masse ou en volume, appelée fonction de distribution. Cette fonction est représentative d'une population dès lors que le nombre d'individus est suffisamment élevé pour décrire cette population en termes statistiques.

Le bilan de population est l'équation qui décrit l'évolution dans l'espace et dans le temps de propriétés caractéristiques d'une population d'entités dénombrables. Randolph et Larson (1962) ont été les premiers à appliquer ce type de modélisation à la caractérisation de la cristallisation en solution [1].

5.2 Bilan de population monodimensionnel pour la modélisation de la cristallisation

Le formalisme des bilans de population (PBE pour Population Balances Equations) est largement employé comme outil de modélisation dans l'ingénierie des phases dispersées. (Se référer à [2-7]). Les PBE permettent la description de l'évolution temporelle et spatiale d'une population d'entités séparées et dénombrables possédant un certain nombre de propriétés.

Les dynamiques d'un système complexe distribué sont décrites par l'évolution d'une ou plusieurs fonctions de distributions appropriées dans un espace p-dimensionnel où p le nombre de coordonnées internes requises pour la caractérisation des particules.

Les coordonnées internes font référence aux propriétés continues de chacune des particules dispersées telles que la taille caractéristique (une ou deux tailles pour PBE mono et bidimensionnelles respectivement), la forme, la composition, la cristallinité, etc. En addition aux coordonnées internes, des coordonnées dites externes sont nécessaires pour décrire la localisation dans l'espace de ces entités distribuées.

A partir de ces coordonnées, une fonction de densité en nombre est définie de la façon suivante :

$$E[n(x, r, t)] \equiv \psi(x, r, t), \quad x \in \Omega_x, r \in \Omega_r \quad \text{A5-1}$$

Comme mentionné précédemment, les coordonnées internes (x) et externes (r), sont nécessaires pour caractériser la localisation et les propriétés des particules, et l'équation (A5-1) signifie que le nombre moyen de particules dans le sous-espace $dV_x dV_r$ avec les coordonnées (x, r) est donné par : $\psi(x, r, t) dV_x dV_r$.

Pour des raisons de simplicité (x,r) fera référence à l'état de la particule et comme souligné par Ramkrishna [3], la nouvelle définition des PBEs exige que les fonctions de densité en nombre moyenne $\psi(x, r, t)$ soient suffisamment lisse pour permettre la différenciation en fonction des coordonnées et du temps.

D'après les définitions précédentes, le nombre de particules \mathcal{N} appartenant à sous ensemble donné, $A_x \subset \Omega_x$, est donné par la relation suivante :

$$\mathcal{N}(r, t) = \int_{A_x} \psi(x, r, t) dV_x \quad \text{A5-2}$$

Le formalisme précédent sera maintenant appliqué à la variation temporelle des cristaux (les particules solides générées au cours du procédé de cristallisation) caractérisés par les coordonnées internes x . la vitesse de variation de x sera décrite par la variable \dot{X} :

$$\frac{dx}{dt} = \dot{X}(x, r, y, t) \quad \text{A5- 3}$$

Où y représente n'importe quelle variable scalaire requise pour quantifier de possibles interactions (par transfert de chaleur ou de masse) entre les particules et la phase continue.

En formulant les hypothèses suivantes :

- La cristallisation discontinue se produit dans un cristalliseur parfaitement agité. Dans ce cas, la variable y est réduite à une variable scalaire, force motrice de la cristallisation, la sursaturation σ qui évolue au cours du temps.
- Les nouveaux cristaux sont générés par le phénomène de nucléation uniquement (primaire et/ou secondaire). D'après la théorie classique de la nucléation, la taille des nouvelles particules générées L^* est considérée comme négligeable dans la suite. Cela signifie également que les phénomènes d'agglomération et d'attrition seront négligés.

De ce fait, l'équation du bilan de population des cristaux relatant les variations temporelles de l'état des particules est la suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) + \nabla_x \dot{X}(x, \sigma, t) \psi(x, t) = h(x, \sigma, t) = 0 \quad \text{A5- 4}$$

Avec les conditions aux limites décrivant la génération des cristaux par nucléation:

$$\dot{X}(0, x', \sigma, t) \psi(0, x', t) \cong \dot{X}(L^*, x', \sigma, t) \psi(L^*, x', t) = R_N(\sigma, t) \quad \text{A5- 5}$$

L'hypothèse de mélange parfait implique l'homogénéité de la solution en termes de sursaturation et que la fonction de densité de population ne dépend pas des coordonnées de l'espace. La seconde hypothèse implique que l'unique source de nouvelles particules est la nucléation qui est exprimée par l'une des deux conditions aux limites.

Dans notre cas, nous avons fait le choix d'une seule dimension caractéristique du cristal, à savoir, sa longueur. Dans ce cas l'équation (A5-4) se réduit à une équation différentielle partielle avec un terme d'accumulation et un terme de croissance, permettant le calcul de la distribution de taille des particules (CSD pour Crystal Size Distribution) en fonction du temps :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \psi(L, t)}{\partial t} + G(t) \frac{\partial \psi(L, t)}{\partial L} = 0 \quad \text{A5- 6} \\ \psi(L, 0) = 0 \quad \text{or} \quad \psi(L, 0) = \psi_{seed} \quad \text{A5- 7} \\ \psi(0, t) \cong \psi(L^*, t) = \frac{R_N(t)}{G(t)} \quad \text{A5- 8} \end{array} \right.$$

L'équation (A5-7) exprime la façon dont sont générées les particules, à savoir, par nucléation primaire ou par ensemencement.

R_N est la vitesse de nucléation exprimée par le nombre total de particules créées par unité de temps et de volume de la solution ($\#.s^{-1}.m^{-3}$).

G est la vitesse de croissance des cristaux en $m.s^{-1}$.

5.3 Résolution des bilans de population en cristallisation

La résolution des équations de bilan de population est complexe. Plusieurs méthodes ont été proposées par cette résolution. Nous avons souvent recours à des schémas de résolutions approchés dits numériques.

Le cas qui nous intéresse, représenté par l'équation (A5-6), est une équation aux dérivées partielles (EDP) d'ordre 1. Elle fait intervenir deux variables indépendantes, le temps et la longueur caractéristique, ainsi que les dérivées partielles de la variable dépendante, la fonction de densité de population en nombre, qui est la solution recherchée, par rapport à ces deux variables indépendantes.

L'équation (A5-6) est une équation de convection, qu'on appelle aussi d'advection, de la forme générale suivante :

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \lambda \frac{\partial U}{\partial x} = 0 \quad \text{A5-9}$$

La variable dépendante est la variable U et les variables indépendantes sont le temps t et la variable d'espace x. la grandeur U, qui est homogène à une vitesse, peut ou non être fonction de t, U et x.

Contrairement aux ODEs (Equations Différentielles Ordinaires), les conditions initiales ne suffisent pas à assurer l'unicité de la solution. Il faut également fournir des conditions aux limites.

Cette équation (A5-9) est la plus simple de toutes les EDPs possibles puisqu'elle comporte un nombre minimal de variables indépendantes et des ordres de dérivations minimaux. Elle figure pourtant parmi les équations les plus difficiles à résoudre.

On rappelle que l'équation (A5-9) est équivalente à l'équation (A5-10) qui fait intervenir la dérivée totale D/Dt :

$$DU/Dt = 0 \text{ pour } dx/dt = \lambda \quad \text{A5-10}$$

Il existe différents schémas numériques de résolution de l'équation de convection. Citons à titre d'exemple le schéma décentré amont explicite et implicite, le schéma de Preissmann, le schéma de Crank-Nicholson ou encore la méthode des caractéristiques. C'est cette dernière qui a été choisie.

Si l'on considère la variété des techniques qui ont été proposées pour résoudre les PBEs dans le cadre des procédés de cristallisation, il s'avère que peu de ces méthodes sont basées sur la méthode des caractéristiques (MOC pour Method Of Characteristics). La méthode des caractéristiques évite les erreurs numériques de diffusion et des solutions oscillantes provoquées par la discrétisation du terme de croissance, particulièrement quand les phénomènes raides ou discontinus particuliers ont lieu en suspension [8-14].

L'algorithme que nous proposons ici [15] présente l'avantage d'une représentation originale de la nucléation, permettant de prendre en compte l'effet de la durée d'exposition des cristaux aux impuretés.

La méthode des caractéristiques, du fait de la simplicité de son implémentation et de sa stabilité, a été choisie pour la résolution du PBE. Elle sera d'abord appliquée au cas du système pur avec une dimension caractéristique (la longueur), et en absence d'agglomération et d'attrition, puis la méthode sera étendue au système impur avec ces mêmes hypothèses.

5.3.1 Cas du système pur

Il est généralement admis, lorsqu'il s'agit de modéliser la cristallisation, que la croissance cristalline est indépendante de la taille (hypothèse de Mc Cabe) et que cette croissance dépend essentiellement de la sursaturation.

La vitesse de croissance du cristal est d'habitude définie comme la vitesse à laquelle une taille spécifique ou caractéristique moyenne de la particule solide augmente.

$$G(t) = \frac{dL}{dt} \quad \text{A5- 11}$$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le modèle BCF est plutôt polyvalente car il peut être utilisé pour représenter des mécanismes de croissance divers. Ce modèle correspond grossièrement aux deux situations suivantes en fonction de la sursaturation:

$$\exists \beta_c, G \propto \beta^2 \text{ pour les faibles valeurs de } \beta (\beta > \beta_c) \text{ et } G \propto \beta \text{ pour } \beta > \beta_c \quad \text{A5- 12}$$

L'expression (A5-12) explique en grande partie le recours à des expressions simplifiées de la croissance bien qu'elles soient exemptes de signification physique. Dans notre étude nous avons ainsi utilisé l'expression suivante:

$$G_o(t) = \frac{dL}{dt} = k_g \sigma(t)^i \quad \text{A5- 13}$$

Où le suffixe *o* fait référence à la vitesse de croissance en milieu pur. Dans l'équation (A5-13), l'exposant *i* dépend du mécanisme de croissance et du niveau de sursaturation. En pratique, dans les modèles théoriques standards publiés, cet exposant varie entre 1 et 2.

La quantité totale de solide produit est donnée par le volume total des particules générées, lequel est calculé par l'intégration de la distribution granulométrique totale de la façon suivante :

$$C_s(t) = \frac{\rho_s \varphi_p}{M_s} \int_{L^*}^{\infty} \psi(L, t) L^3 dL \cong \frac{\rho_s \varphi_p}{M_s} \int_0^{\infty} \psi(L, t) L^3 dL \quad \text{A5- 14}$$

Où, ρ_s (kg/m³) et M_s (mol/kg) sont la masse volumique et la masse molaire du composé solide respectivement, φ_p est le facteur de forme volumique.

Un bilan massique élémentaire permet de calculer à chaque instant l'évolution de C(t) et donc celle de $\sigma(t)$, à condition d'avoir accès à la courbe de solubilité du produit $C^*(t)$:

$$C(t) = C_0 - C_s(t) \quad \text{A5- 15}$$

Où C_0 est la concentration initiale en soluté, exprimée généralement en kg/kg de solvant ou de solution.

De plus, lors de la cristallisation, la solution est sursaturée et $\sigma > 0$, la condition qui suit est de ce fait toujours remplie :

$$\forall t \in \mathbb{R}^+, \forall v \in [0, t], \quad G(t) > 0 \quad \text{A5- 16}$$

Maintenant, on définit une courbe caractéristique qui permet de décrire la distribution de taille des cristaux nucléés à un temps donné ν :

$$\forall t \in \mathbb{R}^+, \forall \nu \in [0, t], \tilde{L}_\nu(t) = \int_\nu^t G(t') dt' \quad \text{A5-17}$$

Comme le montre la figure 6-1, la distribution de taille des cristaux (CSD) le long d'une courbe caractéristique est définie ainsi :

$$\tilde{\psi}_\nu(t) = \psi(\tilde{L}_\nu(t), t) \quad \text{A5-18}$$

De cette façon, on peut écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\tilde{\psi}_\nu(t)}{dt} = \frac{\partial \psi(\tilde{L}_\nu(t), t)}{\partial t} + \frac{\partial \tilde{L}_\nu(t, \nu)}{\partial t} \frac{\partial \psi(\tilde{L}_\nu(t), t)}{\partial L} \\ \quad = \frac{\partial \psi(\tilde{L}_\nu(t), t)}{\partial t} + G(t, \nu) \frac{\partial \psi(\tilde{L}_\nu(t), t)}{\partial L} \\ \frac{d\tilde{\psi}_\nu(t)}{dt} = 0 \end{array} \right. \quad \text{A5-19}$$

Il s'en suit alors que $\tilde{\psi}_\nu$ ne dépend pas de t , ce qui signifie que la solution de l'équation (A5-6) est totalement déterminée par la condition aux limites (A5-8) et par la résolution de l'équation (A5-16) décrivant l'évolution au cours du temps des courbes caractéristiques :

$$\forall t \in \mathbb{R}^+, \forall \nu \in [0, t]$$

$$\psi(\tilde{L}_\nu(t), t) = \tilde{\psi}_\nu(t) = \tilde{\psi}_\nu(\nu) = \psi(0, \nu) \quad \begin{array}{l} \text{A5-20} \\ \text{A5-21} \end{array}$$

$$\psi(\tilde{L}_\nu(t), t) = \frac{R_N(\nu)}{G(\nu)}$$

Intéressons nous maintenant à l'équation (A5-21). Nous pouvons montrer que cette dernière permet la détermination de la CSD pour chaque pas de temps et de taille, c'est-à-dire que chaque point (L, t) de l'espace des phases, peut être représenté grâce à l'équation (A5-16). Pour cela, nous allons considérer l'application suivante:

$$\lambda_t: [0, t] \rightarrow \mathbb{R}^+, \quad \nu \mapsto \tilde{L}_\nu(t)$$

$$\forall t \in \mathbb{R}^+, \lambda_t \text{ est clairement continue et,}$$

$$\forall t \in \mathbb{R}^+, \forall \nu \in [0, t], \quad \frac{d\lambda_t}{d\nu}(\nu) = -G(\nu) \quad \text{A5-22}$$

D'après l'équation (A-22), λ_t est monotone et strictement décroissante. De ce fait, elle est réversible et a une réciproque $\lambda_t^{-1}: [0, t] \rightarrow [0, \tilde{L}_0(t)]$.

Il s'en suit que les courbes caractéristiques ne subissent pas de chocs ou de raréfaction.

Ainsi, la fonction de densité de population peut être calculée de la façon suivante :

$$\forall t \in \mathbb{R}^+, \forall L \in [0, \tilde{L}_0(t)],$$

$$\psi(L, t) = \frac{R_N(\lambda_t^{-1}(L))}{G(\lambda_t^{-1}(L))}$$

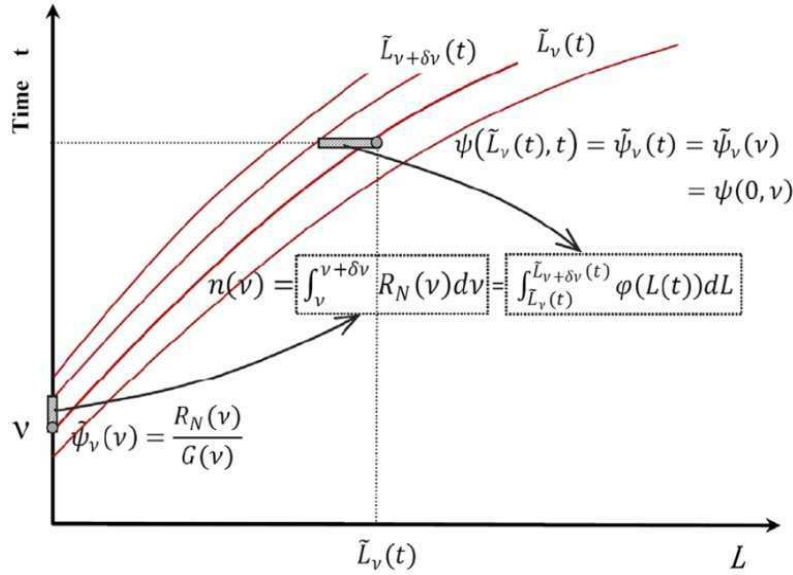


Figure 5- 1: Représentation schématique de la correspondance entre le nombre de particules nucléées à un temps v et la distribution totale au temps t .

La semi-discrétisation en taille de la fonction densité de population se fait de la façon suivante. Considérons des pas de temps successifs, le variable de temps v est discrétisée de la façon suivante :

$$\forall t \in \mathbb{R}^+, \forall v \in [0, t], L_i(t) = \tilde{L}_{v_i}(t) \quad \text{A5- 24}$$

$$\Psi_i(t) = \int_{L_i(t)}^{L_{i-1}(t)} \psi(L, t) dL$$

D'après l'équation (A5-21) et en supposant le changement de variable suivant:

$$\begin{cases} v = \lambda_t^{-1}(L) \\ L = \tilde{L}_v(t), \frac{dL}{dv} = -G(v) \end{cases} \quad \text{A5- 25}$$

On obtient:

$$\Psi_i(t) = \int_{L_i(t)}^{L_{i-1}(t)} \psi(L, t) dL = \int_{v_{i-1}}^{v_i} \psi(\tilde{L}_v(t), t) G(v) dv = \int_{v_{i-1}}^{v_i} R_N(v) dv \quad \text{A5- 26}$$

Comme illustré sur la figure 5-1, il en résulte que l'intégration en taille de la fonction ψ in size entre $L_i(t)$ et $L_{i-1}(t)$, à un temps donné t , revient à intégrer la fonction ψ en temps v entre v_{i-1} et v_i , pour une taille donnée. De ce fait, le résultat de l'intégration ne dépend plus du temps t .

Par conséquent, la résolution du système d'équations (A5-6&8), revient à résoudre les deux sous systèmes présentés ci-dessous et qui sont couplés par l'opérateur intégral G . Afin de simplifier les notations, on se référera encore à cet opérateur par la lettre G après discrétisation:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dL_i}{dt}(t) = G(t) \\ L_i(v_i) = 0 \end{array} \right\}; \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\Psi_i}{dt}(t) = 0 \\ \Psi_i(v_i) = \int_{v_{i-1}}^{v_i} R_N(v) dv \end{array} \right.$$

N'importe quel schéma de discrétisation en temps peut être utilisé afin de résoudre conjointement les deux sous systèmes (A5-27). Nous avons opté pour une même discrétisation des temps t et v . Le même intervalle d'échantillonnage et même pas de temps dt seront utilisés pour balayer t et v . Ceci conduit au schéma numérique suivant :

```

k = 0 ;
while t_k < t_end do
  for i = 1, k - 1 do
    L_i(t_k) = L_i(t_{k-1}) + \int_{t_{k-1}}^{t_k} G\Psi(t)dt ;
  end
  L_k(t_k) = 0;
  \Psi_k(t) = \int_{t_{k-1}}^{t_k} R_N(v)dv ;
  k = k + 1 ;
end

```

5.3.2 Cas du système impur

A partir de l'expression classique proposée dans le modèle KM, nous avons introduit un terme v dans l'expression de G de la façon suivante :

$$G(t) = G_0(t) \left(1 - \alpha \frac{KC_i}{1 + KC_i} \left[1 - \exp \left(-\frac{(t-v)}{\tau} \right) \right] \right) \quad \text{A5- 28}$$

$$= k_g \Delta C(t)^i \left(1 - \alpha \frac{KC_i}{1 + KC_i} \left[1 - \exp \left(-\frac{(t-v)}{\tau} \right) \right] \right)$$

Le terme v représente la date de naissance d'un cristal par nucléation, alors que le temps t fait référence au temps d'expérimentation. De cette façon, le terme $(t-v)$ représente le temps d'exposition d'un cristal à l'impureté. En d'autres termes, bien qu'ils soient exposés à la même sursaturation, deux cristaux distincts pris à un temps t donné, n'auront pas la même vitesse de croissance G .

L'introduction de l'équation (A5-28) dans l'EBP appliquée à la cristallisation (équation (A5-6)) implique l'utilisation d'un nouveau bilan de population qui tient compte à la fois des variables classiques l et t , mais également du moment de l'apparition par nucléation d'une particule donnée v :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \phi(L, t, v)}{\partial t} + G(t, v) \frac{\partial \phi(L, t, v)}{\partial L} = 0 \\ \phi(L, 0, v) = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{A5- 29} \\ \text{A5- 30} \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi(0, t, v) = \frac{R_N(t)}{G(t, v)} \delta(t - v) \end{array} \right. \quad \text{A5- 31}$$

Et la définition standard de la distribution de taille des cristaux s'écrit alors de la façon suivante :

$$\psi(L, t) = \int_0^\infty \phi(L, t, \nu) d\nu = \int_0^t \phi(L, t, \nu) d\nu \quad \text{A5- 32}$$

Afin de tenir compte de la distribution des vitesses de croissance, résultat de l'adsorption d'impuretés, le système (A5-29, A5-31) va être considéré.

Comme nous l'avons précédemment expliqué, l'opérateur intégral vitesse de croissance G est une fonction complexe de variables physiques et cinétiques qui dépendent du temps et qui, à travers la dépendance indirecte de la concentration vis-à-vis de la taille, dépendent également de la distribution granulométrique globale à cet instant, comme l'explique l'équation suivante :

$$G(t, \nu) = f \left(t, \nu, C^*, m_s \propto \int_0^\infty \phi(L', t, \nu) L'^3(t) dL' \right) \quad \text{A5- 33}$$

Où m_s est la masse totale du solide cristallisé.

Considérons maintenant la courbe caractéristique définie par :

$$\forall t \in \mathbb{R}^+, \forall (\nu, \mu) \in [0, t]^2, \quad \tilde{L}_\mu(t, \nu) = \int_\mu^t G(t', \nu) dt' \quad \text{A5- 34}$$

La fonction de distribution de taille le long d'une courbe caractéristique donnée est notée de la façon suivante :

$$\tilde{\phi}_\mu(t) = \phi(\tilde{L}_\mu(t, \nu), t, \nu) \quad \text{A5- 35}$$

Nous pouvons alors écrire:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\phi}_\mu(t, \nu)}{\partial t} &= \frac{\partial \phi(\tilde{L}_\mu(t, \nu), t, \nu)}{\partial t} + \frac{\partial \tilde{L}_\mu(t, \nu)}{\partial t} \frac{\partial \phi(\tilde{L}_\mu(t, \nu), t, \nu)}{\partial L} \\ &= \frac{\partial \phi(\tilde{L}_\mu(t, \nu), t, \nu)}{\partial t} + G(t, \nu) \frac{\partial \phi(\tilde{L}_\mu(t, \nu), t, \nu)}{\partial L} \end{aligned} \quad \text{A5- 36}$$

$$\frac{\partial \tilde{\phi}_\mu(t, \nu)}{\partial t} = 0$$

Il s'ensuit que $\tilde{\phi}_\mu(t, \nu)$ ne dépend pas du temps t , et nous pouvons également conclure que:

$$\forall t \in \mathbb{R}^+, \forall (\nu, \mu) \in [0, t]^2,$$

$$\phi(\tilde{L}_\mu(t, \nu), t, \nu) = \tilde{\phi}_\mu(t, \nu) = \tilde{\phi}_\mu(\mu, \nu) = \phi(0, \mu, \nu) \quad \text{A5- 37}$$

$$\phi(\tilde{L}_\mu(t, \nu), t, \nu) = \delta(\mu - \nu) \frac{R_N(\mu)}{G(\mu, \nu)} \quad \text{A5- 38}$$

Le principe de la résolution numérique est le même que celui développé dans le cas du système pur et précisé sur la figure 5-1.

Afin de discrétiser en taille de la fonction densité de population, la variable de temps μ est discrétisée le long de pas de temps successifs, $\mu \in \{\mu_i, i \in \mathbb{N}\}$, et nous définissons la fonction de distribution suivante :

$\forall t \in \mathbb{R}^+, \forall v \in [0, t]$

$$L_i(t) = \tilde{L}_{\mu_i}(t, v) \quad \text{A5- 39}$$

$$\Phi_i(t, v) = \int_{L_i(t, v)}^{L_{i-1}(t, v)} \phi(L, t, v) dL \quad \text{A5- 40}$$

$$\Psi_i(t) = \int_0^t \Phi_i(t, v) dv \quad \text{A5- 41}$$

En utilisant l'équation (A5-36) et en mettant :

$$\begin{cases} \mu = \lambda_{t, v}^{-1}(L) \\ L = \tilde{L}_{\mu}(t, v), \quad \frac{dL}{d\mu}(\mu) = -G(\mu, v) \end{cases} \quad \text{A5- 42}$$

$$\text{On obtient: } \Phi_i(t, v) = \int_{L_i(t, v)}^{L_{i-1}(t, v)} \phi(L, t, v) dL \quad \begin{matrix} \text{A5- 43} \\ \text{A5- 44} \end{matrix}$$

$$= \int_{\mu_{i-1}}^{\mu_i} \phi(\tilde{L}_{\mu}(t, v), t, v) G(\mu, v) d\mu \quad \begin{matrix} \text{A5- 45} \\ \text{A5- 46} \end{matrix}$$

$$= \int_{\mu_{i-1}}^{\mu_i} \delta(\mu - v) R_N(\mu) d\mu$$

$$= \begin{cases} R_N(v) & \text{if } v \in [\mu_{i-1}; \mu_i] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Il s'ensuit:

$$\Psi_i(t) = \int_0^t \Phi_i(t, v) dv = \int_{\mu_{i-1}}^{\mu_i} R_N(v) dv \quad \text{A5- 47}$$

Par conséquent, la résolution du système d'équations (A5-6 & 8) en présence d'impuretés, revient à résoudre les deux sous systèmes présentés ci-dessous et qui sont couplés par l'opérateur intégral G.

$$G(t) = f\left(t, \mu_i, C^*, C_s \propto m_s \propto \sum_i \Psi_i(\mu_i) L_i^3(t)\right) \quad \text{A5- 48}$$

$$\quad \text{A5- 49}$$

$$\begin{cases} \frac{dL_i}{dt}(t) = G(t) \\ L_i(\mu_i) = 0 \end{cases}; \begin{cases} \frac{d\Psi_i}{dt}(t) = 0 \\ \Psi_i(\mu_i) = \int_{\mu_{i-1}}^{\mu_i} R_N(\mu) d\mu \end{cases} \quad \text{A5- 50}$$

Le principe de la résolution numérique est le même que celui développé dans le cas du système pur et précisé sur la figure 5-1.

5.4 Conclusion

La caractérisation cinétique de la cristallisation par refroidissement et sans ensemencement de l'oxalate d'ammonium monohydrate pur et en présence d'impuretés, fait appel au formalisme des EBP.

L'originalité du modèle proposé réside dans la prise en compte de la cinétique d'adsorption de l'impureté et du temps d'exposition d'un cristal donné à cette impureté pour une sursaturation donnée. Cependant, le temps d'exposition à l'impureté soulève un problème particulier, celui d'une variable de temps additionnelle dans l'expression du système d'équations (A5-6 & 8). Afin de lever cette difficulté, une méthode des caractéristiques simplifiée a été appliquée.

D'un point de vue physique, les premiers résultats simulés sur l'acide citrique [15], bien que purement théoriques, laissent entrevoir les potentialités d'un tel modèle pour la modélisation de procédés de cristallisation réels, moyennant les phénomènes d'agglomération et de brisure qui, dans le cas présent, n'ont pas été considérés. En effet, le modèle prédit une diminution du rendement ainsi qu'une distribution de taille resserrée et centrée sur des particules de faible taille.

En dépit de la simplicité apparente des deux processus de nucléation et de croissance, la discrétisation de la nucléation et de la croissance pose des problèmes de diffusion et de stabilité numériques qui peuvent être attribuées au caractère hyperbolique des équations du système (6-8). De ce dernier point de vue, il est clair que la méthode de résolution proposée permet de facilement contourner ce problème [15].

Enfin, De telles simulations pourraient être appliquées, par exemple, dans la conception des stratégies de commande visant à l'amélioration de la productivité des cristallisoirs industriels souvent soumis à l'effet des impuretés contenues dans les jus mères. De tels travaux restent à entreprendre.

Références

- [1] A. D. Randolph et M. A. Larson, « Transient and steady state size distributions in continuous mixed suspension crystallizers », *AIChE Journal*, vol. 8, n° 5, p. 639-645, nov. 1962.
- [2] D. Ramkrishna et A. W. Mahoney, « Population balance modeling. Promise for the future », *Chemical Engineering Science*, vol. 57, n° 4, p. 595-606, févr. 2002.
- [3] D. Ramkrishna, « The Solution of Population Balance Equations », in *Population Balances*, San Diego: Academic Press, 2000, p. 117-195.
- [4] D. Ramkrishna, « Birth and Death Functions », in *Population Balances*, San Diego: Academic Press, 2000, p. 47-116.
- [5] A. Mersmann, B. Braun, et M. Löffelmann, « Prediction of crystallization coefficients of the population balance », *Chemical Engineering Science*, vol. 57, n° 20, p. 4267-4275, oct. 2002.
- [6] A. W. Mahoney et D. Ramkrishna, « Efficient solution of population balance equations with discontinuities by finite elements », *Chemical Engineering Science*, vol. 57, n° 7, p. 1107-1119, avr. 2002.
- [7] Liao, Y.; Lucas, D, « A literature review of theoretical models for drop and bubble breakup in turbulent dispersions », *Chemical Engineering Science*, p. 3389-3406, 2009.
- [8] S. Kumar et D. Ramkrishna, « On the solution of population balance equations by discretization--III. Nucleation, growth and aggregation of particles », *Chemical Engineering Science*, vol. 52, n° 24, p. 4659-4679, déc. 1997.
- [9] H. Briesen, « Simulation of crystal size and shape by means of a reduced two-dimensional population balance model », *Chemical Engineering Science*, vol. 61, n° 1, p. 104-112, janv. 2006.
- [10] S. Qamar et G. Warnecke, « Numerical solution of population balance equations for nucleation, growth and aggregation processes », *Computers & Chemical Engineering*, vol. 31, n° 12, p. 1576-1589, déc. 2007.
- [11] S. Qamar et G. Warnecke, « Solving population balance equations for two-component aggregation by a finite volume scheme », *Chemical Engineering Science*, vol. 62, n° 3, p. 679-693, févr. 2007.
- [12] S. Qamar, A. Ashfaq, G. Warnecke, I. Angelov, M. P. Elsner, et A. Seidel-Morgenstern, « Adaptive high-resolution schemes for multidimensional population balances in crystallization processes », *Computers & Chemical Engineering*, vol. 31, n° 10, p. 1296-1311, oct. 2007.
- [13] S. Kumar et D. Ramkrishna, « On the solution of population balance equations by discretization--II. A moving pivot technique », *Chemical Engineering Science*, vol. 51, n° 8, p. 1333-1342, avr. 1996.
- [14] S. Kumar et D. Ramkrishna, « On the solution of population balance equations by discretization--I. A fixed pivot technique », *Chemical Engineering Science*, vol. 51, n° 8, p. 1311-1332, avr. 1996.
- [15] F. Févotte et G. Févotte, « A method of characteristics for solving population balance equations (PBE) describing the adsorption of impurities during crystallization processes », *Chemical Engineering Science*, vol. 65, n° 10, p. 3191-3198, mai. 2010.

Liste des figures

Figure 5- 1: Représentation schématique de la correspondance entre le nombre de particules nucléées à un temps t_v et la distribution totale au temps t_v 345

Annexe 5-2 : Démonstration chapitre 5

La concentration de solide $C_s(t)$ est calculée après intégration du nombre total de particules présentes dans le milieu à un instant t .

Soit $dv(L)$ le volume d'une particule de taille caractéristique L , ϕ_v son facteur de forme volumique ($\pi/6$ pour des cristaux sphériques) et ρ_s la masse volumique de l'AO, on peut alors écrire:

$$v(L, t) = \phi_v L(t)^3 \Rightarrow m(L, t) = \rho_s \phi_v L(t)^3 \quad \text{A5-51}$$

Soit $\psi(L, t)$ (in $(\#.m^{-1}.s^{-1}).m^{-3}$) la fonction de distribution de densité de population (PDF) définie pour une unité de volume de la suspension, $C_s(t)$ se calcule de la façon suivante :

$$C_s(t) = m_{\text{Total}}(t) = \rho_s \phi_s \int_0^{L_{\text{max}}} \psi(L, t) L(t)^3 dL \quad \text{A5-52}$$

Quelle que soit l'expression adoptée pour la cinétique de croissance dès lors qu'il s'agit d'une fonction du type $G(t) = k_g g(\beta(t)) = dL/dt$ où $g(\beta(t))$ représente l'effet de la sursaturation $\beta(t)$ sur la croissance cristalline (i.e. $g = \beta+1$, $g = (\beta+1)^2$) et k_g est le coefficient cinétique de croissance en (m/s).

$$\text{Il s'ensuit que : } C_s(t) = \rho_s \phi_s \int_0^{L_{\text{max}}} \psi(L, t) L(t)^3 dL = \rho_s \phi_s \int_0^{L_{\text{max}}} \psi(L, t) \left[\int_v^t G(\tau) d\tau \right]^3 dL \quad \text{A5-53}$$

où, $v(L, t)$ est le temps de la nucléation d'une particule de taille $L(t)$.

La fonction de densité de population est définie comme :

$$\psi(L, t) = \frac{n(L, t)}{dL} = \frac{R_N(t) dt}{dL} \Rightarrow \psi(L, t) dL = A.n(t) dt \quad \text{A5-54}$$

Où le paramètre A est considéré constant et $n(\beta(t))$ dépend uniquement de la sursaturation (i.e. $n = \exp\left(\frac{-B}{(\ln \beta)^2}\right)$).

A partir des équations précédente l'expression de C_s suivante est obtenue où t_{fin} représente le moment où la cristallisation s'achève :

$$\begin{aligned}
C_s(t) &= A \rho_s \varphi_s \int_0^{t_{\text{fin}}} n(\beta(t)) dt \left[\int_v^t k_g g(\beta(\tau)) d\tau \right]^3 = k_g^3 A \rho_s \varphi_s \int_0^{t_{\text{fin}}} n(\beta(t)) \left[\int_v^t g(\beta(\tau)) d\tau \right]^3 dt \\
&= k_g^3 A \rho_s \varphi_s \chi(\beta(t))
\end{aligned}
\tag{A5-55}$$

Etant donné que l'objectif est d'estimer les paramètres A et k_g à partir des variations au cours du temps des variables mesurables $\beta(t)$ et $C_s(t)$, le rapport $\chi(\beta(t))$, défini par l'équation (A5) ci-dessous est constant.

$$\chi(\beta(t)) = \frac{C_s(t)}{\rho_s \varphi_s \int_0^{t_{\text{fin}}} n(\beta(t)) \left[\int_v^t g(\beta(\tau)) d\tau \right]^3 dt} = k_g^3 A
\tag{A5-56}$$

Le produit $k_g^3 A$ est de ce fait constant pour des expressions données des cinétiques de nucléation et de croissance et un profil de concentration $C(t)$ donné. Par conséquent, la mesure de $C(t)$ ne permet pas d'estimer séparément les paramètres A et k_g .

NNT: 2011 EMSE 0637

NESRINE GHERRAS

EXPERIMENTAL STUDY AND BY POPULATION BALANCES MODELING OF
BATCH COOLING CRYSTALLIZATION KINETICS IN THE ABSENCE AND
PRESENCE OF IMPURITIES.

Speciality: Chemical engineering

Keywords : impurities, crystallization, adsorption, nucleation, growth, ATR-FTIR spectroscopy, modeling.

Abstract :

Hindering effects of impurities on crystal growth are usually assumed to result in the adsorption of impurity species on the crystal surface. In the presence of impurities the growth rate does not depend on supersaturation only, but also on the concentration in impurities and on the contact time of a given particle with inhibiting species (unsteady-state adsorption mechanisms).

Few kinetic models describe such phenomena. Indeed, for process engineering purposes, the available kinetic inhibition models accounting for the effect of impurities (e.g. Kubota-Mullin's approaches), have to be evaluated in industrial situations where complex and distributed features of the crystallizing suspensions are involved (e.g. during batch solution crystallization). Population Balance Equations (PBE) modeling offers an invaluable simulation tool for such evaluation.

With this aim in view, a comprehensive modeling approach based on *in situ* continuous and dispersed phase measurements, and specific PBE simulation was developed to represent and better understand the effect of impurities on the development of batch crystallization processes.

Cooling solution crystallization of Ammonium Oxalate (AO) in water in the absence and presence of Nickel Sulphate at different concentrations was selected as a model system during this study. *In situ* measurements of supersaturation were performed using ATRFTIR spectroscopy and the CSD was assessed thanks to *in situ* image acquisition. The experimental results were simulated after estimating crystallization kinetic parameters, including parameters of models describing the inhibiting adsorption of impurity on the growing crystal surfaces.

Primary and secondary surface nucleation mechanisms as well as growth of the main crystal dimension (length) were described in pure and impure media. The model roughly represents the effects of different cooling rates and impurity concentration on the supersaturation profiles and the CSD of the final particles.

NNT: 2011 EMSE 0637

Nesrine GHERRAS

Etude expérimentale et modélisation par bilans de populations des cinétiques de nucléation de croissance d'opérations discontinues de cristallisation par refroidissement en absence et en présence d'impuretés.

Spécialité: Génie des procédés

Mots clefs : impuretés, cristallisation, adsorption, nucléation, croissance, spectroscopie ATR-FTIR, modélisation.

Résumé :

De façon évidente, la pratique industrielle de la cristallisation ne peut éviter la présence d'impuretés indésirables produites suite aux nombreuses réactions chimiques précédant les étapes de cristallisation. Même en quantités infimes, les impuretés présentes dans les jus mères peuvent affecter de façon considérable la cristallisation et la qualité du produit obtenu. Dans ce contexte, les technologies de mesures en ligne fournissent un apport considérable en permettant l'obtention d'informations riches, en temps réel et de façon quasi-continue sur l'évolution des phases liquide et dispersée.

L'objectif du présent travail est la compréhension des effets des impuretés sur les produits de cristallisations discontinues. Des expériences sont effectuées, sur une installation-pilote, en vue d'étudier les effets des paramètres opératoires de cristallisation de l'oxalate d'ammonium monohydrate pur et en présence de sulfate de nickel (impureté) sur la taille et la forme des cristaux produits. Pour cela, deux techniques analytiques in situ, la spectroscopie ATR FTIR pour la mesure de sursaturation et l'analyse d'image in situ pour l'évaluation des distributions des tailles des cristaux, seront utilisées. A partir des données expérimentales obtenues, nous proposons des modèles cinétiques de nucléation (primaire et secondaire) et de croissance tenant compte de l'action des impuretés et décrivant l'adsorption de celles-ci à la surface des cristaux. Ces modèles sont ensuite exploités pour la mise en place de simulations fondées sur les équations de bilans de populations.

L'originalité de l'approche adoptée réside dans l'emploi du modèle classique de Kubota – Mullin, modifié par l'ajout d'une variable temporelle permettant la prise en compte de la durée d'exposition de chaque cristal aux impuretés. Les résultats de simulation obtenus décrivent de façon satisfaisante l'évolution temporelle de la sursaturation et de la distribution de taille des cristaux.