



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

136019040 4

99 IN PL 006N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

[M] 999 BERNARD-MICHEL, B.

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

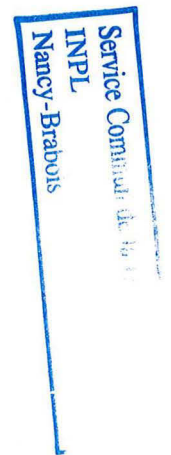
L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

par

Bruno BERNARD-MICHEL
Ingénieur ENSIC

Sujet :

**CARACTERISATION
GRANULOMETRIQUE ET MORPHOLOGIQUE
DE PARTICULES CRISTALLINES.
APPLICATIONS
EN CRISTALLISATION ET EN PRECIPITATION**



Soutenue publiquement le 12 Janvier 1999, devant la commission d'examen :

Président	E. PLASARI
Rapporteurs :	B. BISCANS P. BOWEN
Examineurs :	H. MUHR (invité) L. SEURON H. VIVIER M.N. PONS

Avant propos

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, au sein du groupe Traitement Acquisition de l'information chimique Simulation Commande des procédés. Je remercie pour leur accueil **Daniel TONDEUR** et **Hans-Günter LINTZ**, ainsi que **Jean-Pierre CORRIOU**, responsable du groupe.

Je remercie vivement Mademoiselle **Marie-Noëlle PONS**, directeur de recherche au CNRS, pour avoir encadré et orienté ce travail. Sa disponibilité, son aide précieuse, ses qualités tant humaines que scientifiques m'ont donné grand plaisir à travailler à ses côtés durant ces trois années.

De même, je remercie Monsieur **Hervé VIVIER**, maître de conférences de l'INPL, qui a co-encadré ce travail. Par sa disponibilité, ses compétences et ses conseils, il a fortement contribué à l'avancement de mes recherches.

J'adresse aussi mes remerciements à Madame **Béatrice BISCANS**, directeur de recherche au CNRS, et à Monsieur **Paul BOWEN** d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Ce travail n'aurait pas abouti sans l'apport fructueux d'étudiants en DEA (**J.P TESTA**, **D. JEANJEAN**, **C. REYTER**, et **M. MERCIER**) et de chercheurs (particulièrement **Hervé MUHR** et **Sohrab ROHANI**). Je souhaite les remercier pour leur contribution.

Ma reconnaissance va également à toutes les personnes du LSGC qui m'ont aidé tout au long de ma thèse (**C. GRANDGIRARD**, **J.F. REMY**, le service atelier, les secrétaires dont **D. STORCK**, ...).

Enfin, je ne saurais oublier tous mes amis (particulièrement **F. SEIDLITZ** pour sa relecture assidue de mon manuscrit) et ma famille ...

Je tiens à dédier ce travail à Madame **WIRTH** (professeur de mathématiques en classes préparatoires) qui, par sa passion des sciences, a su redonner vie à des neurones anesthésiés par l'âge de la déraison ...

RESUMES

RESUME

Les propriétés d'usage des poudres, qui constituent un enjeu industriel particulièrement important, dépendent directement des caractéristiques (composition chimique, taille, morphologie, ...) de ces poudres; ces caractéristiques dépendent elles même du procédé de fabrication mis en jeu qui implique le plus souvent une étape de cristallisation ou de précipitation.

Un outil de quantification morphologique, basé sur un jeu de six paramètres morphologiques 2D et d'un paramètre pseudo-3D, ainsi qu'un outil de classification automatique en groupes morphologiques basé sur l'Analyse en Composantes Principales et l'Analyse Factorielle Discriminante, ont été développés et validés. Ils permettent de différencier la plupart des formes cristallines rencontrées et de quantifier certains phénomènes de cristallisation/précipitation (degré d'agglomération, croissance directionnelle ou stratifiée, pourcentage d'agglomérats, ...).

L'objectif ultime d'une quantification granulométrique et morphologique est d'aboutir à une modélisation à la fois de la taille et de la forme des cristaux. Dans ce travail, la modélisation de la morphologie s'est limitée à la prédiction de la croissance directionnelle des monocristaux dans le cas de l'oxalate de calcium et du pourcentage d'agglomérats dans le cas de la cristallisation du sulfate de cuivre. La modélisation complète de la morphologie est donc loin d'être atteinte, mais ce travail constitue une première étape vers cet objectif.

Les informations quantitatives sur les phénomènes permettent de valider et d'ajuster des modèles complexes de procédé, non plus par rapport à la seule information granulométrique, mais par rapport à plusieurs informations de nature différente (taille, pourcentage d'agglomérats, ...). Cette technique d'ajustement multi-critères a été utilisée dans des études de cristallisation/précipitation. Les paramètres cinétiques obtenus sont en accord avec l'information granulométrique et morphologique expérimentale.

ABSTRACT

End-use properties of powders, which are of a particular interest for industry, depend directly on characteristics (composition, size, shape, ...) of these powders; these characteristics depend on the process involved, which implies most of the time a crystallization or a precipitation step.

A shape quantification tool, based on a set of six 2D-morphological parameters and a pseudo-3D parameter, and an automated classification tool into morphological groups, based on Principal Component Analysis and Factorial Discriminant Analysis, were developed and validated. They allow to differentiate most of crystalline shapes met and to quantify some crystallization/precipitation phenomena (degree of agglomeration, directional and stratified growth, yield of agglomerates, ...).

The final purpose of a size and shape quantification is to end up with a size and shape modelling of crystals. In this work, the morphological modelling was limited to the prediction of monocrystals directional growth in the case of calcium oxalate precipitation and to the prediction of the yield of agglomerates in the case of copper sulfate crystallization. The complete modelling of morphology is not reached yet, but this work is a first step in this way.

Quantitative information on phenomena allows to validate and to fit complex process models, not by comparison with the size information only, but by comparison with several informations of a different nature (size, yield of agglomerates, ...). This multi-criteria fitting technique was used in crystallization/precipitation studies. Kinetic parameters obtained are in agreement with both size and shape experimental information.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Résumé	I
Abstract	II
Sommaire	III

INTRODUCTION	1
PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	8
PARTIE B : MATERIELS ET METHODES	53
PARTIE C : INFLUENCE DE L'AGGLOMERATION SUR LA GRANULOMETRIE ET LA MORPHOLOGIE	90
PARTIE D : CRISTALLISATION DU SULFATE DE CUIVRE PENTAHYDRATE	115
PARTIE E : ETUDES DE PRECIPITATION	159
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	193
ANNEXE A	198
ANNEXE B	201
ANNEXE C	204
ANNEXE D	210
ANNEXE E	213
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	219
NOTATIONS ET SYMBOLES	228

PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.	LA CARACTERISATION GRANULOMETRIQUE.....	8
I.1.	DEFINITIONS	8
I.1.1.	Définition de la taille L d'une particule unique	8
I.1.2.	Caractérisation d'une population de grains.....	9
I.1.3.	Problèmes liés à la caractérisation granulométrique	10
I.1.4.	Conclusion.....	12
I.2.	LES OUTILS DE MESURE	12
I.2.1.	Le tamisage	12
I.2.2.	Le compteur Coulter	13
I.2.3.	Les diffractomètres.....	14
I.2.4.	Les appareils basés sur la sédimentation.....	18
I.2.5.	L'analyse quantitative d'images.....	20
I.2.6.	Comparaison des différents appareils	22
II.	LA CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE.....	25
II.1.	QUANTIFICATION DE LA MORPHOLOGIE	25
II.1.1.	Les facteurs morphologiques simples	28
II.1.2.	Caractérisation par la signature.....	30
II.1.3.	La méthode des moments.....	32
II.1.4.	Méthodes géométriques	33
II.1.5.	La caractérisation morphologique.....	34
II.1.6.	Caractérisation fractale	35
II.2.	LES NOUVELLES TECHNIQUES DE VISUALISATION.....	36
III.	LA CRISTALLISATION/PRECIPITATION.....	38
III.1.	NOTIONS DE SOLUBILITE ET DE SURSATURATION.....	38
III.2.	LES PHENOMENES MIS EN JEU.....	40
III.2.1.	La nucléation	40
III.2.2.	La croissance cristalline.....	41
III.2.3.	L'agglomération.	47
III.2.4.	La brisure	48
III.2.5.	Le Mûrissement d'Ostwald	48
III.2.6.	Les inclusions	48
III.3.	LA THEORIE DES BILANS DE POPULATION	48
III.3.1.	Définitions	48
III.3.2.	Forme générale	50
III.4.	CONCLUSION	52

PARTIE B : MATERIELS ET METHODES

I.	PRISE D'IMAGES ET TRAITEMENT.....	53
I.1.	LA PRISE D'IMAGES	53
I.2.	LE TRAITEMENT DES IMAGES	53
I.2.1.	La microscopie optique	53
I.2.2.	La microscopie électronique	55
II.	LES PARAMETRES EXTRAITS.....	57
II.1.	LES PARAMETRES DE TAILLE	57
II.2.	LE JEU DES PARAMETRE MORPHOLOGIQUES 2D.....	57
II.2.1.	Féret maximum/Féret minimum (F_{\max}/F_{\min}).....	57
II.2.2.	Féret maximum/Diamètre-équivalent-surface (F_{\max}/D_{eq}).....	58
II.2.3.	Facteur de circularité (C)	58
II.2.4.	Facteur de concavité (F_{conc}).....	59
II.2.5.	Robustesse (Ω_1) et Plus grande concavité (Ω_2).....	59
II.2.6.	Féret moyen/Diamètre-équivalent-surface (F_{moy}/D_{eq}).....	61
II.3.	LA DESCRIPTION DE FOURIER	61
II.4.	COMPARAISON MORPHOLOGIE MATHÉMATIQUE/DESCRIPTION DE FOURIER	63
II.4.1.	Les descripteurs de Fourier	64
II.4.2.	La morphologie mathématique	65
II.4.3.	Remarques.....	67
II.5.	LA CARACTÉRISATION PSEUDO-3D	67
III.	LES OUTILS STATISTIQUES.....	71
III.1.	LES TESTS STATISTIQUES	71
III.1.1.	Test sur les variances (Test s).....	71
III.1.2.	Test sur les moyennes (Test μ)	73
III.1.3.	Test U de Mann et Whitney (Test U)	73
III.2.	REPRESENTATIVITE DE L'ECHANTILLONNAGE	74
III.2.1.	Sulfate de cuivre étalé à l'aide d'une spatule vibrante.....	74
III.2.2.	Etalement de cristaux de paracétamol.....	75
III.3.	PRECISION DES RESULTATS	76
III.3.1.	Sulfate de cuivre	76
III.3.2.	Paracétamol.....	76
III.4.	L'ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES	77
III.4.1.	Théorie (Einax <i>et al.</i> , 1997)	77
III.4.2.	Application	79
III.5.	LA CLASSIFICATION AUTOMATIQUE.....	80
III.5.1.	L'Analyse Factorielle Discriminante (Romeder, 1973)	80
III.5.2.	Les réseaux de neurones (Hundal <i>et al.</i> , 1997).....	84
III.5.3.	Application	86

PARTIE C : INFLUENCE DE L'AGGLOMERATION SUR LA GRANULOMETRIE ET LA MORPHOLOGIE

I.	LE PROBLEME DE L'AGGLOMERATION.....	90
I.1.	QUANTIFICATION DE L'AGGLOMERATION.....	90
I.2.	AGGLOMERATION ET MORPHOLOGIE	91
I.2.1.	Agglomération pure	91
I.2.2.	La croissance moléculaire.....	93
I.2.3.	Modèle complet	98
I.3.	STRATEGIES DE MODELISATION	98
I.3.1.	Stratégie classique : modélisation granulométrique uniquement.....	98
I.3.2.	Simulation par analyse d'images : modélisation taille/forme.....	99
I.3.3.	Modélisation taille/état morphologique (monocristal/agglomérat).....	103
II.	SIMULATION DE LA CRISTALLISATION/PRECIPITATION.....	105
II.1.	AGGLOMERATION PURE.....	105
II.1.1.	Cristallisation/précipitation sans ensemencement.....	105
II.1.2.	Cristallisation/précipitation avec ensemencement	107
II.2.	CROISSANCE MOLECULAIRE PURE	108
II.2.1.	Cristallisation/précipitation sans ensemencement.....	108
II.2.2.	Cristallisation/précipitation avec ensemencement	108
II.3.	MODELE INTERMEDIAIRE.....	110
II.3.1.	Cristallisation/précipitation sans ensemencement.....	110
II.3.2.	Cristallisation/précipitation avec ensemencement	112
II.4.	BILAN.....	114

PARTIE D : CRISTALLISATION DU SULFATE DE CUIVRE PENTAHYDRATE

I. INTRODUCTION.....	115
I.1. OBJECTIF	115
I.2. CLASSIFICATION AUTOMATIQUE	115
II. CRISTALLISEUR FERME PAR REFROIDISSEMENT.....	117
II.1. MATERIELS ET METHODES	117
II.2. LES EXPERIENCES REALISEES	119
II.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	119
II.3.1. Expérience 1: sans ensemencement	119
II.3.2. Expérience 2: avec ensemencement.....	120
II.3.3. Comparaison des deux expériences	212
III. CRISTALLISEUR CONTINU PAR REFROIDISSEMENT.....	123
III.1. DESCRIPTION DU CRISTALLISEUR ET MANIPULATION	123
III.2. LES EXPERIENCES REALISEES	124
III.3. REPETABILITE DES EXPERIENCES.....	125
III.4. CARACTERISATION GLOBALE TAILLE/FORME	125
III.5. RESULTATS	127
III.6. MODÉLISATION DU PROCÉDÉ	129
III.6.1. Choix de la modélisation du procédé.....	129
III.6.2. Choix du modèle d'agglomération	134
III.6.3. Choix du facteur de forme	134
III.6.4. Influence de l'outil de mesure sur l'ajustement	135
III.6.5. Choix de la stratégie d'ajustement	136
III.6.6. Bilan de l'étude	140
III.7. CONCLUSION	142
IV. CRISTALLISEUR FERME PAR EVAPORATION.....	143
IV.1. MATERIELS ET METHODES.....	143
IV.2. LES EXPERIENCES REALISEES	145
IV.3. ANALYSE GLOBALE TAILLE/FORME.....	145
IV.4. RESULTATS	146
IV.4.1. Evolution du nombre de cristaux.....	146
IV.4.2. Influences de la masse et du type d'ensemencement	148
IV.5. MODELISATION	152
IV.5.1. Modèle 1 : Croissance moléculaire pure	152
IV.5.2. Modèle 2 : modèle intermédiaire.....	154
V. COMPARAISON DES TROIS PROCEDES.....	156
V.1. POURCENTAGES D'AGGLOMÉRATS EN MASSE	156
V.2. ANALYSE GLOBALE TAILLE/FORME.....	156
V.3. CONCLUSION	158

PARTIE E : ETUDES DE PRECIPITATION

I. PRECIPITATION DE L'OXALATE DE CALCIUM	159
I.1. INTRODUCTION	159
I.2. MATERIELS ET METHODES	160
I.3. REPETABILITE DES EXPERIENCES	161
I.4. CARACTERISATION GLOBALE TAILLE/FORME.....	162
I.5. CLASSIFICATION AUTOMATIQUE DES CRISTAUX.....	163
I.6. RESULTATS.....	167
I.6.1. Répartition des hydrates.....	167
I.6.2. Agglomération.....	167
I.6.3. La croissance directionnelle	168
I.7. MODELISATION	169
I.7.1. Modélisation de la croissance directionnelle.....	169
I.7.2. Modélisation du procédé	173
II. PRECIPITATION DU SULFATE DE BARYUM.....	177
II.1. INTRODUCTION.....	177
II.2. MATERIELS ET METHODES.....	177
II.3. REPETITION D'UNE EXPERIENCE.....	180
II.4. CARACTERISATION GLOBALE TAILLE/FORME	182
II.5. CLASSIFICATION AUTOMATIQUE	184
II.6. RESULTATS	185
II.6.1. Croissance directionnelle des monocristaux	185
II.6.2. Débit d'alimentation et type d'injection	186
II.6.3. Influence du macro- et du micro-mélange	188

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Tout le monde est aujourd'hui conscient des enjeux considérables liés aux problèmes de propriétés d'usage (commodité de stockage, coulabilité, filtrabilité, ...) des poudres dans l'industrie. Or, les propriétés d'usage dépendent directement de caractéristiques telles que la composition chimique, la taille, la forme, la porosité intraparticulaire, et même la couleur des ces poudres; ces caractéristiques dépendent elles-mêmes des procédés de fabrication mis en jeu, lesquels impliquent le plus souvent une étape de cristallisation ou de précipitation.

C'est dans ce vaste champ de recherche que se situe notre étude. Dans cette introduction, nous allons nous attacher à :

- Mieux définir les problèmes posés par les propriétés d'usage aux industriels.
- Fixer les objectifs de notre étude en dégageant ce qui existe et ce qui reste à développer dans ce domaine.
- Préciser les points que nous nous sommes attachés à éclaircir pour progresser dans la maîtrise des problèmes existants.

I. PROPRIETES D'USAGE DES POUDRES

Nous souhaitons montrer dans ce qui va suivre que les problèmes posés par les propriétés d'usage des poudres aux industriels ne sont pas seulement d'ordre granulométrique, mais aussi d'ordre morphologique.

I.1. La porosité interparticulaire

La porosité interparticulaire ϵ d'une poudre se définit comme le rapport entre le volume de vide et le volume total (vide + particules). Elle intervient dans de nombreux modèles concernant les propriétés d'usage des poudres et dépend grandement de la granulométrie et de la morphologie de ces poudres (Figure I-1).

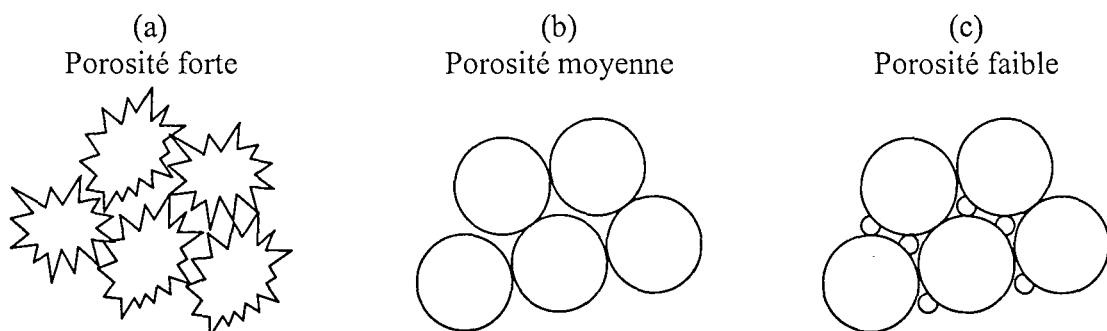


Figure I-1 : Exemples de porosités (a) particules irrégulières de même taille, (b) particules sphériques de même taille, (c) distribution bimodale de sphères.

I.2. Coulabilité

La propriété qui préoccupe tous les utilisateurs de poudres et d'agglomérats est leur coulabilité. En effet, les poudres sont souvent stockées dans des silos avant d'être transportées.

Il faut donc, à un moment donné, vider ces silos. Les problèmes de coulabilité interviennent alors : mécanique des poudres, compressibilité de tassage, mesure des angles de talus, tests d'écoulement sont autant de voies pour la caractériser (Castel, 1996).

I.3. Compacité

La densité apparente d'une poudre (ρ_{app}) s'exprime à partir de la porosité et de la densité des particules solides constituant cette poudre (ρ_c):

$$(I-1) \quad \rho_{app} = (1 - \varepsilon)\rho_c$$

La compacité maximale d'une poudre est un état ordonné dans lequel chaque particule occupe une place telle que le volume interparticulaire soit minimal. Les facteurs influant sur la compacité (donc sur la porosité) sont :

- Pour la particule : sa forme, sa taille, sa distribution.
- Pour le récipient : l'effet de paroi.
- Pour le mode de remplissage : son flux, sa vitesse.
- Pour le mode de compactage : la vibration, la compression.

Au niveau de la morphologie, les particules irrégulières s'arrangent en un empilement plus lâche que celui des particules sphériques, mais se tassent davantage par vibration jusqu'à donner éventuellement une compacité supérieure (Castel, 1996). Au niveau de la granulométrie, d'une part, quand la taille décroît, la cohésion augmente en même temps que la surface spécifique des particules, et par suite, la porosité croît, d'autre part, la compacité augmente avec l'étalement granulométrique, les fines se logeant entre les grosses particules. En réalité, le remplissage des espaces interparticulaires n'est pas chose facile. Même par vibration, c'est un processus lent.

I.4. Stockage

Durant la phase de stockage, les problèmes de mottage (phénomène d'apparition et de renforcement avec le temps des liaisons de grain à grain d'une poudre stockée, sous l'effet de la pression, de la migration des fines, de l'humidité, des variations de température, du collage) préoccupent les industriels. Or, la granulométrie et la morphologie des particules influent de façon importante sur le phénomène de mottage. Plus la surface de contact entre les particules est importante, plus le mottage est important comme l'illustre clairement la Figure I-2.

I.5. Filtration

De nombreuses études concernant l'étape de filtration sont publiées dans la littérature. Leclerc (1996) décrit de façon détaillée les théories relatives à cette opération. La plupart des formules font apparaître un terme de porosité. La granulométrie et la morphologie des poudres influant sur la porosité, il est clair qu'elles influent aussi sur la filtration. En effet, la phase de filtration produit un gâteau humide et il est possible de définir le coefficient d'humidité m_z de ce gâteau :

$$(I-2) \quad m_z = \frac{\text{masse du gâteau humide}}{\text{masse du gâteau séché}} = 1 + \frac{\varepsilon\rho_L}{(1 - \varepsilon)\rho_c}$$

ρ_L étant la densité de la phase liquide.

Là encore, le terme de porosité intervient dans la formule. Plus le coefficient d'humidité est proche de l'unité, plus les coûts de séchage ultérieurs du gâteau sont réduits.

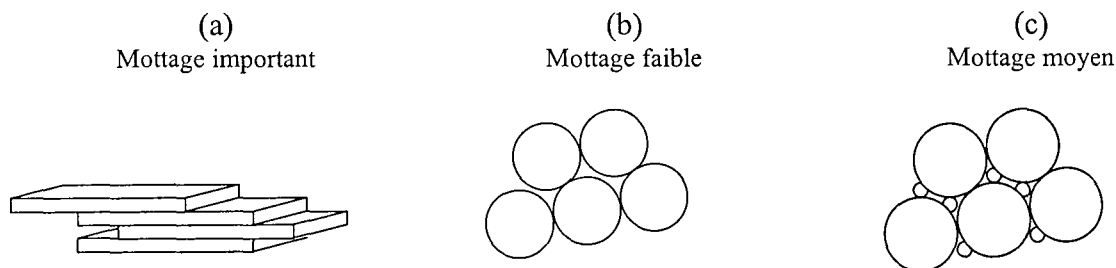


Figure I-2 : Exemples de surfaces de contact (a) plaques de même taille, (b) sphères de même tailles, (c) distribution bimodale de sphères.

II. OBJECTIFS DE L'ETUDE

Dans le schéma de procédé de fabrication de poudre illustré ci-dessous (Figure II-1), il apparaît clairement qu'il faut :

1. Mettre en oeuvre des outils de mesure des variables opératoires V_i , des caractéristiques C_j et de la propriété d'usage P_k étudiée.
2. Développer des modèles ou corrélations reliant la propriété d'usage P_k aux caractéristiques C_j de la poudre.
3. Développer des modèles ou corrélations reliant les caractéristiques C_j de la poudre aux variables opératoires V_i du procédé de cristallisation.
4. Confronter les modèles ou corrélations aux résultats expérimentaux.

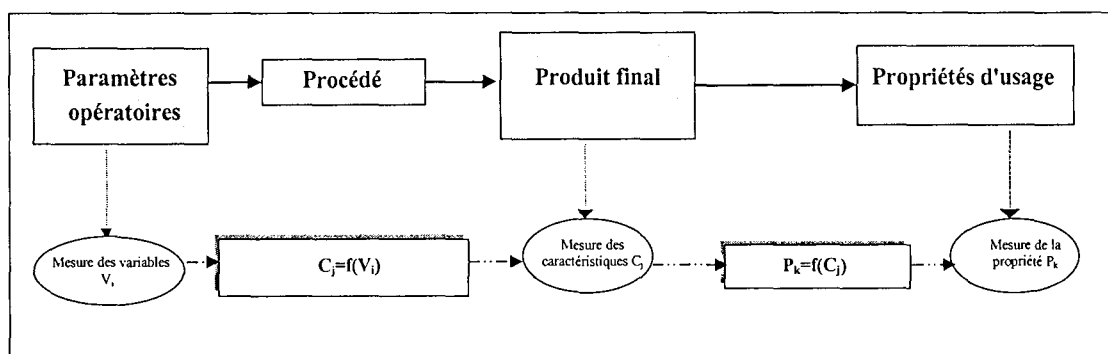


Figure II-1 : Exemple de procédé de fabrication de poudre.

Il existe une demande croissante de la part des industriels pour progresser sur ces différents points car, comme nous allons le montrer dans ce qui suit, il reste encore beaucoup à faire.

II.1. Les outils de mesure

De nombreuses caractéristiques sont quantifiables par des outils de mesure : la composition chimique par dosage, chromatographie ou bien spectrométrie, la taille par les granulomètres classiques (tamisage, diffractométrie, ...), la surface spécifique par la méthode BET, la distribution de tailles des pores par porosimétrie au mercure, ... La seule caractéristique qui n'est pas encore bien quantifiée (et qui reste souvent qualitative) est la

morphologie. **Il est donc nécessaire de développer et de valider un outil capable de quantifier la morphologie des poudres.**

II.2. Relier la propriété d'usage aux caractéristiques

Jusqu'à présent, seule la granulométrie a été reliée aux propriétés d'usage des poudres par l'intermédiaire de corrélations empiriques. Par exemple, la porosité d'un mélange de grains sphériques couvrant une échelle de tailles allant de d_1 à d_2 ($d_1 \ll d_2$) a été étudiée par Caquot (1937) qui a proposé la relation empirique :

$$(II-1) \quad \varepsilon = \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^{1/5}$$

La morphologie est encore peu souvent présente dans les modèles ou corrélations développées. **Seule une quantification de la forme peut permettre d'intégrer des informations morphologiques indispensables à l'élaboration de modèles précis et représentatifs des phénomènes mis en jeu.**

II.3. Relier les caractéristiques aux variables opératoires

Actuellement, seule la granulométrie des cristaux est reliée aux variables opératoires du procédé de cristallisation/précipitation. Par exemple, la taille moyenne en masse des cristaux obtenus dans un cristalliseur (de volume V) continu parfaitement agité et sans agglomération est reliée aux conditions opératoires du procédé par la formule suivante :

$$(II-2) \quad \bar{L} = 4G\tau$$

τ étant le temps de passage dans le réacteur (volume du réacteur/débit d'alimentation) et G la vitesse de croissance des cristaux (directement liée à la sursaturation présente au sein du réacteur). De nombreux autres modèles ont été développés au cours du temps. Au niveau de la granulométrie, les travaux de modélisation sont donc bien avancés. **Il reste maintenant à améliorer ces modèles grâce à une meilleure compréhension des mécanismes liés à certains phénomènes encore peu compris (nucléation, agglomération, ...).**

Au niveau de la morphologie, peu d'études de modélisation ont été menées jusqu'à présent. Ceci s'explique par le fait que les outils de mesure morphologique sont encore récents. De plus, cette modélisation est délicate car elle nécessite une compréhension approfondie des phénomènes mis en jeu en cristallisation/précipitation et de leur répercussion sur la morphologie des cristaux. Or, l'état des connaissances dans ce domaine est presque nul.

La maîtrise des caractéristiques des poudre passe par une modélisation à la fois de la granulométrie et de la morphologie des cristaux. Deux stratégies sont possibles pour atteindre cet objectif :

- La première stratégie consiste à développer un modèle de type "boîte noire" (réseau de neurones, ...) reliant les caractéristiques morphologiques et granulométriques aux conditions opératoires du procédé.
- La seconde stratégie consiste à développer un modèle de connaissance. Cependant, les connaissances étant limitées dans le domaine de la modélisation morphologique, il faut commencer par des modèles granulométriques et morphologiques simples.

La stratégie la plus intéressante au niveau de la recherche est bien sûr le développement d'un modèle de connaissance. **Cependant, avant toute élaboration de modèle, il faut tenter de mieux comprendre la cristallisation/précipitation.** Pour atteindre cet objectif, il faut extraire un maximum d'informations quantitatives sur les phénomènes mis en jeu.

Pour illustrer ce qui vient d'être dit, prenons à titre d'exemple les cristaux d'une poudre d'oxalate de calcium (Figure II-2) obtenue par cristallisation/précipitation. On peut remarquer que de nombreux phénomènes (croissance, agglomération, maclage) influent à la fois sur la taille et sur la forme du produit final obtenu.

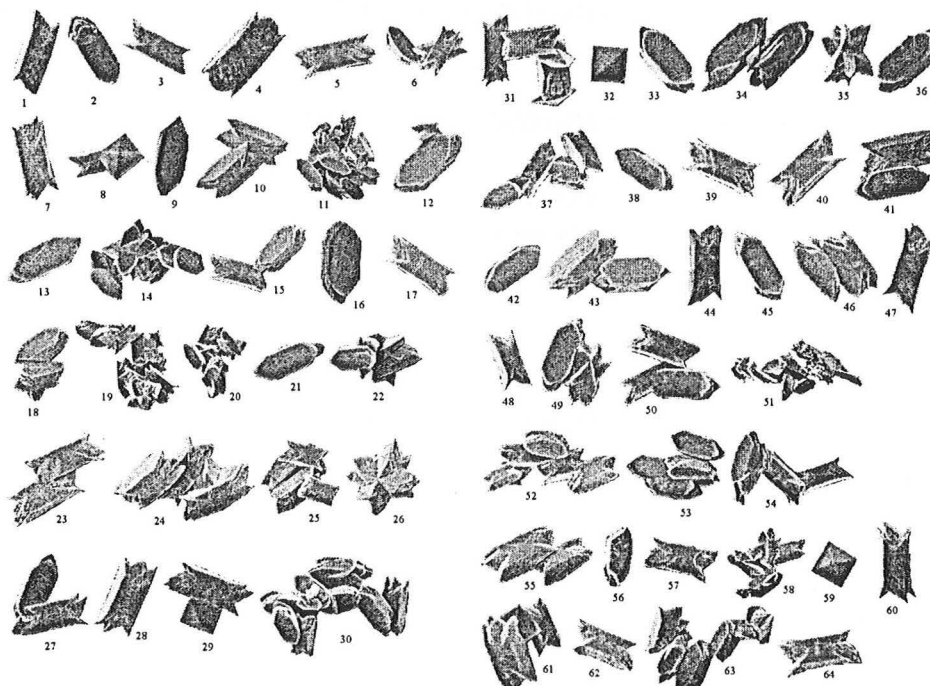


Figure II-2 : Population de 64 cristaux d'oxalate de calcium.

Quelles sont les informations quantitatives intéressantes à extraire de cette population de cristaux ?

1. Le nombre de monocristaux : 29/64 soit 45%.
2. Le nombre de macles : 2/64 (n°26 et n°35) soit 3%.
3. Le nombre d'agglomérats : 33/64 soit 52%.

En ce qui concerne les monocristaux, ils se présentent sous trois formes différentes (n°1, 2 et 32). Les cristaux 1 et 2 sont des cristaux d'oxalate de calcium monohydratés identiques mais reposant sur des faces cristallines différentes. Le cristal 32 est un monocristal d'oxalate de calcium dihydraté. Une autre information intéressante est donc le pourcentage de monocristaux monohydratés : 27/29 soit 93%. D'autre part, le fait que les monocristaux monohydratés puissent reposer sur deux faces différentes permet d'accéder à une information sur la taille de chacune des trois faces de ces monocristaux, et donc de parvenir à une information tridimensionnelle sur la croissance des faces cristallines.

En ce qui concerne la population des agglomérats, il est intéressant de connaître leur degré d'agglomération. Par exemple, le cristal 11 est beaucoup plus aggloméré que le cristal

10, ce qui signifie qu'il a subi un processus d'agglomération plus important au cours de la précipitation.

On peut donc voir par cet exemple qu'une meilleure compréhension du procédé de fabrication et des phénomènes mis en jeu passe par une classification en groupes de formes (monocristaux, agglomérats, macles, ...), suivie d'une étude séparée de chacun de ces groupes afin de quantifier des phénomènes précis (agglomération, croissance, ...). **Il nous faut donc développer un outil permettant de classer les cristaux de façon automatique. De plus, des paramètres morphologiques spécifiques doivent être mis au point afin de quantifier directement certains phénomènes de cristallisation/précipitation (degré d'agglomération pour l'étude de l'agglomération, allongement pour l'étude de la croissance directionnelle par face, ...).**

II.4. Confrontation modèle/résultats expérimentaux

La confrontation d'un modèle à l'expérience constitue l'étape la plus délicate d'une étude de cristallisation/précipitation : il reste encore énormément à faire dans ce domaine comme l'illustre l'exemple suivant d'un échantillon de sulfate de cuivre analysé à la fois par tamisage et par diffractométrie (Figure II-3).

Au niveau de la mesure de la granulométrie par tamisage, il est généralement reconnu qu'elle n'est pas très précise. Cette imprécision est due au nombre limité de tamis utilisés, et à de nombreux problèmes possibles tels que le colmatage.

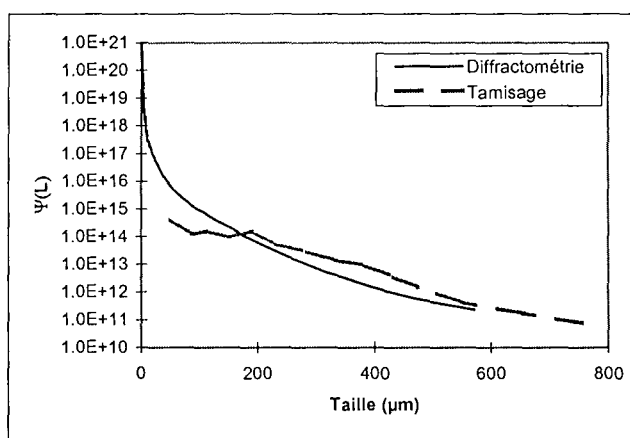


Figure II-3 : Distribution en nombre $\Psi(L)$ ($\text{no.m}^{-3}.\text{m}^{-1}$) d'une population de cristaux de sulfate de cuivre analysés par tamisage et par Malvern.

Au niveau de la mesure de la granulométrie par diffractométrie, les problèmes sont encore nombreux lorsque l'on s'éloigne d'une forme sphérique. La distribution en nombre est souvent surestimée au niveau des petites particules, ceci par la faute de particules "fantômes" (présentes à cause de diffractions de grand angle sur les contours irréguliers des cristaux).

On peut observer que le tamisage donne sensiblement une droite alors que le diffractomètre donne une courbe. Il est évident qu'aucun outil de mesure n'est parfait, surtout en ce qui concerne la caractérisation granulométrique. Cependant, les répercussions sur la détermination des paramètres cinétiques d'un modèle peuvent être très importantes lors de la phase d'ajustement (notre étude aura l'occasion de le prouver). **Avant tout ajustement de modèle à l'expérience, il nous faut donc étudier le principe de fonctionnement des**

appareils granulométriques classiques afin d'en cerner les atouts et faiblesses, et surtout de comprendre ce qu'ils mesurent.

III. PLAN DE L'ÉTUDE

La première partie de ce manuscrit est consacrée à une étude bibliographique sur les outils de caractérisation granulométrique et morphologique, puis sur la théorie de la cristallisation/précipitation.

La seconde partie détaille les principes des outils de quantification morphologique et de classification automatique développés au cours de cette étude.

La troisième partie décrit le principe de la quantification de l'agglomération et développe des modèles granulométriques et morphologiques simples permettant de mieux comprendre l'influence de ce phénomène sur la taille, mais surtout sur la forme des cristaux, lors d'une cristallisation ou d'une précipitation.

Les quatrième et cinquième parties appliquent la technique d'analyse sur des études concrètes de cristallisation (la partie 3 détaille l'étude de la cristallisation du sulfate de cuivre pentahydrate par différents procédés) et de précipitation (la partie 4 décrit les études de précipitation d'oxalate de calcium et de sulfate de baryum en réacteur semi-fermé), l'objectif étant de valider l'outil de mesure mis au point, mais aussi de mieux comprendre l'influence de phénomènes complexes tels que l'agglomération ou la croissance sur la granulométrie et la morphologie des cristaux. Les modèles simples développés dans la troisième partie sont confrontés à nos résultats expérimentaux afin d'en vérifier la cohérence.

PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

OUTILS DE MESURE GRANULOMETRIQUE

-

OUTILS DE MESURE MORPHOLOGIQUE

-

PRECIPITATION ET CRISTALLISATION.

TABLE DES MATIERES

I.	LA CARACTERISATION GRANULOMETRIQUE.....	8
I.1.	DEFINITIONS	8
I.1.1.	Définition de la taille L d'une particule unique	8
I.1.2.	Caractérisation d'une population de grains.....	9
I.1.3.	Problèmes liés à la caractérisation granulométrique	10
I.1.4.	Conclusion.....	12
I.2.	LES OUTILS DE MESURE	12
I.2.1.	Le tamisage	12
I.2.2.	Le compteur Coulter	13
I.2.3.	Les diffractomètres.....	14
I.2.4.	Les appareils basés sur la sédimentation.....	18
I.2.5.	L'analyse quantitative d'images.....	20
I.2.6.	Comparaison des différents appareils	22
II.	LA CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE.....	25
II.1.	QUANTIFICATION DE LA MORPHOLOGIE	25
II.1.1.	Les facteurs morphologiques simples	28
II.1.2.	Caractérisation par la signature	30
II.1.3.	La méthode des moments.....	32
II.1.4.	Méthodes géométriques	33
II.1.5.	La caractérisation morphologique.....	34
II.1.6.	Caractérisation fractale	35
II.2.	LES NOUVELLES TECHNIQUES DE VISUALISATION.....	36
III.	LA CRISTALLISATION/PRECIPITATION.....	38
III.1.	NOTIONS DE SOLUBILITE ET DE SURSATURATION.....	38
III.2.	LES PHENOMENES MIS EN JEU.....	40
III.2.1.	La nucléation	40
III.2.2.	La croissance cristalline.....	41
III.2.3.	L'agglomération.....	47
III.2.4.	La brisure	48
III.2.5.	Le Mûrissement d'Ostwald	48
III.2.6.	Les inclusions	48
III.3.	LA THEORIE DES BILANS DE POPULATION	48
III.3.1.	Définitions	48
III.3.2.	Forme générale	50
III.4.	CONCLUSION	52

I. LA CARACTERISATION GRANULOMETRIQUE

Les outils de mesure granulométrique existant sur le marché sont de plus en plus nombreux, et permettent d'accéder à des distributions en masse, en volume ou bien en nombre. Chaque type d'appareil possède sa propre définition de taille selon la méthode de mesure utilisée :

- par séparation (sédimentation, centrifugation, ...)
- par mesure directe (microscopie)
- par mesure indirecte (diffusion de la lumière, résistométrie).

La connaissance des tailles des particules organiques et minérales est importante aussi bien sur le plan théorique que sur le plan pratique, car la taille affecte les propriétés d'usage des poudres. Cette taille est malheureusement définie de façon ambiguë selon le type d'appareil utilisé (en raison de la forme de la particule, de sa stabilisation, ...) et souvent déterminée avec biais dans la plupart des études (Révillon, 1998).

I.1. DEFINITIONS

I.1.1. Définition de la taille L d'une particule unique

La Figure I-1 montre immédiatement les problèmes rencontrés lors de la définition de la taille d'un objet. En effet, si l'objet n'est pas sphérique, il existe une multitude de possibilités de définitions de la taille caractéristique L (par exemple, le plus grand côté de l'objet, ou bien le diamètre de la sphère de même volume que l'objet). Réduire la description d'un objet à une taille caractéristique unique entraîne une perte inévitable d'information (un cylindre a deux dimensions caractéristiques, un parallélépipède trois, ...).

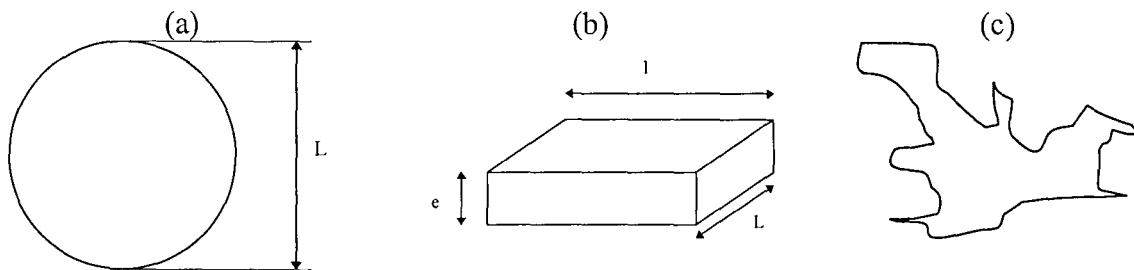


Figure I-1 : Exemple d'objets rencontrés.

Une fois la taille caractéristique L définie, il n'est possible de revenir à une information volumique ou surfacique qu'avec l'aide de facteurs morphologiques :

$$(I-1) \quad V_c = \Phi_v L^3$$

où Φ_v est le facteur de forme volumique et V_c le volume de l'objet.

$$(I-2) \quad A_c = \Phi_A L^2$$

où Φ_A est le facteur de forme surfacique et A_c la surface externe de l'objet.

1.1.2. Caractérisation d'une population de grains.

En cristallisation, le produit final obtenu est constitué d'une multitude de cristaux. L'analyse de la taille de ces cristaux se traduit donc par une distribution granulométrique. Cette distribution peut être exprimée en nombre ou en volume (ou en masse).

Soit $\Psi(L)$, la distribution en nombre de la population. $\Psi(L)dL$ représente le nombre de cristaux par unité de volume de solution dont la taille est comprise entre L et $L+dL$. A partir de cette distribution, le moment d'ordre i de la distribution est défini par :

$$(I-3) \quad \mu_i = \int_0^{\infty} \Psi(L) L^i dL$$

On peut alors résumer l'information granulométrique par la taille moyenne en nombre :

$$(I-4) \quad \bar{L}_N = \frac{\mu_1}{\mu_0}$$

et par l'écart-type de la distribution :

$$(I-5) \quad \sigma_N = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_0} - \frac{\mu_1^2}{\mu_0^2}}$$

Soit $\Gamma(L)$, la distribution en volume de la population. $\Gamma(L).dL$ représente le volume de cristaux par unité de volume de solution dont la taille est comprise entre L et $L+dL$. $\Psi(L)$ et $\Gamma(L)$ sont liées :

$$(I-6) \quad \Gamma(L) = \Phi_{VM}(L) L^3 \Psi(L)$$

où $\Phi_{VM}(L)$ est le facteur de forme volumique moyen en nombre des cristaux de taille L .

$$(I-7) \quad \Phi_{VM}(L) = \int_0^{\infty} \Theta_v(L, \Phi_v) \Phi_v d\Phi_v$$

$\Theta_v(L, \Phi_v)d\Phi_v$ représentant la fraction de cristaux d'une taille comprise entre L et $L+dL$, dont le facteur de forme est compris entre Φ_v et $\Phi_v+d\Phi_v$.

La taille moyenne en volume s'exprime par l'expression suivante :

$$(I-8) \quad \bar{L}_V = \frac{\int_0^{\infty} \Phi_{VM}(L) L^4 \Psi(L) dL}{\int_0^{\infty} \Phi_{VM}(L) L^3 \Psi(L) dL}$$

Si la forme des cristaux ne dépend pas de L , alors l'équation (I-8) se simplifie, et la taille moyenne en volume s'exprime par :

$$(I-9) \quad \bar{L}_V = \frac{\mu_4}{\mu_3}$$

I.1.3. Problèmes liés à la caractérisation granulométrique

En cristallisation, il est souvent nécessaire de passer d'une distribution granulométrique en volume à une distribution en nombre (ou vice versa). Ce passage nécessite une information sur la morphologie des cristaux. En effet, d'après l'équation (I-6), on a :

$$(I-10) \quad \Psi(L) = \frac{\Gamma(L)}{\Phi_{VM}(L)L^3}$$

Or, l'information morphologique, exprimée par Φ_{VM} , est bien souvent inconnue. Le passage de la distribution en volume à la distribution en nombre (ou vice versa) devient donc problématique.

Prenons un exemple théorique : considérons une population de cristaux constitués de monocristaux de type I (Figure I-2a) et de type II (Figure I-2b).

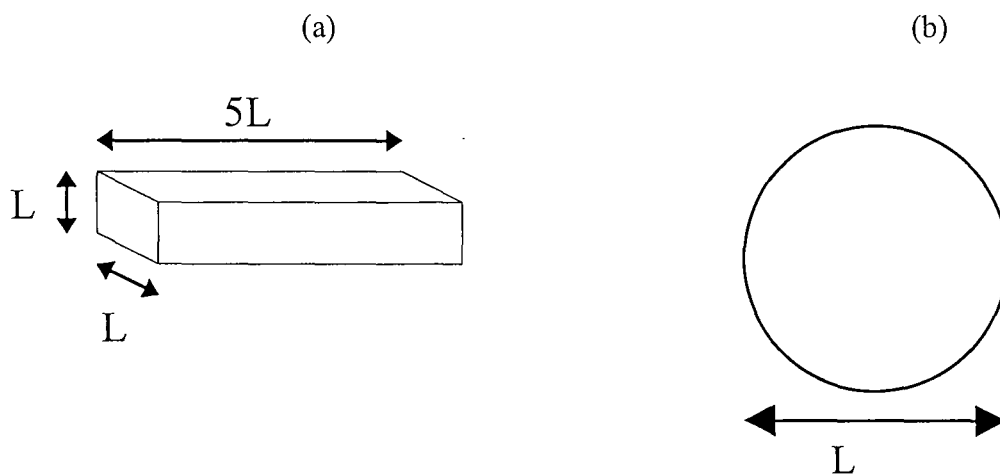


Figure I-2: (a) Monocristal de type I (parallépipède rectangle), (b) Monocristal de type II (sphère).

Considérons que la distribution massique de la Figure I-3a est obtenue par tamisage. La définition de la taille caractéristique L est donc la largeur des particules.

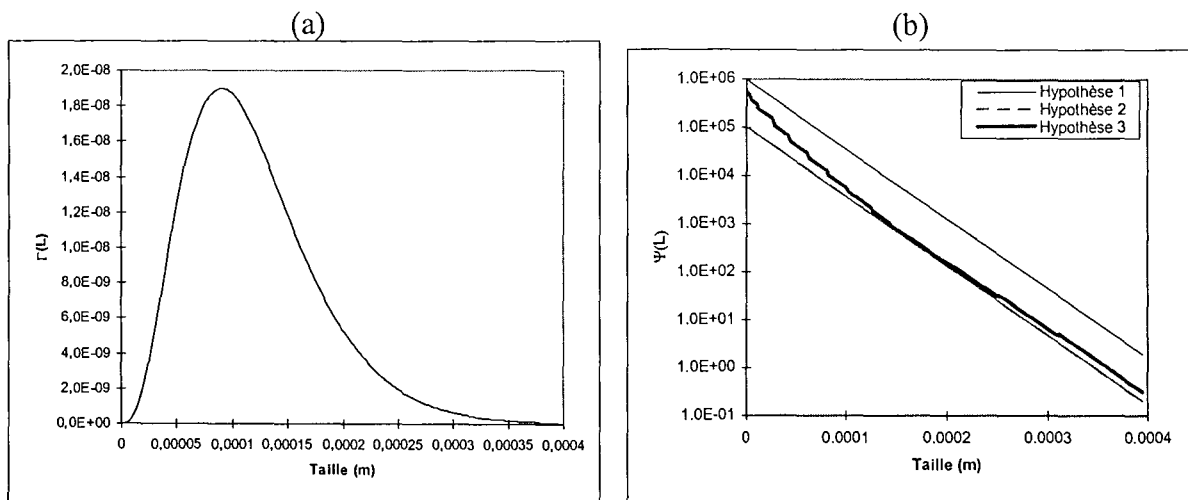


Figure I-3 : (a) Distribution en masse, (b) Distribution en nombre. (Hypothèse 1 : $\Phi_{VM}(L)=\pi/6$, Hypothèse 2 : $\Phi_{VM}(L)=5$, Hypothèse 3 : $\Phi_{vi} = \pi/6$ et $\Phi_{vi} = 5$).

Pour les monocristaux de type I : $V_C = LxLx5L = 5L^3 = \Phi_{V_i} L^3$ d'où $\Phi_{V_i} = 5$.

Pour les monocristaux de type II : $\Phi_{V_{ii}} = \pi/6$.

Pour le passage à une distribution en nombre, plusieurs hypothèses sont possibles.

Hypothèse 1 :

On considère que tous les cristaux ont un facteur de forme $\Phi_{V_M} = \Phi_{V_{ii}} = \pi/6$. La distribution obtenue se trouve sur la Figure I-3b. C'est l'hypothèse la plus souvent utilisée en cristallisation/précipitation.

Hypothèse 2 :

On considère que tous les cristaux ont un facteur de forme $\Phi_{V_M} = \Phi_{V_i} = 5$. La distribution obtenue se trouve sur la Figure I-3b.

Hypothèse 3 :

Dans la réalité, il est très rare que Φ_V soit constant. Les hypothèses 1 et 2, pourtant très souvent utilisées en première approximation, ne sont donc quasiment jamais valables. Pour illustrer ce propos, la granulométrie d'une population de cristaux de sulfate de cuivre a été analysée par tamisage. Une étude de la morphologie des cristaux par analyse d'images sur chaque tamis montre que la forme des cristaux évolue avec la taille (Figure I-4a et b, l'indice de concavité I.C. et le facteur d'allongement F_{\max}/F_{\min} sont des paramètres morphologiques définis dans le paragraphe II.2 de la partie B). Le facteur de forme Φ_V dépend donc de L. L'analyse d'images étant basée sur des images 2D, il n'est malheureusement pas toujours possible d'atteindre $\Phi_{V_M}(L)$. Cependant, dans notre exemple théorique, on connaît le facteur de forme de chacun des groupes morphologiques ($\Phi_{V_{ii}} = \pi/6$ et $\Phi_{V_i} = 5$).

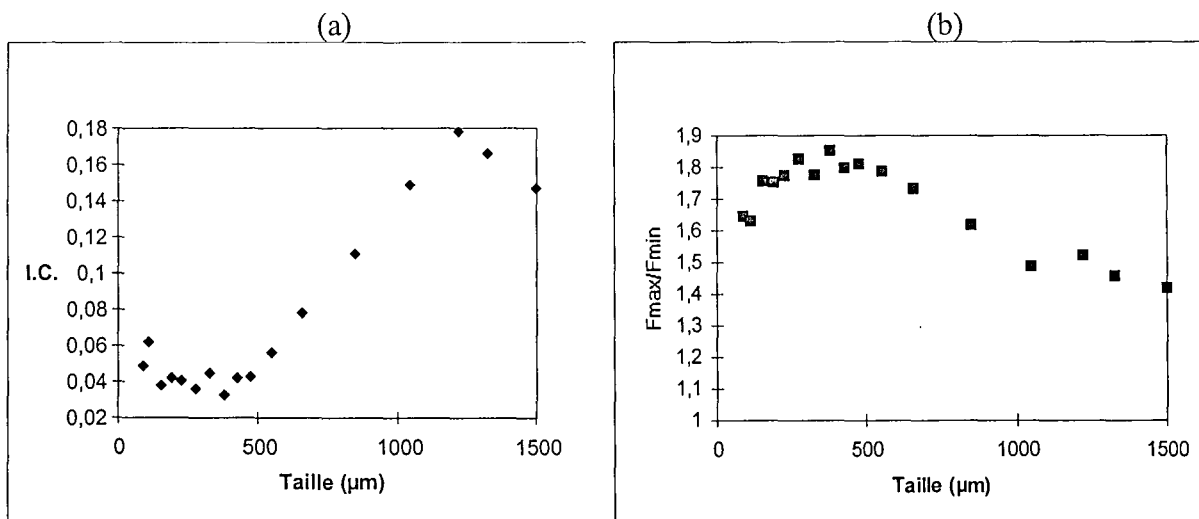


Figure I-4 : Evolution de la morphologie en fonction de la taille, (a) Indice de Concavité, (b) Allongement des cristaux (F_{\max}/F_{\min}).

Pour passer à une distribution en nombre, il faut une information supplémentaire qui est l'évolution du pourcentage de cristaux de type II en fonction de la taille (Figure I-5). Cette information permet de calculer $\Phi_{V_M}(L)$ et donc d'aboutir à la distribution en nombre (Figure I-3b). Cette hypothèse est rarement utilisée. En effet, elle nécessite des informations (évolution des pourcentages de chacun des groupes morphologiques) qu'il n'est pas toujours

possible d'obtenir. Pourtant, c'est l'approximation la plus proche de la réalité morphologique de la population cristalline.

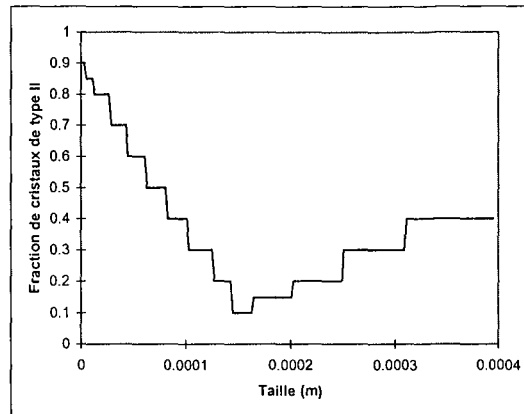


Figure I-5 : Evolution du pourcentage de cristaux de type II en nombre.

I.1.4. Conclusion

La réduction de la description d'un objet à une taille caractéristique unique entraîne une perte inévitable d'information. Le passage d'une distribution granulométrique en volume à une distribution en nombre (et vice versa) devient alors délicat, car il manque une information morphologique capitale permettant la transformation.

I.2. LES OUTILS DE MESURE

I.2.1. Le tamisage

On utilise des séries de tamis de mailles carrées dont l'ouverture est normalisée. Ces empilements de tamis sont alors disposés sur un support vibrant tel que celui de la Figure I-6, la plus grande ouverture en haut, la plus petite en bas.

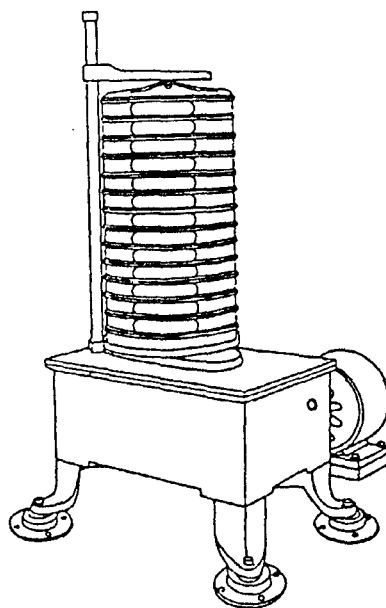


Figure I-6: Exemple de tamiseur (Midoux, 1990)

Le paragraphe I.1 met en évidence qu'il existe plusieurs définitions de taille caractéristique L possibles. En ce qui concerne le tamisage, Kaye *et al.* (1997) présente les résultats de mesures de largeurs et de longueurs effectuées sur des grains de sable emprisonnés dans les mailles d'un tamis d'une taille donnée. Les distributions des largeurs et des longueurs sont normalisées par la taille de l'ouverture du tamis. La Figure I-7(c) montre que la valeur médiane des largeurs de particules emprisonnées dans le tamis sont relativement proches de la taille de l'ouverture du tamis. Si l'on s'intéresse maintenant au profil des longueurs, on peut remarquer que la valeur médiane est d'environ 1,25 fois la taille de l'ouverture du tamis. La définition de la taille caractéristique L imposée par le tamisage semble donc être la **largeur des particules**.

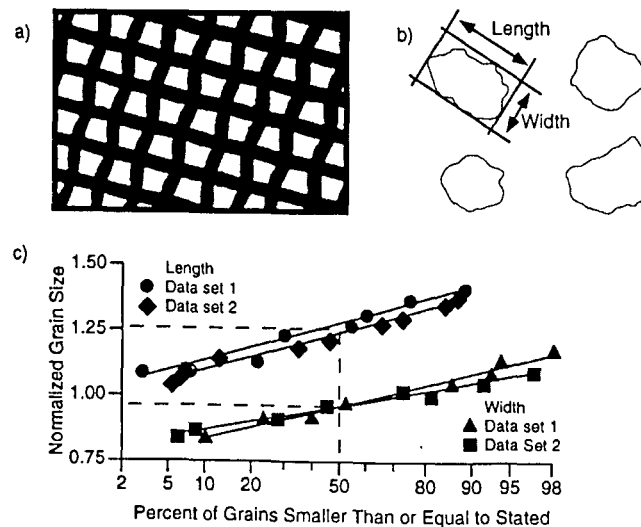


Figure I-7 : (a) Maille du tamis. (b) Exemples de grains. (c) Distributions des longueurs et largeurs normalisées. (Kaye *et al.*, 1997)

La distribution granulométrique résultant du tamisage est une distribution en masse. Si l'on veut revenir à une distribution en nombre, le problème du facteur de forme volumique Φ_{VM} exposé dans le paragraphe I.1 se pose clairement.

1.2.2. Le compteur Coulter

Le Compteur Coulter est un appareil de mesure granulométrique basé sur les variations de résistance d'une solution d'électrolyte lors du passage de particules. Chaque variation correspond à une particule et l'amplitude de la variation est directement proportionnelle au volume. L'appareil se compose de trois entités (Figure I-8):

- Un bloc de mesure
- Un bloc électronique
- Un micro-ordinateur

L'organe de détection est un tube de verre muni à son extrémité d'un micro-orifice calibré. Rempli d'IsotonTM pur (solution d'électrolyte à base de NaCl), il est placé dans la suspension contenant les particules à analyser et l'isoton de telle sorte que l'orifice soit totalement immergé. De part et d'autre de celui-ci sont disposées deux électrodes de platine entre lesquelles est appliqué un courant continu.

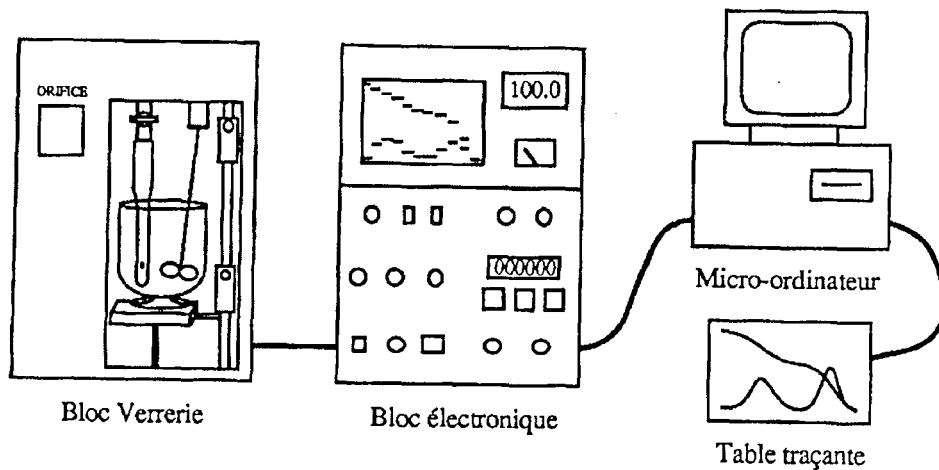


Figure I-8 : Eléments du Coulter-Counter (Marcant, 1992).

Un agitateur en verre assure l'homogénéité de la suspension. Lorsque le signal électrique est stabilisé, la vanne de vide est ouverte, provoquant l'aspiration de la suspension dans le tube. Chaque particule traversant l'orifice est comptabilisée. En effet, son passage dans le tube déplace un volume d'électrolyte égal à son propre volume et engendre une variation de la résistance globale. Le signal produit est reçu par le bloc électronique, qui le positionne dans la classe de taille appropriée en assimilant la particule à une sphère, et le traduit en termes de nombre et de volume.

La principale limitation de l'appareil est la concentration en nombre des particules. Lorsqu'elle est trop grande, les particules sont tellement nombreuses que la traversée de l'orifice ne se fait plus par des particules indépendantes. Or, le comptage ne sait pas dissocier les particules incluses dans un groupe et donc les granulométries résultantes auront tendance à surestimer les tailles. D'autre part, il faut éviter le plus possible les interférences avec d'autres appareils électriques et surtout la présence de bulles d'air, phénomènes qui aboutissent à la prise en compte de particules fictives au niveau de la mesure. Deux précisions sont à noter :

- Le calcul de la variation de résistance est basé sur l'hypothèse de particules cylindriques de longueur l et de section kl^2 (Midoux, 1990).
- Les mesures absolues n'étant pas possibles, le montage doit être calibré avec des particules de taille connue, généralement des billes de latex (Briant, 1989).

Ces précisions étant données, il est tout à fait légitime de se poser la question de savoir si l'appareil mesure toujours bien le volume des particules, surtout si elles ont une morphologie très éloignée de la forme sphérique. Si l'on part du principe que l'appareil mesure tout à fait correctement le volume des particules, alors la définition de la taille caractéristique L imposée par l'appareil est le diamètre équivalent sphérique. On a alors $\Phi_{VM} = \pi/6$ et le passage de la distribution en volume à la distribution en nombre ne pose aucun problème.

1.2.3. Les diffractomètres

Ces appareils sont basés sur la mesure de la diffusion de la lumière (faisceau laser) lors du passage de particules (Figure I-9). La théorie mathématique interprétant la lumière diffusée par l'échantillon est modélisée pour des sphères. La théorie de Mie est issue des équations de Maxwell. Cette théorie de Mie est très précise et représente une avancée importante dans la compréhension des phénomènes de lumière diffusée aux petits et grands angles. En effet, auparavant et à cause des faibles capacités des premiers ordinateurs, ces phénomènes de

diffusion étaient limités à la simple interprétation de la lumière diffractée que permettait la théorie de Fraunhofer.

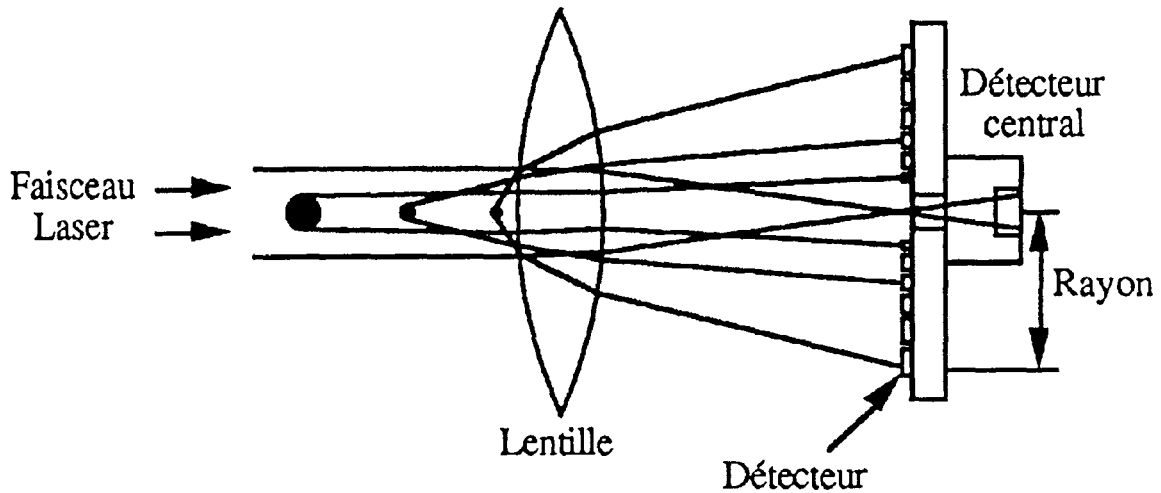


Figure I-9 : Principe de la diffraction laser (Marcant, 1992).

La théorie de Fraunhofer est une simplification de la théorie de Mie et assimile les particules à des disques plats et complètement opaques à la lumière. Ceci peut être une bonne approximation pour des oxydes métalliques ou des particules de diamètre supérieur à 30 μm mais est complètement faux pour des émulsions de quelques microns ou des particules solides inférieures à trois microns. La distribution d'intensité I est calculée par la formule suivante :

$$(I-11) \quad I(P) = \left(C \iint_S e^{-ik(p\xi+q\eta)} d\xi d\eta \right)^2$$

où P est le point d'observation mesuré à partir de l'origine de la particule, p et q les cosinus du vecteur pointant de P vers le point (ξ, η) de la surface S . S représente la surface projetée de la particule et k le vecteur d'onde. C est une constante qui s'exprime en fonction de l'énergie totale, de la surface et de la longueur d'onde. Les distributions d'intensité de deux particules (l'une sphérique et l'autre concave) sont représentées sur la Figure I-10.

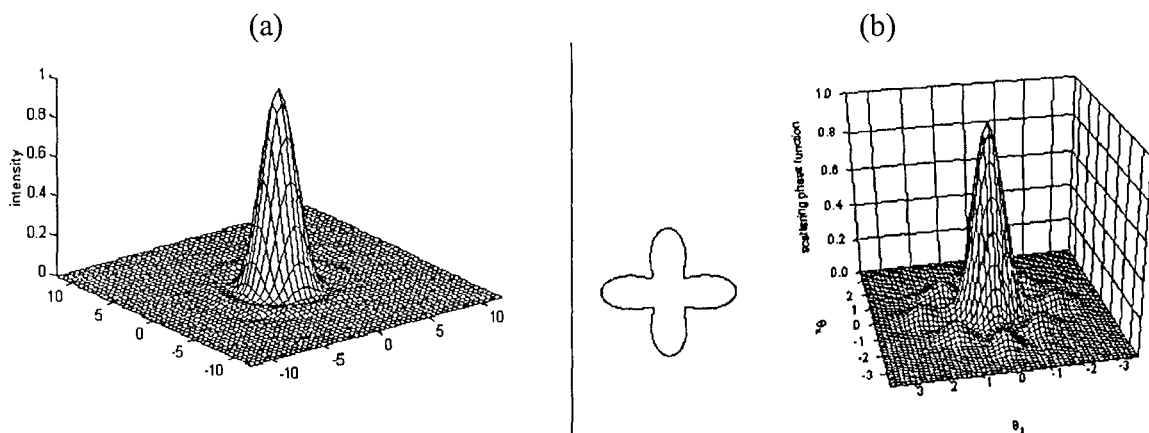


Figure I-10 : Exemples de distributions d'intensité, (a) sphère (De Smet *et al.*, 1998), (b) forme concave (Borovoi *et al.*, 1998).

La théorie de Mie est beaucoup plus précise que la théorie de Fraunhofer. En effet, la lumière laser n'est pas seulement diffractée par la particule, elle est aussi réfléchi et diffusée. Cela signifie que le faisceau laser traversant la cellule remplie d'eau où circule l'échantillon va se propager sans déflexion jusqu'à ce qu'il rencontre une particule dont l'indice de réfraction est différent de l'indice du milieu. Changer d'indice pour le faisceau laser va créer une réfraction (ralentissement et changement d'incidence). Cette partie de lumière pénétrant dans la particule va ressortir en étant toujours soumise aux phénomènes de réflexion et réfraction dus à la différence des milieux. Cette lumière va enfin arriver sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations dans son axe de propagation. Les angles où cette lumière diffusée sont perceptibles sont généralement supérieurs à 10° (Figure I-11).

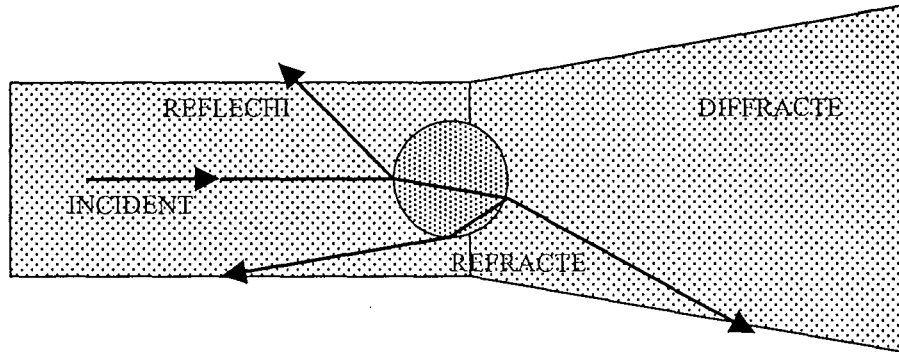


Figure I-11 : Interaction de la lumière laser et des particules.

L'ancienne théorie de Fraunhofer interprète ces lumières diffusées comme provenant de particules de très petites tailles diffractant à des angles supérieurs à 10° , alors qu'il s'agit en fait de lumière diffusée par des particules plus grosses mais transparentes. La théorie de Mie nécessite de connaître les propriétés optiques des particules et du milieu.

Le phénomène de diffusion de lumière par une particule fait souvent référence à un formalisme issu des premiers travaux théoriques de Huygens, Fresnel et Stokes. Dans cette approche, tout se passe comme si une petite particule illuminée par une onde incidente plane se comportait comme une source de ré-émission d'une onde sphérique. La résolution de Mie permet de fixer les limites de ce modèle. Une particule quelconque éclairée par une onde plane u_0 diffuse une onde sphérique :

$$(I-12) \quad u = \frac{u_0}{ikr} e^{-ikr} S(\theta, \varphi)$$

où k est le module du vecteur d'onde, r , θ , φ sont les coordonnées sphériques du point considéré et S une fonction complexe de θ et φ . Un détecteur de lumière placé loin en aval de la particule reçoit l'onde incidente u et l'onde diffusée u_0 . En terme de flux lumineux capté, la présence de la particule entraîne un phénomène d'extinction d'intensité relative :

$$(I-13) \quad C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} Re\{S(0,0)\}$$

Dans le cas de particules absorbantes, l'absorption de la lumière incidente contribue aussi à l'extinction par l'intermédiaire d'un coefficient C_{abs} qui s'ajoute au coefficient de diffusion pure : C_{sca} . On a donc la relation :

$$(I-14) \quad C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}$$

On peut remarquer que les coefficients C_{ext} , C_{abs} et C_{sca} sont homogènes à des surfaces et sont donc assimilables à des sections efficaces.

Mie a établi une solution générale des équations de l'électromagnétisme de Maxwell dans le cadre suivant :

- La lumière incidente est une onde plane monochromatique;
- La particule est sphérique de diamètre D , homogène, isotrope, d'indice de réfraction m ;
- Le milieu est transparent et ne présente pas d'absorption.

D'un point de vue mathématique, le problème est celui de la résolution d'une équation aux dérivées partielles assortie de certaines conditions aux limites à l'infini et sur la surface sphérique.

La résolution est analytique. La solution à longue distance ($r \gg$ rayon de la sphère) est cohérente avec le formalisme de Huygens-Fresnel puisqu'on confirme que l'onde diffusée est asymptotiquement sphérique. L'intérêt de l'approche de Mie est de permettre le calcul explicite des coefficients C_{ext} et C_{sca} ; on trouve respectivement :

$$(I-15) \quad C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{Re(a_n + b_n)\}$$

$$(I-16) \quad C_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{|a_n|^2 + |b_n|^2\}$$

Les coefficients complexes a_n et b_n apparaissent dans la résolution de Mie lors de la prise en compte des conditions aux limites, ils sont de la forme :

$$(I-17) \quad a_n = \frac{\Psi'_n(\beta)\Psi_n(\alpha) - m\Psi_n(\beta)\Psi'_n(\alpha)}{\Psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - m\Psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)}$$

$$(I-18) \quad b_n = \frac{m\Psi'_n(\beta)\Psi_n(\alpha) - \Psi_n(\beta)\Psi'_n(\alpha)}{m\Psi'_n(\beta)\zeta_n(\alpha) - \Psi_n(\beta)\zeta'_n(\alpha)}$$

avec $\alpha =$ taille de particule adimensionnée ($\alpha = \pi D/\lambda$)

$$\beta = m\alpha$$

Ψ_n et ζ_n sont les fonctions de Ricatti-Bessel définies classiquement à partir des fonctions de Bessel $J_{n+1/2}$ et Neuman $N_{n+1/2}$ qui interviennent lors de la résolution de l'équation différentielle radiale; Ψ'_n et ζ'_n sont les dérivées respectives de Ψ_n et ζ_n .

Si l'on part du principe que l'appareil mesure correctement le volume des particules, alors la définition de la taille caractéristique L imposée par l'appareil est le diamètre équivalent sphérique. Cependant, les diffractomètres sont les appareils les plus controversés du moment. En effet, la caractérisation d'un même produit par différents laboratoires utilisant le même type d'appareil (Kaye *et al.*, 1997) a révélé une dispersion des distributions granulométriques en masse obtenues assez importante (Figure I-12a). La transformation en

une distribution en nombre donne des différences encore plus considérables. Cette étude montre donc le manque de fidélité de ce type d'appareil.

De plus, les différents fabricants ne publient pas les algorithmes de déconvolution exacts utilisés pour déduire les distributions de taille des spectres de diffraction. Une autre étude consistant à faire analyser un même produit par sept modèles de diffractomètres différents a révélé des différences considérables au niveau des distributions granulométriques en masse (Figure I-12b). La transformation en une distribution en nombre donne alors des différences aberrantes.

Le problème fondamental des diffractomètres est qu'ils reposent tous sur l'hypothèse de particules sphériques. Lorsque la morphologie des particules s'éloigne des formes sphériques, les fabricants affirment que leur instrument mesure le diamètre équivalent à l'aire projetée moyenne. Cependant, des études récentes (Barreiros *et al.*, 1996) prouvent que ce n'est pas le cas. Quand les particules s'éloignent de la sphère, la définition de la taille caractéristique L est toujours imposée par l'appareil, mais elle n'est plus définie de façon claire : c'est une taille caractéristique propre au diffractomètre dont on ne sait plus vraiment à quoi elle correspond au niveau géométrique.

Enfin, le dernier problème lié aux diffractomètres, est le problème des particules "fantômes" qui apparaissent dans les petites tailles lorsque les particules sont irrégulières (ceci est dû à la présence des contours irréguliers qui créent des diffractions de grand angle). Les distributions en nombre sont donc le plus souvent peu fiables et largement surestimées dans les petites tailles.

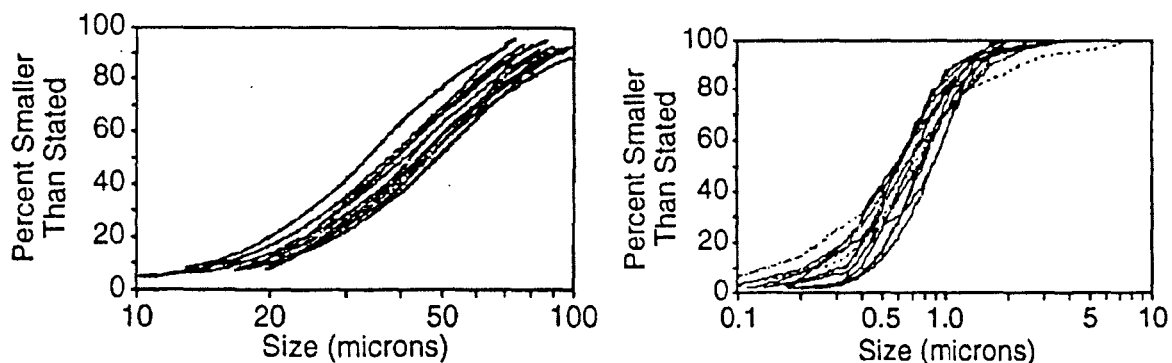


Figure I-12 : (a) Analyse d'un même produit avec le même type de diffractomètre par différents laboratoires. (b) Analyse d'un même produit avec sept diffractomètres différents. (Kaye *et al.*, 1997).

Il est vrai que les diffractomètres présentent de nombreux problèmes. Cependant, il ne faut pas omettre de signaler des atouts indéniables :

- Rapidité des mesures.
- Aucun besoin de préparation particulière des échantillons.
- Possibilité de mesures en ligne.

Ces avantages en font un outil puissant en cristallisation/précipitation lorsque l'objectif de l'étude est d'accéder à la taille moyenne en masse des échantillons.

1.2.4. Les appareils basés sur la sédimentation

Le diamètre de Stokes d'une particule est le diamètre de la sphère de même densité, qui

a la même vitesse de sédimentation d'après la loi de Stokes (Midoux, 1990) :

$$(I-19) \quad u_i = \frac{g(\rho_C - \rho_L)d^2}{18\mu}$$

La taille caractéristique L imposée par l'appareil est donc bien définie, c'est le diamètre de Stokes. Mais il est délicat de lui donner une signification géométrique dès que les particules ne sont pas sphériques.

Il existe un nombre considérable d'appareils qui permettent ce genre de mesures, soit dans le champ de pesanteur, soit dans un champ de forces centrifuges. On peut les classer en deux catégories suivant que le fluide dans lequel s'effectue la sédimentation est au repos ou en mouvement (élutriation). Nous nous limiterons à la description du principe des appareils à fluide immobile dans ce paragraphe.

Pour les appareils à fluide immobile, on part d'une suspension homogène dont on mesure en fonction du temps la concentration ou la densité : pipette d'Andreasen, flotteur de Berg, balances à densité. On peut également laisser tomber une certaine quantité de granulés dans la colonne fluide et mesurer en fonction du temps le poids des particules qui arrivent au bas de la colonne. Si des particules, de granulométrie étalée, sont initialement dispersées de façon homogène dans un réservoir cylindrique et abandonnées en sédimentation libre, on observera une descente rapide des grosses particules et une descente beaucoup plus lente des plus fines.

Prélevons dans une éprouvette à un même niveau h mais à trois temps différents $t=0$, t_1 et t_2 un volume v_0 de suspension initialement homogène (Figure I-13). Au temps t_0 on trouvera une masse M_0 de particules. Au temps t_1 , on trouvera une masse de particules M_1 plus faible. La différence $M_0 - M_1$ correspondra à la masse de particules dont la vitesse de sédimentation est supérieure à :

$$(I-20) \quad u_1 = \frac{h}{t_1}$$

De la même façon, une deuxième mesure au temps t_2 donnera $M_2 < M_1$ et la différence $M_2 - M_1$ correspondra à la masse de particules dont la vitesse est comprise entre u_1 et u_2 avec :

$$(I-21) \quad u_2 = \frac{h}{t_2}$$

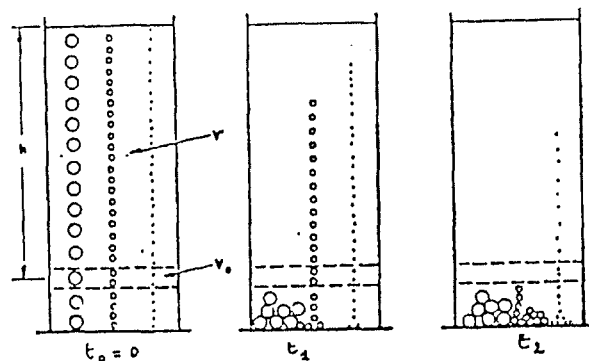


Figure I-13 : Principe des mesures par sédimentation.

En répétant l'opération, on peut déterminer toute la granulométrie d'une poudre. On peut soit mesurer la variation de masse comme décrit ci-dessus (pipette d'Andreasen), soit mesurer la variation de masse volumique apparente du liquide en fonction du temps (éprouvette de Wiegner), soit mesurer la variation de la poussée d'Archimède (hydromètre, balance de sédimentation).

La distribution granulométrique résultant des appareils basés sur la sédimentation est une distribution en masse. Le passage à une distribution en nombre fait appel à une information sur la morphologie des particules (Φ_V).

1.2.5. L'analyse quantitative d'images

La prise d'images peut se faire à partir d'un microscope optique ou bien d'un microscope électronique. Les images obtenues sont numérisées (transformation d'une image analogique en une image numérique constituée de pixels, chaque pixel ayant un niveau de gris compris entre 0 et 256) (Figure I-14), puis traitées par un logiciel d'analyse d'images.

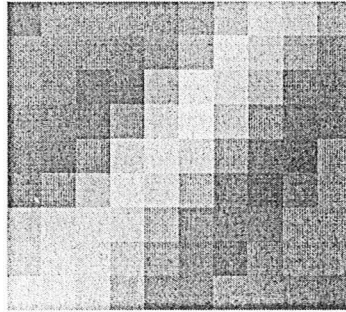


Figure I-14 : Notion de pixel.

L'atout essentiel de l'association de l'analyse quantitative d'images à la microscopie (optique ou électronique) réside dans la richesse de l'information extraite des images de particules. Entre autres, il est possible de choisir la définition de la taille caractéristique L (largeur, longueur, diamètre-équivalent-surface, ...). Contrairement aux autres appareils, la définition de la taille est claire au niveau géométrique et est mesurée directement.

Le diamètre-équivalent-surface est le diamètre qu'aurait un cercle de même surface que l'objet (Figure I-15). Soit S_p la surface projetée du cristal, alors on a :

$$(I-22) \quad D_{eq} = \sqrt{\left(\frac{4S_p}{\pi}\right)}$$

La distribution granulométrique des cristaux peut être obtenue à partir du diamètre-équivalent-surface.

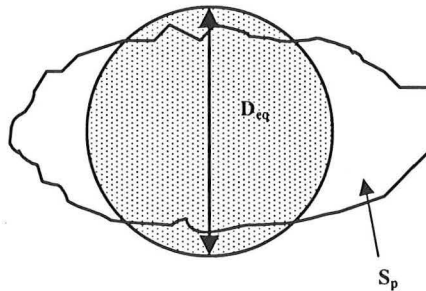


Figure I-15 : Définition du diamètre-équivalent-surface.

Le diamètre de Féret est la distance entre les deux droites tangentes au contour de l'image de l'objet dans la direction α (Figure I-16). Il existe autant de diamètres de Féret que d'angles α . Parmi tous les diamètres de Féret, il existe un diamètre de Féret minimum (F_{\min}) et un diamètre de Féret maximum (F_{\max}). Dans notre étude, les diamètres de Féret sont calcul es sur 180° avec un pas de 5° , la valeur moyenne des diamètres de Féret (Féret moyen F_{moy}) peut être calculée à partir de ces valeurs.

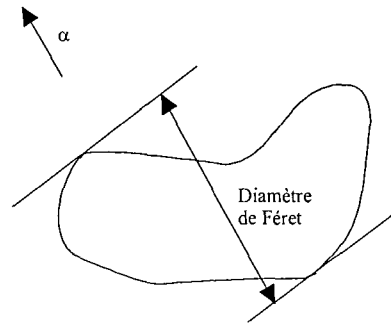


Figure I-16 : Définition du diamètre de Féret

Le définition du rayon géodésique s'appuie sur les principes de la morphologie mathématique, basée principalement des opérations automatiques d'érosion ou de dilatation qui modifie la structure d'un profil par addition ou soustraction d'un pixel tout le long du contour de l'objet. Soit ω_1 le nombre d'érosions nécessaires pour faire disparaître un objet (Figure I-17).

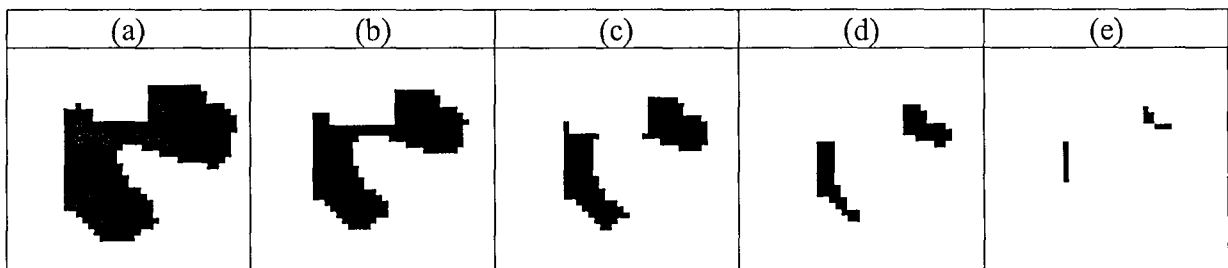


Figure I-17 : Série d'érosions, (a) objet initial, (b) après 1 érosion, (c) après 2 érosions, (d) après 3 érosions, (e) après 4 érosions.

Le rayon géodésique s'exprime alors par :

$$(I-23) \quad r_{\text{g eod.}} = \omega_1$$

La distribution granulométrique résultant de l'analyse quantitative d'images est une distribution en nombre. Les faiblesses de cette méthode sont les suivantes :

- Les images sont bidimensionnelles. Il est donc délicat de passer de la distribution en nombre à une distribution en volume (  cause de Φ_v).
- Le nombre de particules à analyser est problématique (bien souvent quelques centaines). Il est légitime de se poser des questions quant à la représentativité et la précision des résultats.

1.2.6. Comparaison des différents appareils

Lorsque l'on s'éloigne de formes sphériques, les méthodes autres que l'analyse d'images mesurent des tailles caractéristiques L dont on ne connaît plus vraiment la définition géométrique (Barreiros *et al.*, 1996). La Figure I-18 illustre bien les problèmes rencontrés. La Figure I-18a montre que, pour des particules sphériques, les appareils mesurent tous quasiment la même distribution granulométrique en masse. Par contre, dès que les particules s'éloignent d'une forme sphérique, les définitions divergent (Figure I-18b et c). Le compteur Coulter et le granulomètre Malvern devraient avoir des résultats assez proches puisqu'ils sont tous les deux sensés mesurer des diamètres équivalent-volume. Pourtant, les distributions sont bien différentes. De plus, on peut remarquer que le Malvern donne une distribution beaucoup plus étalée que les autres appareils. Le compteur Coulter et le Sédigraph (mesure par sédimentation) donnent des résultats assez proches, mais il n'existe aucun moyen de vérifier s'ils mesurent véritablement le diamètre-équivalent-volume des particules. Comme nous l'avons déjà remarqué dans le paragraphe I.2.3, il ressort de cette étude que le granulomètre Malvern a un comportement plutôt étonnant lorsqu'il mesure la taille caractéristique L de particules non sphériques. Les fabricants indiquent que leurs diffractomètres mesurent le diamètre équivalent à la surface projetée moyenne des particules lorsque celles-ci ne sont pas sphériques. Cependant, certaines études récentes montrent que ce n'est pas vraiment le cas.

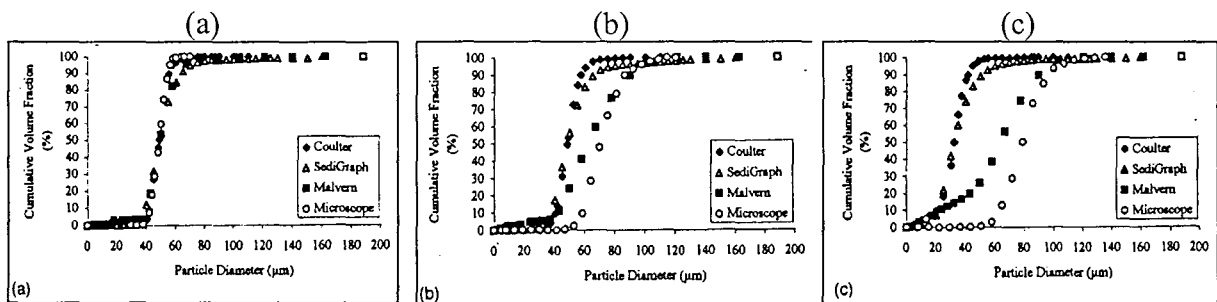


Figure I-18: Distributions granulométriques en volume par différents appareils : (a) billes de verre sphériques, (b) particules de verre irrégulières, (c) particules irrégulières de mica. (Barreiros *et al.*, 1996).

Une étude plus poussée des diffractomètres (Etzler *et al.*, 1995) explique en détail les problèmes liés à cet instrument. En effet, la première partie de l'étude révèle que l'Aerosizer (mesure par élutriation, c'est-à-dire basée sur le comportement d'une particule dans un fluide en mouvement) et l'analyse d'images ne donnent pas des résultats trop différents en termes de distributions en nombre et en volume (Figure I-19), même pour des particules très irrégulières.

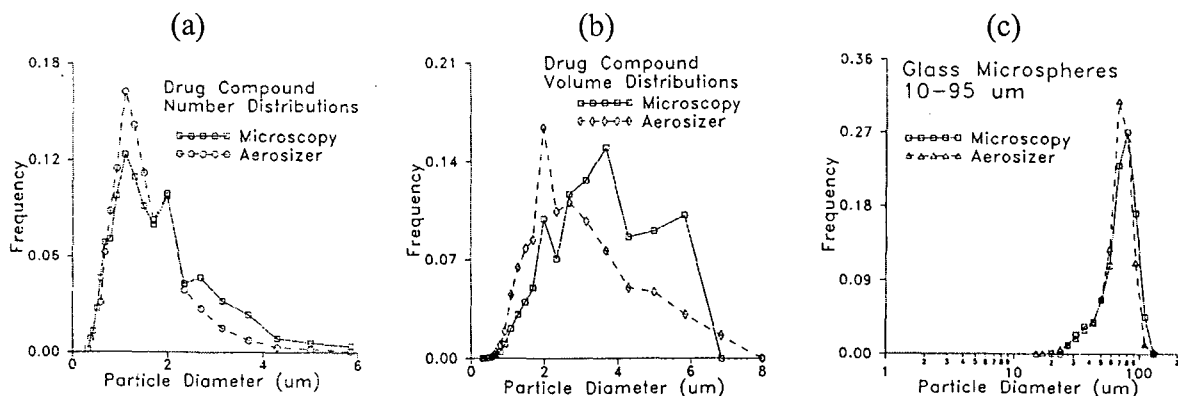


Figure I-19: Distributions granulométriques par analyse d'images et aerosizer, (a) en nombre et (b) en volume (c) en volume pour des billes de verre. (Etzler *et al.*, 1995).

La deuxième partie de l'étude (Etzler *et al.*, 1997) compare l'Aerosizer à différents diffractomètres. L'étude montre bien que les diffractomètres ont tendance à étaler de façon considérable les distributions massiques lorsque les particules sont irrégulières (Figure I-20b et Figure I-21b), allant même parfois jusqu'à créer des distributions bimodales. Ceci est dû à plusieurs raisons déjà évoquées précédemment : d'une part, les algorithmes de déconvolution du signal sont propres à chaque fabricant et sont basés sur l'hypothèse de particules sphériques; d'autre part, des particules "fantômes" apparaissent dans les petits diamètres (ceci est dû à la présence de contours irréguliers sur les particules qui provoquent des diffractions de grand angle). En ce qui concerne les distribution en nombre, les résultats deviennent totalement aberrants (Figure I-20a et Figure I-21a). Il est donc clair qu'il ne faudrait absolument pas utiliser les diffractomètres pour déterminer des distributions granulométriques en nombre.

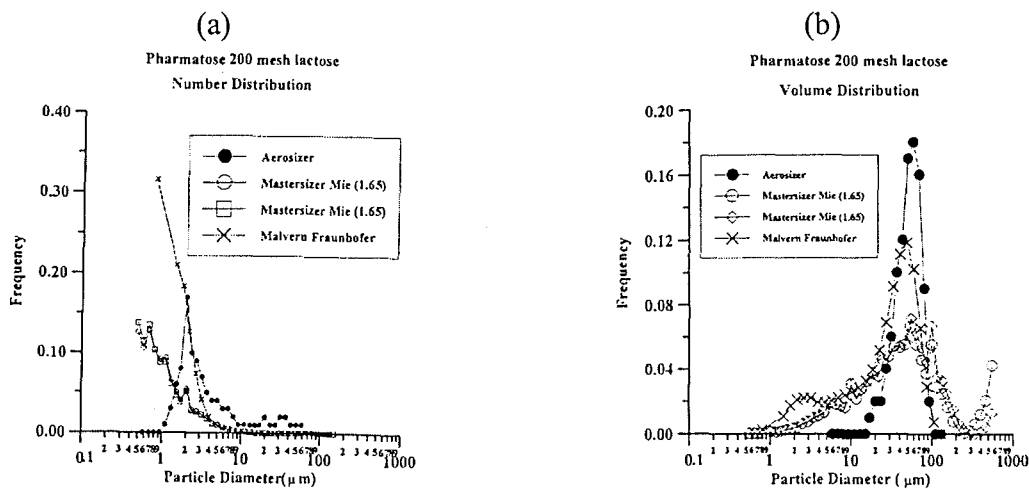


Figure I-20: Distributions de taille pour du lait 200 mesh, (a) en nombre, (b) en masse. (Etzler *et al.*, 1997).

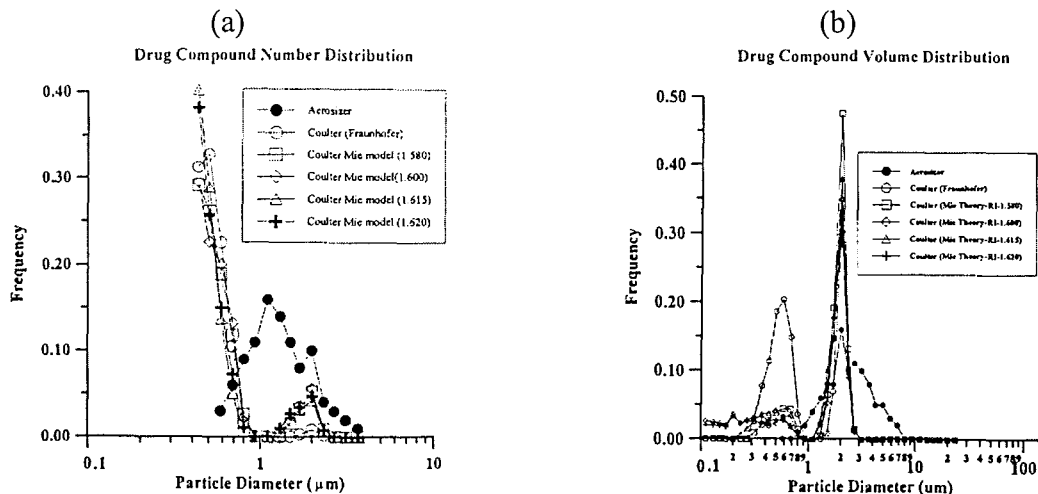


Figure I-21: Distributions de taille pour un composé pharmaceutique, (a) en nombre, (b) en masse. (Etzler *et al.*, 1997).

D'autres études comparent les mesures effectuées par les différents granulomètres disponibles sur le marché (Meyer *et al.*, 1998; Evans *et al.*, 1998; Bowen *et al.*, 1998). Dans ces études, l'analyse quantitative d'images, grâce à son information morphologique, est très souvent utilisée (avec 5000 particules analysées) pour tenter d'expliquer les problèmes de mesure liés aux différents granulomètres. Ces études sont importantes car la perte de la

définition géométrique de la taille peut poser problème lors de l'interprétation et de l'exploitation ultérieure des mesures obtenues.

II. LA CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE

II.1. QUANTIFICATION DE LA MORPHOLOGIE

Les appareils permettant d'accéder à l'information morphologique sont principalement la microscopie électronique et la microscopie optique. Actuellement, dans le domaine de la cristallisation/précipitation, l'information morphologique se réduit souvent à une photo d'ensemble ou d'une seule particule jointe à l'étude granulométrique (Figure II-1). L'étude morphologique se borne donc à une étude qualitative, et la quantification de cette morphologie est encore peu répandue.



Figure II-1 : Photographies prises au microscope électronique. (a) ensemble. (b) un seul cristal.

Cela ne peut en aucun cas constituer une étude précise de la morphologie. En effet, la photographie d'une seule particule ne peut être statistiquement représentative de l'échantillon. Pour ce qui est de la photo d'ensemble, les particules sont toujours très mal étalées. D'une part, il est impossible de distinguer un agrégat d'une particule élémentaire. D'autre part, seuls les gros objets sont visibles et cachent la plupart des petits objets. Pour ces deux raisons, la photographie d'ensemble n'est pas représentative des particules produites (elle peut donner une impression fautive). De même qu'une photographie d'ensemble ou d'un seul cristal n'est pas suffisante, une photographie d'ensemble ne suffit pas non plus à faire une étude morphologique précise. En ce qui concerne la granulométrie, de nombreux outils ont été développés afin de **quantifier** la taille (diffractométrie, tamisage, ...). En ce qui concerne la morphologie, il faut donc développer des outils capables de **quantifier** la morphologie.

La première étape pour accéder à une quantification morphologique est la prise d'images par microscopie optique ou électronique. Les images analogiques (espace continu) transmises par ces appareils sont numérisées par l'intermédiaire d'une caméra. Une image numérique (espace discret) est une matrice de N lignes et M colonnes, chaque ligne comportant M éléments d'image (pixels). Chaque pixel est caractérisé par un nombre (niveau de gris) représentant l'intensité lumineuse de la zone correspondante sur l'image analogique (Figure II-2). Généralement, 256 niveaux de gris, codés de 0 (noir) à 255 (blanc), sont utilisés. Une fois la phase d'acquisition de l'image terminée, la phase de traitement commence. Il existe deux grandes voies de traitement des images :

- Une voie plutôt anglo-saxonne considérant l'image comme un signal bidimensionnel. Les méthodes de traitement sont des extensions des méthodes utilisées en traitement du signal monodimensionnel.
- Une voie plutôt française reposant sur la morphologie mathématique (Coster et Chermant, 1989).

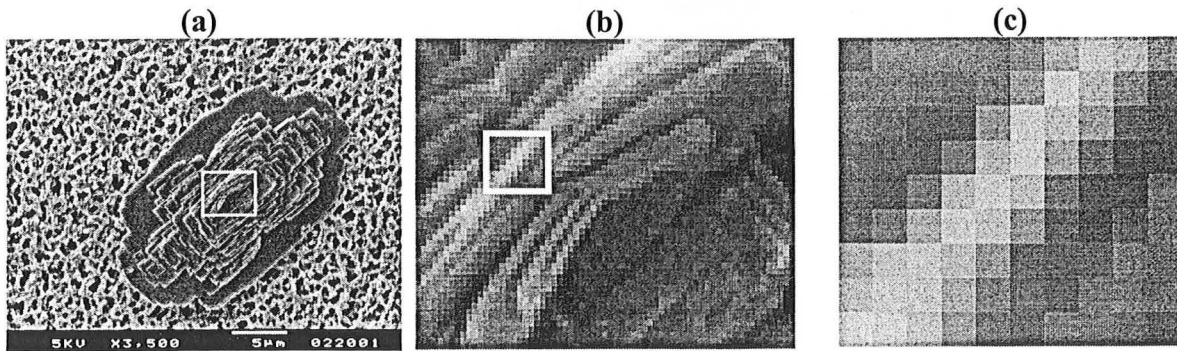


Figure II-2 : (a) Image numérisée, (b) Agrandissement de l'image a, (c) agrandissement de l'image b.

Les problèmes liés à l'image en niveaux de gris obtenue sont les suivants (Figure II-3) :

- L'illumination est irrégulière.
- Des objets touchent les bords de l'image.
- Des débris de petite taille sont présents sur l'image.

Tout d'abord, si l'image en niveaux de gris de départ n'est pas de très bonne qualité (problèmes de contraste, d'illumination irrégulière, ...), il est possible d'améliorer cette image par l'utilisation de filtres spécifiques développés en analyse d'images. Ensuite, lorsque la qualité de l'image est jugée suffisante, il faut segmenter cette image afin d'extraire les objets intéressants, c'est à dire transformer l'image codée sur 256 niveaux de gris en une image binaire codée sur deux niveaux (1 pour les objets et 0 pour le fond).

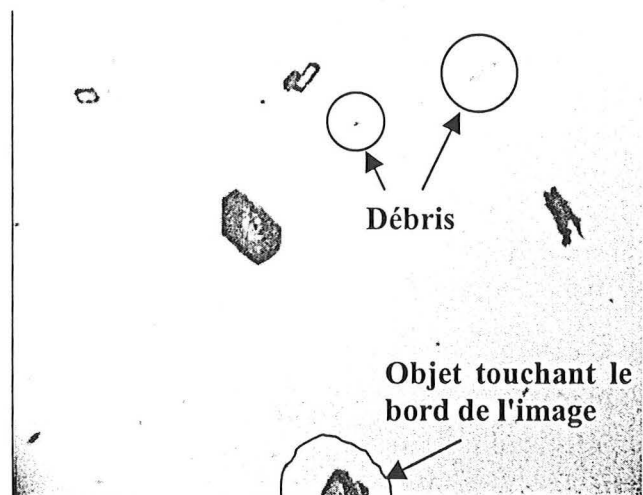


Figure II-3 : Exemple d'image en niveaux de gris prise par microscopie optique.

Cette opération est suivie d'une phase d'amélioration de l'image binaire obtenue : les objets touchant les bords sont éliminés, les trous présents dans les objets sont remplis et le bruit de fond (dû aux débris, aux problèmes d'illumination, ...) est supprimé. Enfin, une fois tous ces problèmes réglés, des mesures morphologiques peuvent être effectuées sur les objets présents dans l'image.

La Figure II-4 montre qu'il n'est pas toujours simple de décrire la morphologie d'un objet si cet objet n'a pas une forme géométrique classique (du type carré, sphère, ...).

Cependant, même pour des formes complexes, il est possible d'extraire des informations. Par exemple, il apparaît que l'objet de la Figure II-4b est plus allongé que celui de la Figure II-4c.

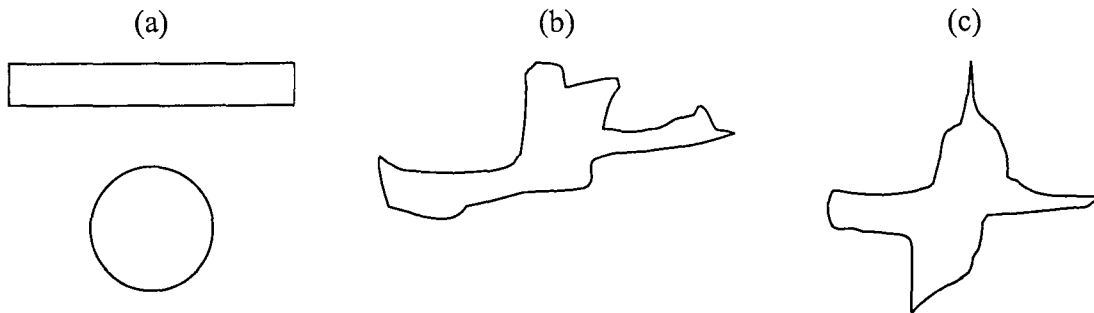


Figure II-4 : (a) Formes géométriques simples, (b) et (c) formes géométriques complexes.

Pour étudier la forme de particules de façon quantitative, il est nécessaire de définir des paramètres morphologiques aptes à caractériser et à différencier les particules étudiées (paramètres relatifs à l'allongement, à la concavité, ...). Ainsi, de nombreux paramètres de caractérisation sont proposés dans la littérature (Riebel *et al.*, 1991; Wu et Leou, 1993; Vivier *et al.*, 1996; Pons *et al.*, 1996; Hundal *et al.*, 1997; Pons *et al.*, 1997; Pons *et al.*, 1998a). Les paramètres morphologiques développés doivent être indépendants de la taille et de la position des objets dans l'image, en particulier de leur orientation. La Figure II-4 montre que l'on ne peut pas quantifier une forme par un seul descripteur morphologique. Il en faut souvent plusieurs et il se pose alors le problème de l'analyse des résultats qui devient délicate lorsque le nombre de paramètres est important. Le traitement des données peut alors nécessiter l'utilisation de méthodes chimiométriques.

Grâce aux paramètres de quantification morphologique développés, l'utilisation de l'analyse quantitative d'images commence peu à peu à se répandre comme l'illustrent des études récentes de réalisées par microscopie optique ou électronique. Bonifazi et Mazzarotta (1996) ont étudié la morphologie des fragments résultant de la brisure de cristaux de sucre. Puel *et al.* (1997) ont mis en évidence l'existence de formes transitoires de l'hydroquinone au cours de sa cristallisation. Wang *et al.* (1998) ont étudié l'influence des conditions opératoires de cristallisation sur la morphologie de la goethite. Cordier *et al.* (1998) ont étudié l'effet des conditions opératoires de la granulation sur la morphologie de poudres cosmétiques.

Une classification morphologique de base est donnée dans le Tableau II-1, mais le Tableau II-2 est plus intéressant pour le cas des cristaux.

Type	Définition
Aciculaire	Forme en aiguille
Angulaire	Contours anguleux ou forme fortement polyhedrale
Cristallin	Librement développé dans un milieu fluide de forme géométrique
Dentritique	Ayant une forme cristalline ramifiée
Fibreux	Filiforme régulier ou irrégulier
Floconneux	Plat
Granulaire	Ayant approximativement une forme irrégulière équidimensionnelle
Irrégulier	Perte de toute symétrie
Modulaire	Ayant une forme irrégulière et arrondie
Sphérique	Forme globulaire

Tableau II-1 : Classification morphologique des particules (Allen, 1990).

Numéro morphologique	Nombre de cotés	Description géométrique
1	2	Bâtonnet
2	3	Triangle quelconque
3	3	Triangle équilatéral
4	4	Quadrilatère quelconque
5	4	Carré
6	4	Rectangle
7	4	Trapèze
8	4	Losange
9	4	Parallélogramme
10	5	Pentagone quelconque
11	5	Pentagone régulier
12	6	Hexagone quelconque
13	6	Hexagone régulier
14	7	Heptagone quelconque
15	7	Heptagone régulier
16	8	Octogone quelconque
17	8	Octogone régulier
...		

Tableau II-2 : Classification des formes polygonales basée sur la projection des particules (Pons, 1995).

Différentes techniques, certaines simples et d'autres beaucoup plus sophistiquées, sont disponibles pour la caractérisation morphologique. Certaines peuvent être utilisées dans le cas général alors que d'autres sont plutôt spécifiques à type de particule donné (Tableau II-3). Ainsi que cela a déjà été mentionné, la caractérisation morphologique doit être indépendante de la taille et de l'orientation de la particule dans l'image. La manière de régler ce problème dépend de la technique utilisée. Il est recommandé d'éviter la superposition de particules bien que des méthodes de reconnaissance d'objets superposés, développées en robotique, soient disponibles et puissent servir dans certains cas particuliers.

II.1.1. Les facteurs morphologiques simples

Des facteurs morphologiques très simples peuvent être calculés à partir des diamètres de Féret de la silhouette d'un objet (Figure II-5a), mais le rapport de l'aire de l'objet sur une aire de Féret, définie comme le produit du diamètre de Féret horizontal et du diamètre de Féret vertical, est clairement dépendant de l'orientation (Figure II-5b). Le facteur d'allongement est défini comme le rapport du diamètre de Féret maximum du profil (longueur) sur la largeur, i.e. la dimension la plus large du profil à angle droit de la mesure de la longueur (Figure II-5c).

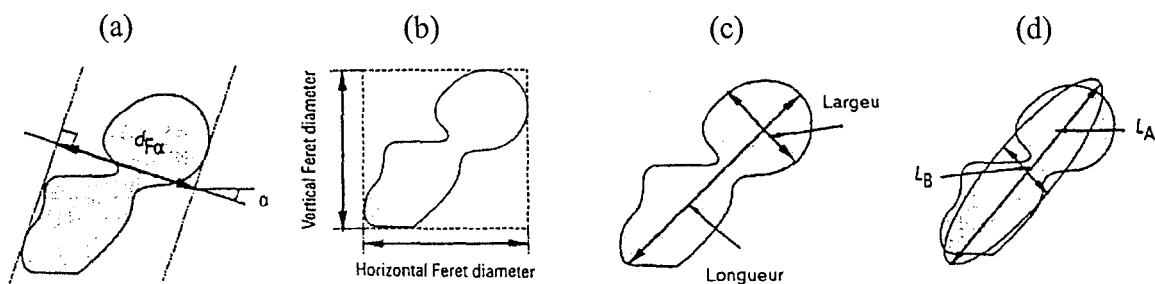
L'élongation d'une particule est définie par le rapport d_{FL}/d_{Fmin} où d_{Fmin} est la plus petite valeur du diamètre de Féret et d_{FL} le diamètre de Féret perpendiculaire à d_{Fmin} . Une autre définition de l'élongation implique une approximation du contour de l'objet par une ellipse, d'axes majeur et mineur L_A et L_B , ayant les mêmes moments d'inertie que la particule. L'élongation est alors égale à L_A/L_B et l'épaisseur est définie par le rapport de la surface de l'ellipse ($=0,7854L_AL_B$) sur la surface A de la particule (Figure II-5d).

La circularité est calculée à partir du périmètre P de l'objet et de son aire A :

$$(II-1) \quad \text{Circularité} = \frac{P^2}{4\pi A}$$

Type de méthode	Méthode	Calculs	Utilisation	Convient à	Commentaires
Facteurs de forme simples		Facteur d'allongement Robustesse Elongation Epaisseur Compacité Circularité	Silhouette	Particules convexes et concaves	
Signature	Histogramme 1D-FFT (transformée de Fourier rapide) 2D-FFT	Finesse Rondeur Indice de forme global Indice de rugosité	Contour	Particules convexes et concaves	Attention à la définition de la signature pour les particules concaves. Une correction pour l'échelle de taille et l'orientation est nécessaire.
Moments invariants		Moment des formes	Silhouette	Particules convexes et concaves	Invariant à la translation, à l'échelle de taille, et à la rotation
Méthodes géométriques	Méthode de Piper	Distribution angulaire pour un pas de longueur fixé Orientation dans les agglomérats	Contour	Particules convexes et concaves	Aucune correction n'est nécessaire
	Distribution des densités de longueur des vecteurs		Contour	Particules concaves	
	Signature de facette		Contour	Particules convexes	
	Reconnaissance polygonale		Contour	Particules convexes	
Méthodes morphologiques	Séries de dilatation	Dimensions fractales	Contour	Particules concaves	Quelque peu sensible à l'orientation (effet de la grille de pixels)
	Séries d'érosions	Nombre de sous unités	Silhouette	Particules (très) concaves	
	Analyse de spectre morphologique		Silhouette	Particules concaves	Très sensible à l'orientation
Géométrie fractale	Tracé de Richardson	Dimensions fractales	Contour	Particules (très) concaves	

Tableau II-3 : Méthodes de caractérisation morphologique (Pons, 1995).

Figure II-5 : (a) Définition du diamètre de FÉRET dans la direction α , (b) Diamètres de FÉRET horizontal ($\alpha=0^\circ$) et vertical ($\alpha=90^\circ$), (c) Définition de la longueur et de la largeur, (d) Approximation par une ellipse (Pons, 1995).

Le rapport du rayon du cercle inscrit sur le rayon du cercle circonscrit, tous deux centrés sur le barycentre de la projection de l'objet, ou le rapport du rayon du plus grand cercle inscrit sur le rayon du plus petit cercle circonscrit sont des facteurs morphologiques indépendants de l'orientation.

II.1.2. Caractérisation par la signature

De nombreuses techniques de caractérisation morphologique sont basées sur l'étude de la signature (Coster et Chermant, 1989), dont la définition dépend de la convexité de l'objet. Dans le cas d'un objet convexe,

$$(II-2) \quad \text{Signature} = \sigma(\theta) = R(\theta)$$

avec $R=GM$, où G est le barycentre et M le point situé sur le contour de la projection de la particule à la position angulaire θ ($\theta \in [0, 2\pi]$) (Figure II-6a).

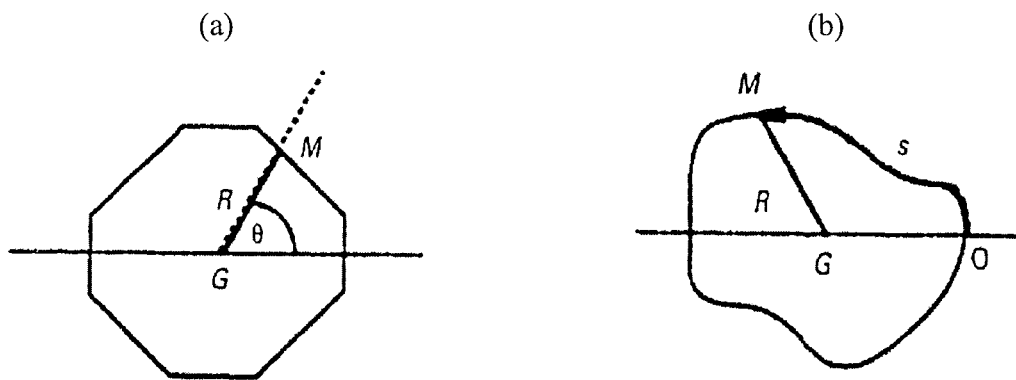


Figure II-6 : (a) Signatures pour les particules convexes, (b) Définition générale de la signature (Coster et Chermant, 1989).

La coordonnée s curviligne peut être utilisée à la fois pour les objets convexes et concaves (Figure II-6b) :

$$(II-3) \quad \text{Signature} = \sigma(s) = R(s)$$

avec $s=OM$, O étant l'origine de l'abscisse curviligne et $R=GM$.

L'abscisse curviligne s peut être normé par le biais du périmètre. On écrit alors $s'=s/P$.

$$(II-4) \quad \text{Signature} = \sigma(s') = R(s') \text{ avec } s' \in [0, 1]$$

La signature est dépendante de l'orientation de l'objet et de sa taille. Des techniques de reconnaissance de courbes peuvent être employées (Figure II-7), mais la classification basée sur l'histogramme de la signature normalisée et ses premiers moments est plus généralement utilisée.

Les signatures peuvent être considérées comme des fonctions périodiques. La transformation de Fourier a été utilisée par de nombreux auteurs; par exemple,

$$(II-5) \quad R(\theta) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(n\theta) + b_n \sin(n\theta))$$

où a_n et b_n sont les coefficients réels d'ordre n des séries de Fourier. Cette relation peut aussi s'exprimer par :

$$(II-6) \quad R(\theta) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} Y_n \cos(n\theta + \beta_n)$$

avec $\beta_n = -\tan^{-1}(b_n/a_n)$ et $Y_n = (a_n^2 + b_n^2)^{1/2}$.

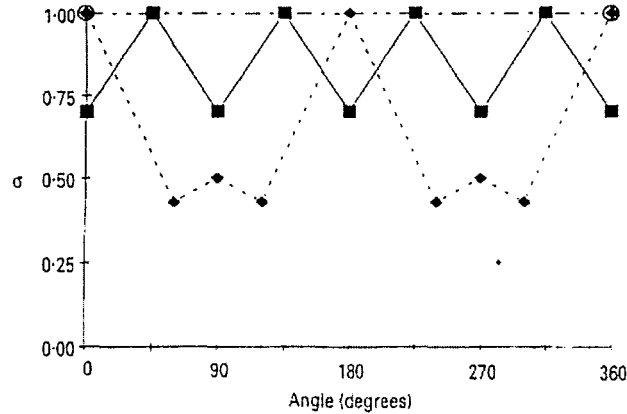


Figure II-7 : Signature de formes géométriques simples : ■ carré, o cercle, ◆ losange (Pons, 1995).

Une correction relative à la taille et à l'orientation devrait être effectuée. Quelques auteurs caractérisent la forme par un grand nombre de coefficients de Fourier, de telle façon que le contour de la particule peut être entièrement reconstruit à partir de ce jeu de coefficients. Cependant, le plus souvent, des facteurs adimensionnels, plus simples à comprendre, sont définis. Lorsque la transformation complexe et discrète de Fourier est appliquée à la signature exprimée en termes de N' abscisses curvilignes, le contour de la particule peut être développé en une série de N' coefficients de Fourier C_n :

$$(II-7) \quad R(s) = \sum_{n=0}^{N'-1} C_n e^{-i2\pi ns}$$

Les demi-axes mineurs et majeurs de l'ellipse qui représente grossièrement la particule sont calculés à partir de C_1 et $C_{N'-1}$. La finesse S (Riebel et Löffler, 1991) de l'ellipse est calculé par:

$$(II-8) \quad S = \frac{|C_1| - |C_{N'-1}|}{|C_1| + |C_{N'-1}|}$$

Une fonction de rondeur $R\langle n \rangle$, qui caractérise la déviation par rapport à une forme sphérique, est définie par :

$$(II-9) \quad R\langle n \rangle = \frac{|C_n| - |C_{N'-n}|}{|C_n| + |C_{N'-n}|} \text{ pour } n=2, 3, \dots, (N'/2-1)$$

D'autres paramètres morphologiques ont été utilisés, basés sur les coefficients Y_n : $CF_n = Y_n/R_0^2$, pour $n \geq 2$, avec $R_0 = \sqrt{A/\pi}$, A étant la surface projetée de la particule. Les

premiers coefficients sont relatifs à la forme globale de la particule et un indice de forme global é été proposé (Beddow et Meloy, 1980) :

$$(II-10) \quad CF_g = \sum_{n=0}^{10} CF_n$$

De même, un indice de rugosité est défini :

$$(II-11) \quad CF_r = \sum_{n=2}^{10} CF_n$$

La variation de CF_n par rapport à n peut aussi être considéré :

$$(II-12) \quad CF_n = \frac{PF}{n^{KF}}$$

où PF et KF sont les caractéristiques générales de la forme de la particule.

Les coordonnées en pixels (x, y) d'un point M peuvent être directement considérées comme les parties respectivement imaginaires et réelles d'un nombre complexe : $z=x+iy$. La transformation de Fourier peut de nouveau être utilisée avec une correction relative à la taille et à l'orientation (Gonzalez et Woods, 1993).

Les inconvénients majeurs de la caractérisation morphologique basée sur les transformations de Fourier 1- et 2-D, en plus de la nécessité d'une correction de taille et d'orientation, sont qu'elles nécessitent la connaissance des coordonnées de tous les points du contour, et que les 2^n points choisis pour la transformation de Fourier rapide (FFT) doivent être régulièrement espacés. De plus, la transformation de Fourier n'est pas très adaptée aux angles aigus présents dans les cristaux.

II.1.3. La méthode des moments

En analyse d'images, la reconnaissance de motif invariant a entraîné une utilisation importante des moments ou des fonctions de moments. Ceux-ci doivent être invariants à la translation sur l'image, à la taille et à la rotation. Dans le début des années 1960, Hu (1962) a déduit un jeu de moments invariants de combinaisons non linéaires de moments géométriques ou réguliers.

Sachant que la fonction d'intensité d'une image de N lignes de M pixels est $f(x,y)$, où x et y sont les coordonnées en pixels, le moment géométrique discret d'ordre $(p+q)$ est défini par:

$$(II-13) \quad M_{pq} = \sum_{x=1}^M \sum_{y=1}^N x^p y^q f(x, y)$$

où p et q prennent les valeurs 0, 1, 2, ..., ∞ . Pour la caractérisation des minéraux et des cristaux, basée sur leur silhouette binaire, $f(x, y)$ prend deux valeurs : 0 pour le fond et 1 pour l'objet (silhouette pleine). Il est recommandé de redimensionner x et y entre -1 et 1. Les moments centraux sont invariant à l'échelle et à la translation :

$$(II-14) \quad \mu_{pq} = \frac{1}{[M_{20} + M_{02}]^\gamma} \sum_{x=1}^M \sum_{y=1}^N (x - \bar{x})^p (y - \bar{y})^q f(x, y)$$

où

$$\bar{x} = \frac{M_{10}}{M_{00}}, \quad \bar{y} = \frac{M_{01}}{M_{00}}, \quad \gamma = (p + q + 2)/4$$

Pour rendre ces moments réguliers invariants à la rotation, les axes principaux de objet doivent être localisés, ce qui est souvent délicat lorsque l'objet présente de nombreuses symétries. L'angle de rotation γ est calculé à partir des moments du second ordre. L'invariance à la réflexion peut aussi être obtenue. Les moments algébriques invariants de Hu sont des combinaisons des ces moments réguliers invariants.

II.1.4. Méthodes géométriques

Les cristaux et minéraux présentent souvent une forme polygonale dont il est possible de tirer avantage pour caractériser leur morphologie. La méthode de Piper (Pickett *et al.*, 1991) est basée sur une vectorisation du contour de l'objet en utilisant une longueur constante de vecteur. Les angles entre les vecteurs adjacents sont mesurés et la forme est caractérisée par l'histogramme des angles et ses moments successifs. Il pourrait aussi être intéressant d'observer la variation de l'angle moyen en fonction de la longueur du vecteur.

Les agglomérats sont constitués de cristaux primaires dont le degré d'orientation O peut être estimé par la distribution des densités de longueur de vecteur du contour de la particule vectorisée en fonction de l'angle (Riebel et Löffler, 1991). Dans le cas d'un agglomérat très orienté, les cristaux primaires sont orientés en accord avec leurs axes cristallographiques, et les orientations angulaires détectées sur le contour seront proches des celles caractérisant les cristaux primaires. La distribution va présenter un petit nombre de pics bien définis (Figure II-8). Au contraire, toute désorientation va faire croître le nombre de pics et va réduire leurs tailles relatives (Figure II-9). Les cristaux arrondis par l'abrasion vont avoir tendance à élargir les pics.

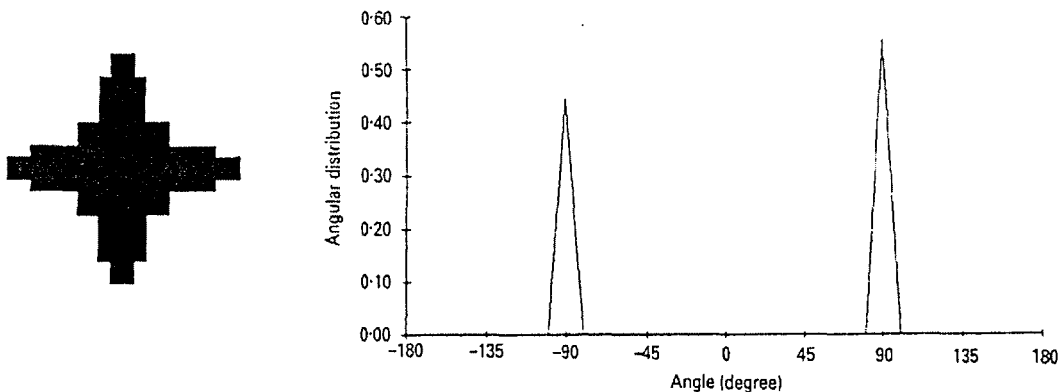


Figure II-8 : Distribution angulaire pour un agglomérat bien orienté (Pons, 1995).

Une autre méthode a été développée pour des cristaux convexes ou quasi-convexes. Les longueurs de côté et les angles entre deux côtés contigus sont calculés après que le contour ait été lissé afin de se débarrasser des angles de valeur absolue proche de 180° (Pons et Vivier, 1990). La classification morphologique a lieu après reconnaissance des côtés significatifs du cristal, c'est à dire après élimination progressive des plus petits côtés n'entraînant aucune réduction importante du périmètre du cristal. Une distribution de forme générale est calculée à partir du nombre de côtés significatifs. Cette technique peut être affinée par l'utilisation d'un

facteur d'irrégularité, défini par l'écart-type des longueurs de côté divisé par la valeur moyenne des longueurs.

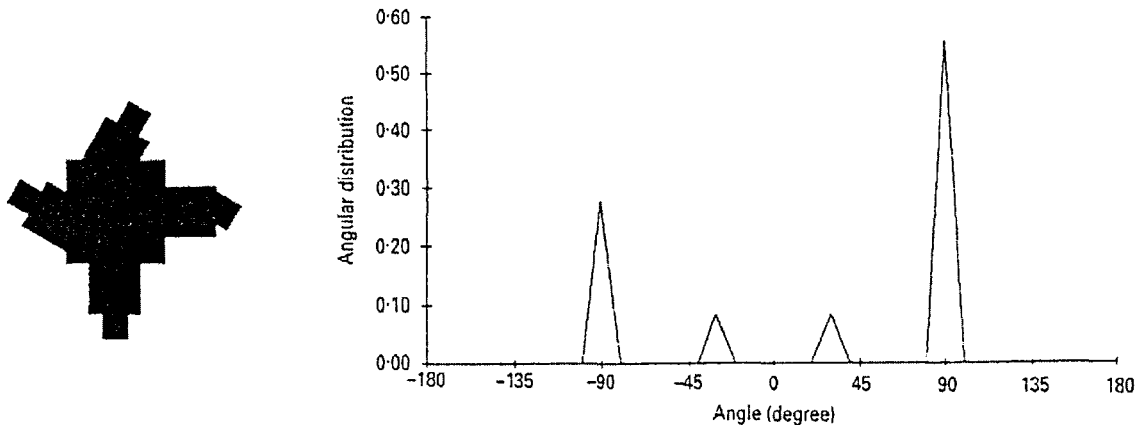


Figure II-9 : Distribution angulaire pour un agglomérat désorienté (Pons, 1995).

II.1.5. La caractérisation morphologique

Dans le cas de particules cristallines ou minérales concaves, la caractérisation morphologique peut s'appuyer sur les principes de la morphologie mathématique puisque la plupart des systèmes d'analyse d'images sont équipés avec des opérations automatiques d'érosion ou de dilatation. Ces opérations modifient la structure d'un profil par addition ou soustraction d'un pixel tout le long du contour de l'objet.

Une technique est basée sur l'utilisation d'une image binaire, qui contient le contour de la particule en tant qu'objet. Des dilatations successives sont appliquées, ce qui tend à diminuer la rugosité du profil initial (Figure II-10). L'itération est stoppée lorsque l'objet dilaté n'a plus de trou. La dimension fractale du contour est calculée en traçant le logarithme du périmètre estimé du profil après chaque dilatation en fonction du logarithme du nombre de dilatations. Le nombre de fragments obtenu durant la série d'érosions appliquée à la silhouette de la particule a aussi été utilisée pour estimer le nombre de particules primaires dans un agglomérat (Figure II-11). Cependant, le résultat de cette série d'érosions est toujours une décision subjective.

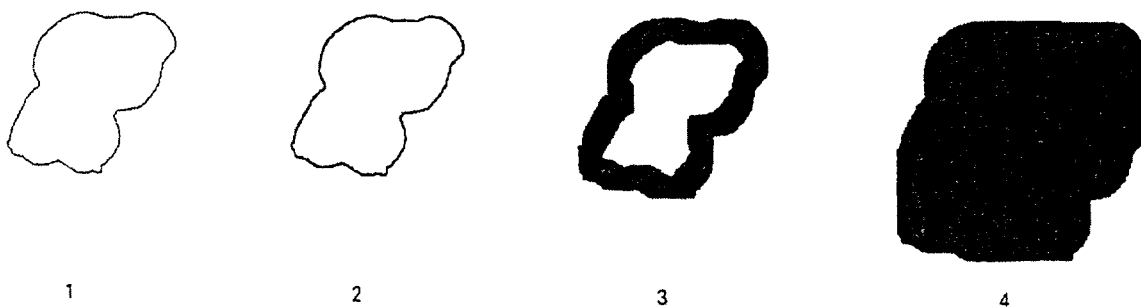


Figure II-10 : Effet de dilatations successives appliquées au contour d'une particule : (1) contour initial, (2) après 1 dilatation, (3) après 15 dilatations, (4) après 57 dilatations (Pons, 1995).

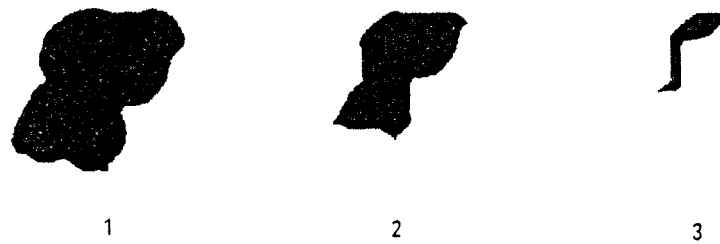


Figure II-11 : Effet d'érosions successives appliquées à un agglomérat : (1) silhouette initiale, (2) après 20 érosions, (3) après 45 érosions (Pons, 1995).

Une autre technique utilise une série d'ouvertures et de fermetures bidimensionnelles, appliquées à la silhouette, de telle sorte qu'une fonction caractéristique de forme soit extraite. L'application successive de fermetures (dilatation suivie d'une érosion) sur un objet binaire aboutit à un nouvel objet dont la forme conduit à l'enveloppe convexe ou faiblement convexe (Figure II-12) par un remplissage progressif des concavités.

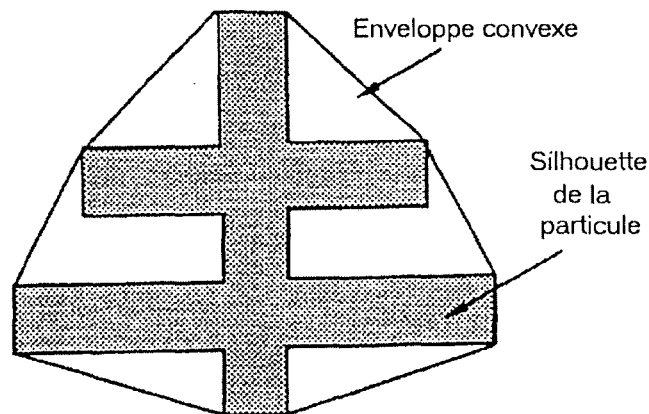


Figure II-12 : Définition de l'enveloppe convexe (Pons, 1995).

D'un autre côté, l'ouverture (érosion suivie d'une dilatation) détruit les plus petites zones de l'objet jusqu'à disparition complète. A chaque itération, la surface du nouvel objet est calculée. Le rapport de cette surface sur la surface de l'enveloppe convexe ou faiblement convexe H_C est calculé et tracé en fonction du nombre de fermetures ou ouvertures. La courbe obtenue est la signature morphologique de l'objet (Vivier *et al.*, 1994). Cette méthode est sensible à l'orientation de l'objet à cause des directions principales de la grille (qui aboutissent à des enveloppes différentes), et des signatures différentes seront trouvées pour des orientations différentes de l'objet sur l'image. Afin d'éviter ce problème, il est possible d'effectuer une rotation de l'objet sur l'image jusqu'à ce que la valeur minimale de l'indice de concavité soit atteinte. Des ajustements doivent être aussi effectués afin de pouvoir comparer des formes d'objets de tailles différentes.

II.1.6. Caractérisation fractale

La géométrie fractale est largement utilisée pour caractériser la rugosité d'une particule (Kaye, 1991). Une manière de calculer la dimension fractale, qui caractérise la similarité morphologique, consiste à vectoriser le contour de l'objet en construisant plusieurs polygones de longueur de côté croissante (λ) (Figure II-13). La longueur de la particule (ou le diamètre de Férét maximal) est utilisée en tant que facteur de normation. La dimension fractale est déduite du tracé du logarithme du périmètre P du polygone en fonction du logarithme de la

longueur de côté, le tracé de Richardson (Figure II-14). Généralement, deux droites sont observées : la pente située au niveau des petites longueurs de côté est reliée à la dimension fractale de la texture du contour et la pente située au niveau des grandes longueurs de côté est reliée à la dimension fractale de la structure du contour. Les tracés de Richardson sont parfois difficiles à interpréter à cause d'une large dispersion des points au sein d'une large région de longueurs de côté. Le choix de la densité initiale des données semble critique à ce point de vue.

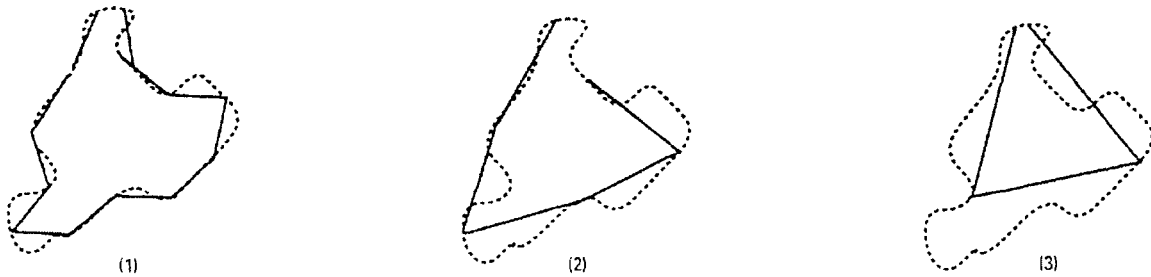


Figure II-13 : Construction d'un tracé de Richardson afin de calculer la dimension fractale de la particule : (1) $\lambda=\lambda_1$, (2) $\lambda=2\lambda_1$, (3) $\lambda=3\lambda_1$ (Pons, 1995).

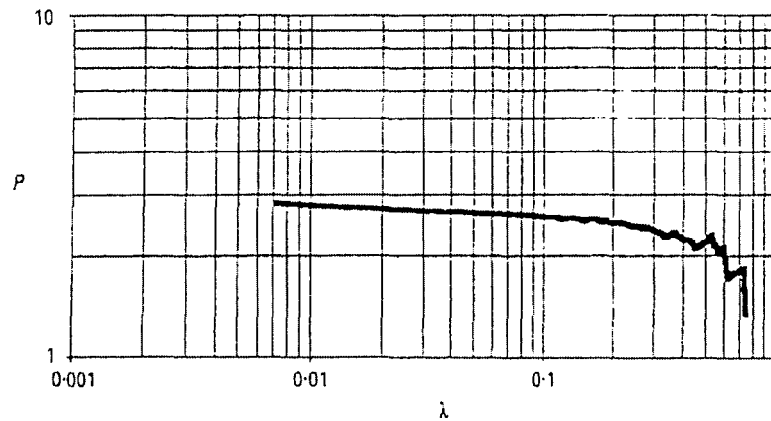


Figure II-14 : Tracé de Richardson de la particule de la Figure II-10 (Pons, 1995).

II.2. LES NOUVELLES TECHNIQUES DE VISUALISATION

En microscopie optique ou électronique, les cristaux ne peuvent être analysés *in-situ*. Une prise d'échantillon est obligatoire, ce qui entraîne d'inévitables problèmes (séchage, mottage, ...). Des caméras sont donc développées actuellement, permettant ainsi de suivre directement la cristallisation à l'intérieur du réacteur (Watano *et al.*, 1997; Scott *et al.*, 1998a; Scott *et al.*, 1998b). Cependant, il manque encore la mise en place d'un traitement d'images efficace et d'un jeu de paramètres morphologiques (caractérisant la forme des cristaux de façon complète) pour aboutir à de l'analyse quantitative d'image *in-situ* et en ligne.

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I, relatif aux outils de mesure granulométrique, les diffractomètres sont très sensibles à la morphologie des cristaux analysés. La déconvolution du signal diffracté est pourtant uniquement basée sur l'hypothèse de particules sphériques, et ne donne accès qu'à un seul paramètre : la taille. De Smet *et al.* (1998) se sont intéressés à l'influence de la morphologie sur le signal diffracté et ont mis au point un détecteur de signal de forme particulière permettant d'accéder à un paramètre

morphologique. Le problème, pour l'instant, est que le paramètre morphologique obtenu n'a pas une signification géométrique claire. L'outil n'est donc pas encore très performant.

Une autre technique développée récemment est la spectroscopie dynamique (Korolovich et Kokhanovsky, 1998) qui permet d'extraire, en plus d'une information granulométrique, des informations relatives à la morphologie des particules (forme, relief de la surface, degré d'agglomération, ...). Contrairement aux autres méthodes optiques, cette technique n'est pas uniquement basée sur l'analyse de la distribution spatiale du champ de radiation diffusé, mais aussi sur l'analyse de ses fluctuations temporelles (variation de la fréquence ω).

La microscopie optique ou électronique permet une représentation bidimensionnelle des particules. Ceci entraîne une perte inévitable d'information. C'est pourquoi de nouveaux outils sont développés afin d'accéder à une vue tridimensionnelle des particules. La tomographie par résistance microélectrique est une nouvelle technologie qui peut à la fois donner des informations sur la taille et la morphologie 3D des cristaux (Gregory *et al.*, 1998). Cette technique manque encore de précision sur la description morphologique des particules et doit être améliorée pour être réellement utilisable.

De même, la microscopie laser confocale est une technologie qui permet la vision tridimensionnelle des particules. Elle commence à être utilisée actuellement (Bottlinger et John, 1998).

III. LA CRISTALLISATION/PRECIPITATION

Nous rappellerons les principaux mécanismes intervenant lors des phénomènes de précipitation et cristallisation, ainsi que leurs expressions cinétiques. Ce chapitre est volontairement simple et concis. Il s'inspire de divers sources (Nyvlt, 1985; Dirksen et Ring, 1991; Marcant, 1992) dans lesquels des informations théoriques ou techniques beaucoup plus complètes sont disponibles.

La cristallisation en solution est une opération unitaire du génie chimique qui consiste à obtenir une phase cristallisée à partir d'une solution contenant un ou plusieurs solutés. Pour cela, il faut créer une sursaturation, potentiel qui fera passer le soluté à l'état solide. On distingue quatre types de cristallisation:

- 1- la cristallisation par refroidissement
- 2- la cristallisation par évaporation du solvant
- 3- la cristallisation par mélange avec un second solvant dans lequel le soluté est moins soluble.
- 4- la précipitation (ou cristallisation réactive), qui consiste à produire, par réaction chimique, une espèce peu soluble dans le solvant où se produit la réaction. On assiste ensuite à la cristallisation du produit.

III.1. NOTIONS DE SOLUBILITE ET DE SURSATURATION

La solubilité exprime la quantité maximale de cristaux qu'il est possible de dissoudre dans un certain volume de solvant à température et pression données. Deux cas sont envisageables :

- La substance Z cristallisante existe à l'état dissous en solution. Dans ces conditions, la solubilité C_{eq} est égale à la concentration $[Z]$ mesurée dans le solvant.
- Le cristal est de type ionique A_xB_y et une mole de celui-ci libère au cours de sa dissociation x moles de A^α et y moles de B^β : $A_xB_y = x A^\alpha + y B^\beta$ (avec $a x + b y = 0$). La solubilité se détermine alors à partir des concentrations $[A^\alpha]$ et $[B^\beta]$ mesurées en solution et liées par la condition d'électroneutralité suivante: $C_{eq} = [A^\alpha] / x = [B^\beta] / y$. Elle peut également s'estimer à partir du produit de concentrations $P_C = [A^\alpha]^x \cdot [B^\beta]^y$ selon :

$$(III-1) \quad C_{eq} = \left(\frac{P_{C,eq}}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}}$$

La sursaturation représente l'écart à la solubilité. On distingue la sursaturation absolue ΔC , la sursaturation relative σ et le rapport de sursaturation S . Traditionnellement, ces grandeurs sont exprimées en termes de concentration. Pour les deux cas distingués précédemment :

$$(III-2) \quad \Delta C = C - C_{eq}; \quad \sigma = \frac{\Delta C}{C_{eq}} = \frac{C}{C_{eq}} - 1; \quad S = \frac{C}{C_{eq}} = 1 + \sigma$$

$$(III-3) \quad \sigma = \frac{P_c}{P_{c,eq}} - 1; S = \frac{P_c}{P_{c,eq}} = 1 + \sigma$$

Mais ces définitions ne sont pas rigoureuses. En effet, la sursaturation intervient dans la force motrice de cristallisation qui s'évalue à partir des principes de la thermodynamique. De façon générale, le passage d'une mole de substance de l'état 1 à l'état 2 nécessite une force motrice égale à la différence des potentiels chimiques entre ces deux états $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$. Dans le cas de la cristallisation, l'état 1 se réfère au soluté dans la solution réelle saturée alors que l'état 2 correspond à l'équilibre cristal-solution saturée dans lequel les potentiels chimiques du liquide et du solide sont égaux. Reprenons les deux possibilités envisagées au paragraphe précédent :

1- Si le cristal Z existe sous forme dissoute en solution, le potentiel chimique à l'état i s'exprime simplement par :

$$(III-4) \quad \mu_i = \mu_0 + RT \ln(a_{z,i})$$

où

- μ_i désigne le potentiel chimique du soluté Z à l'état i.
- μ_0 représente le potentiel chimique de Z à l'état standard.
- $a_{z,i}$ est l'activité de Z à l'état i.

donc

$$(III-5) \quad \Delta\mu = -RT \ln(S) = RT \ln(a_{z,2}) - RT \ln(a_{z,1}) = RT \ln\left(\frac{a_{z,eq}}{a_z}\right)$$

avec

- $a_{z,eq}$: activité de Z à la solubilité.
- a_z : activité de Z en solution.

Et finalement,

$$(III-6) \quad S = \frac{a_z}{a_{z,eq}}$$

2- Si le cristal est de type ionique A_xB_y tel que $A_xB_y = x A_{(aq)}^\alpha + y B_{(aq)}^\beta$, le potentiel chimique à considérer est :

$$(III-7) \quad \mu_i = x\mu_{A,i} + y\mu_{B,i}$$

où

$$(III-8) \quad \mu_{A,i} = \mu_{A,0} + RT \ln(a_{A,i})$$

désigne le potentiel chimique de l'ion A^α , et

$$(III-9) \quad \mu_{B,i} = \mu_{B,0} + RT \ln(a_{B,i}) \text{ celui de l'ion } B^\beta$$

Dans ces conditions, la force motrice s'écrit :

$$(III-10) \quad \Delta\mu = x(\mu_{A,1} - \mu_{A,2}) + y(\mu_{B,1} - \mu_{B,2}) = RT \ln\left[\left(\frac{a_{A,1}}{a_{A,2}}\right)^x \left(\frac{a_{B,1}}{a_{B,2}}\right)^y\right]$$

La plupart des auteurs définissent la sursaturation par rapport à la variation du potentiel chimique par unité ionique ou moléculaire liquide :

$$(III-11) \quad \Delta\mu = - (x + y) R T \ln(S')$$

d'où

$$(III-12) \quad S' = \left[\left(\frac{a_{A,1}}{a_{A,2}} \right)^x \left(\frac{a_{B,1}}{a_{B,2}} \right)^y \right]^{\frac{1}{x+y}}$$

Néanmoins, on peut également choisir de définir la sursaturation par rapport à la variation du potentiel chimique par unité moléculaire solide :

$$(III-13) \quad \Delta\mu = - R T \ln(S)$$

alors,

$$(III-14) \quad S = \left[\left(\frac{a_{A,1}}{a_{A,2}} \right)^x \left(\frac{a_{B,1}}{a_{B,2}} \right)^y \right] = S'^{(x+y)}$$

Il est donc clair que lorsque les solutions sont trop concentrées en ions (>10 moles.m⁻³), l'activité des espèces ionisées en solution n'est plus assimilable à leur concentration. Il faut alors introduire des coefficients d'activité γ_i des différentes espèces ioniques, y compris dans l'écriture des sursaturations, dans les lois de nucléation et de croissance.

III.2. LES PHENOMENES MIS EN JEU

III.2.1. La nucléation

Pour que le solide apparaisse dans la solution, il faut que se créent des germes qui constituent les embryons des futurs cristaux. Ces germes naissent soit à partir de la solution claire (nucléation primaire), soit à partir d'une suspension de cristaux déjà formés (nucléation secondaire). La nucléation primaire peut être purement homogène (apparition spontanée d'un cristal dans une solution ultra-pure sursaturée), soit hétérogène (apparition catalysée par une impureté). La nucléation secondaire peut être apparente (petits fragment détachables en surface de cristauxensemencés), vraie (interactions entre le cristal et la solution créant un germe) ou de contact (provoquée par la collision d'un cristal en phase de croissance avec une autre surface solide).

III.2.1.1. Nucléation primaire

Le nombre de germes qui apparaissent par unité de temps et de volume de solution s'écrit pour la nucléation primaire homogène :

$$(III-15) \quad r_N = A_N \exp\left(-\frac{B_N}{\ln^2(S)}\right)$$

La nucléation primaire hétérogène est difficile à représenter par une équation théorique, on utilise donc une loi en puissance i de σ :

$$(III-16) \quad r_N = k_N \sigma^i$$

III.2.1.2. Nucléation secondaire

La cinétique de nucléation secondaire est souvent représentée par l'équation empirique :

$$(III-17) \quad r_N = k_s \sigma^i \varepsilon^h M_s^k$$

avec

- k_s : constante cinétique dépendant de la température.
- σ : sursaturation.
- ε : puissance mécanique dégradée par unité de volume par l'agitation.
- M_s : masse de cristaux par unité de volume.

III.2.2. La croissance cristalline

III.2.2.1. Quantification de la vitesse de croissance

Les mécanismes de la croissance cristalline ne sont pas bien connus. Plusieurs théories ont été proposées sur la nucléation de surface (modèles mono- et poly-nucléaires), les dislocations de surface, et le maillage (Marcant, 1992).

Après sa nucléation, un germe évolue spontanément vers un état de plus grande stabilité. Or, l'augmentation de taille du cristal provoque une diminution de son énergie libre ΔG : il y a donc croissance, ce qui se manifeste par un dépôt régulier de l'excédent de soluté sur les différentes faces du cristal. Le processus s'arrête lorsque la saturation, et donc l'équilibre, sont atteints. La taille du cristal, sa densité apparente, sa forme et sa structure, sont autant de propriétés cristallines qui posent couramment des problèmes au niveau industriel, et qui sont fréquemment conditionnés par le phénomène de croissance. La caractérisation de la vitesse de croissance sur le plan quantitatif peut s'effectuer de différentes manières, puisqu'on distingue trois niveaux de description de ce processus : moléculaire, microscopique et macroscopique.

1- Au niveau moléculaire ou microscopique, la vitesse de croissance d'une face v_{hkl} est la vitesse de déplacement de la face cristallographique (hkl), mesurée perpendiculairement à celle-ci. Toutes les théories qui mettent en jeu des mécanismes sur le plan moléculaire aboutissent à une description de cette vitesse. Sa mesure expérimentale implique l'observation de chacune des faces cristallines individuellement.

2- Au niveau macroscopique, le taux global de croissance en masse R_G représente la densité de flux massique en soluté à travers la surface du cristal. Lorsque ce dernier présente une aire A_C et un volume V_C de masse m_C , alors :

$$(III-18) \quad R_G = \frac{1}{A_C} \frac{dm_C}{dt} = \frac{1}{A_C} \rho_C \frac{dV_C}{dt}$$

Si toutes les vitesses v_{hkl} sont connues face par face ainsi que les aires A_{hkl} associées, on peut accéder à R_G en sommant sur toutes les faces :

$$(III-19) \quad R_G = \frac{\rho_C}{A_C} \sum v_{hkl} A_{hkl}$$

avec $A_c = \sum A_{hkl}$

3- Plus généralement, la vitesse globale de croissance linéaire G se définit comme la variation de la taille caractéristique L du cristal en fonction du temps :

$$(III-20) \quad G = \frac{dL}{dt}$$

La taille L se détermine à partir du volume V_c et de l'aire A_c du cristal par l'intermédiaire des facteurs de forme Φ_v et Φ_A : $V_c = \Phi_v L^3$ et $A_c = \Phi_A L^2$. La vitesse G apporte un éclairage intermédiaire entre v_{hkl} et R_G . Par exemple, en choisissant pour la taille L le diamètre apparent du cristal, la vitesse G représente la vitesse linéaire isotrope qu'aurait une sphère de volume équivalent au cristal étudié. La présence de ces deux aspects, à la fois microscopique et macroscopique, explique ce pourquoi la vitesse G est la plus couramment utilisée.

III.2.2.2. Etapes élémentaires de la croissance

La croissance met en jeu un grand nombre de processus. Une unité de croissance présente en solution doit passer par les étapes suivantes avant son intégration sous forme cristalline :

- 1- Transport de la solution à la surface du cristal.
- 2- Adsorption à la surface du cristal.
- 3- Diffusion à la surface du cristal.
- 4- Attachement à une marche.
- 5- Diffusion le long de cette marche.
- 6- Intégration au réseau cristallin sur un site de pas répétable (kink).
- 7- Libération des molécules de solvant en excès qui entourent les unités de croissance.
- 8- Dégagement de la chaleur produite par la cristallisation.

La Figure III-1 illustre l'ensemble de ces processus :

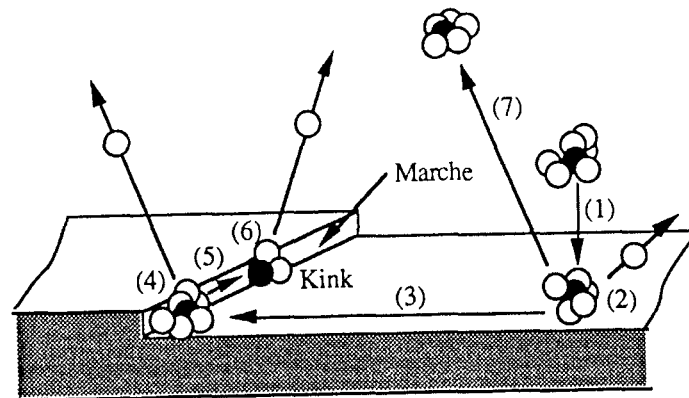


Figure III-1 : Les étapes de la croissance (Marcant, 1992).

On peut considérer que toutes ces opérations ont lieu en série. C'est donc la ou les plus difficiles qui imposent leur rythme et leur cinétique au processus global de croissance. En génie de la cristallisation, cette approche mécanistique de la croissance est simplifiée en deux composantes seulement : la diffusion à travers la couche limite entourant les cristaux (étape 1) et la réaction d'intégration au réseau cristallin, appellation qui regroupe les étapes 2, 3, 4, 5, 6.

Dans le cas où la vitesse d'intégration est faible par rapport à la vitesse de transfert, on parle de croissance réactionnelle et de limitation par intégration. Dans le cas inverse, la croissance est limitée par la diffusion et elle est qualifiée de diffusionnelle. Garside (1971) a développé la notion de facteur d'efficacité de croissance, outil particulièrement adapté à la distinction de ces deux états.

Contrôle réactionnel :

Tous les modèles de réaction de surface conduisent à des cinétiques s'exprimant en loi de puissance par rapport à la sursaturation σ . Pour chaque face i d'un cristal :

$$(III-21) \quad \nu_i = k_i \sigma^{m_i}$$

k_i et m_i dépendent de la température (k_i suit la loi d'Arrhénius), m_i peut également varier en fonction de la sursaturation (modèles NaN : Kaischew, 1957 et BCF : Chiang & Donohue, 1988), mais on le considère comme constant dans la plage de sursaturation utilisée.

Contrôle diffusionnel :

Par un bilan de transfert de matière, et en utilisant le modèle de la couche limite diffusionnelle, on obtient :

$$(III-22) \quad G = k'_d (C_{sol} - C_{eq})$$

avec

$$k'_d = k_d \frac{M_c}{3\rho_c} \frac{\Phi_A}{\Phi_v}$$

III.2.2.3. Faces cristallines

La croissance intervient à l'interface solide-solution. Les molécules de soluté sont adsorbées à la surface du cristal, où elles peuvent éventuellement diffuser et rencontrer un site favorable à leur intégration dans le réseau cristallin. Mais le plus souvent, elles sont réentraînées en solution avant d'y parvenir. On conçoit donc le rôle primordial que l'état de surface des cristaux joue dans le processus de croissance.

La cristallographie établit l'existence de trois types de faces appelées F, S et K. Leur détermination peut s'effectuer directement à partir de la structure interne du cristal, par la théorie des PBC (Periodic Bond Chains) de Hartman et Perdok (1955). A ces faces correspondent des mécanismes de croissance différents. Pour aboutir à une description continue, les surfaces peuvent être caractérisées en terme de rugosité à l'aide d'un facteur d'entropie superficielle α_e . Lorsque ce facteur est faible, la croissance procède par un mécanisme continu. Pour des valeurs de α_e plus grandes, elle s'effectue par couches. La transition aurait lieu pour $\alpha_e = 3,2$.

Forme d'équilibre thermodynamique d'un cristal :

La forme d'équilibre d'un cristal est fixée par les conditions thermodynamiques. Selon la théorie de Gibbs, elle correspond au plus petit polyèdre convexe présentant l'énergie de surface totale la plus faible. Cette énergie se déduit de :

$$(III-23) \quad \gamma_T = \sum_i \gamma_i A_i$$

où les γ_i constituent les énergies superficielles spécifiques à chaque face i d'aire A_i .

Sur le plan géométrique, Wulff (1901) traduit ce théorème par :

$$(III-24) \quad \frac{h_1}{\gamma_1} = \frac{h_2}{\gamma_2} = \dots = \frac{h_i}{\gamma_i}$$

où h désigne la longueur de la normale à la surface ayant son origine au point de Wulff.

La Figure III-2 permet de mieux appréhender cette interprétation. La relation a été vérifiée par Valetan (1915) sur des expériences très minutieuses. La forme d'équilibre s'obtient suite à l'évolution en présence d'une très faible sursaturation. Ceci explique qu'elle soit très difficile à obtenir expérimentalement. Plus généralement, la forme est contrôlée par les cinétiques. De ce point de vue, les faces S et K grandissent beaucoup plus rapidement que les faces F. Elles ont donc tendance à disparaître les premières et sont rarement observées. Par conséquent, les formes cristallines sont dominées par les faces F. Cependant, l'adsorption de certaines impuretés sur des faces S ou K peut réduire leur vitesse de croissance, et ce jusqu'à des niveaux inférieurs à ceux des faces F. On les retrouve alors comme partie intégrante de la forme.

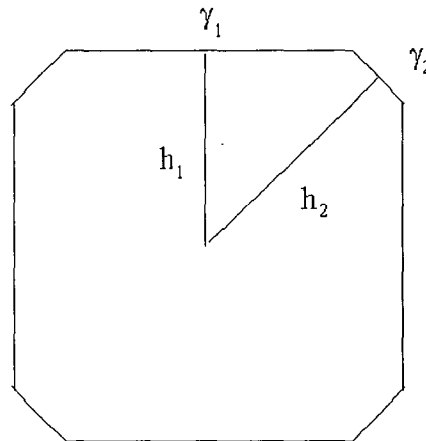
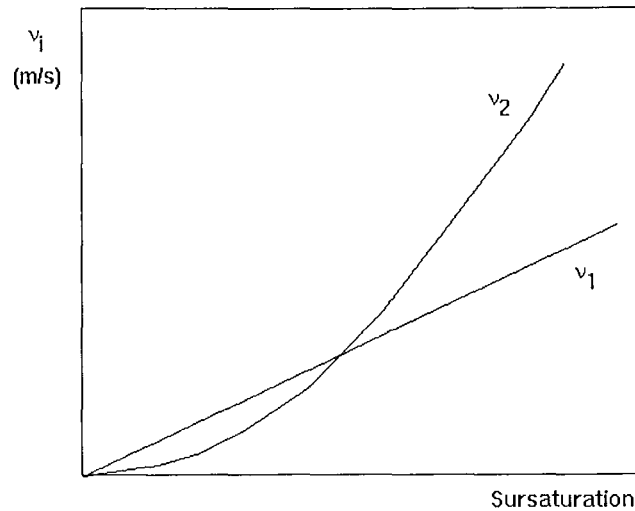


Figure III-2 : Forme d'équilibre d'un cristal

Forme cinétique d'un cristal

Dans le cas général, la forme cristalline est exclusivement gouvernée par les faces F et, plus spécifiquement, par celles qui présentent les cinétiques les plus lentes (Dirksen et Ring, 1991). Prenons l'exemple d'un cristal qui possède deux faces F, respectivement notées 1 et 2. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe concernant le contrôle réactionnel, la vitesse de croissance d'une face dépend essentiellement de la sursaturation, selon l'équation (III-21).

Supposons que les faces 1 et 2 présentent les vitesses de croissance v_1 et v_2 de la Figure III-3 en fonction de la sursaturation. Lorsque σ est faible, v_2 est inférieur à v_1 , et la morphologie est essentiellement dominée par les faces 2. Lorsque σ augmente, la situation est inversée et les faces 1 contrôlent la forme. Ce genre de comportement a été observé chez de nombreux systèmes de précipitation, tel que l'iodure de potassium en solution aqueuse. Il conduit à des situations complexes en cristallisation discontinue, car la sursaturation décroît et donc la morphologie peut changer au cours du temps.

Figure III-3 : Vitesses de croissance v_1 et v_2 .

La température joue également un rôle important : la constante k_i de l'équation (III-21) évolue en fonction de ce paramètre. Il se peut très bien que des faces dominantes à température faible soient remplacées par d'autres faces lorsque la température augmente (Figure III-4).

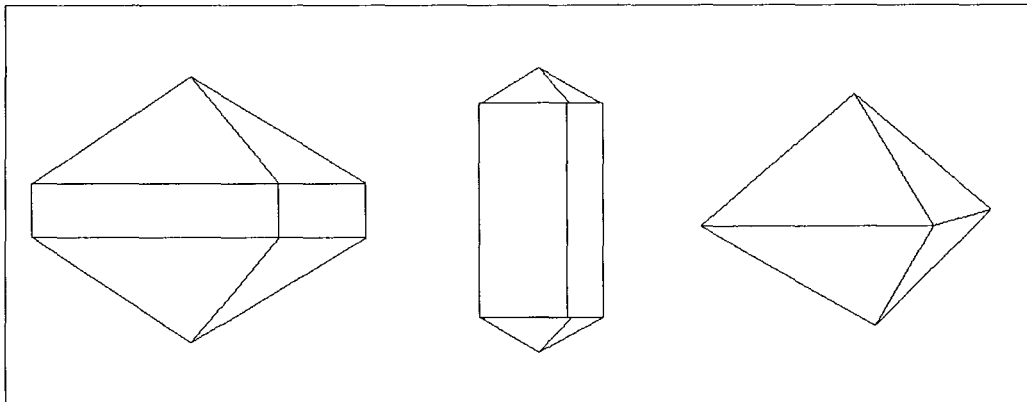


Figure III-4 : Différentes morphologies possibles pour un même type de crystal.

Enfin, l'environnement autour d'un cristal peut ne pas être totalement homogène. Dans ce cas, il existe une distribution de sursaturation au voisinage de chaque face qui engendre une fluctuation locale des vitesses de croissance. Ce phénomène est à l'origine des dendrites qui se forment particulièrement dans les angles où des concentrations plus riches en soluté apparaissent fréquemment.

III.2.2.4. Le maillage

Dans les paragraphes précédents, la croissance idéale de chaque face a été étudiée. Cependant, il faut ensuite tenir compte du phénomène de maillage qui a été observé sur de nombreux types de cristaux. On peut définir une macle comme une association mutuelle régulière de cristaux d'une même espèce cristalline. On ne sait pas encore vraiment prédire théoriquement l'apparition des macles (les étapes initiales du développement de celles-ci n'ont jamais été observées), mais par contre on sait les caractériser géométriquement. De ce point de vue, la notion de Plan de Composition Originel (PCO) introduite par Hartman (1956) puis

Curien et Kern (1957) est fondamentale. Un plan de composition originel est un plan réticulaire d'un cristal I sur lequel peut apparaître un défaut d'empilement des particules extérieures au cours de la croissance. Si certaines conditions sont réunies, il se crée à cet endroit un germe d'individu II en position de macle par rapport à I, et ensuite le cristal continue à croître en position II. Hartman (1956) a montré que seules des faces de type F, ou à défaut de type S, pouvaient jouer le rôle de plan de composition. A l'aide de ceux-ci, on peut distinguer deux types de macles :

- Si le PCO est confondu avec le plan de symétrie de macle, on a affaire à une macle par contact (Figure III-5).
- Si, comme dans la majorité des cas, le PCO ne correspond pas à un plan de symétrie de macle, on parle de macle par pénétration (Figure III-6).

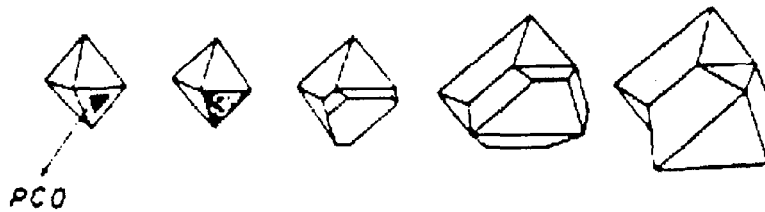


Figure III-5 : Formation d'une macle de contact (Marcant, 1992).

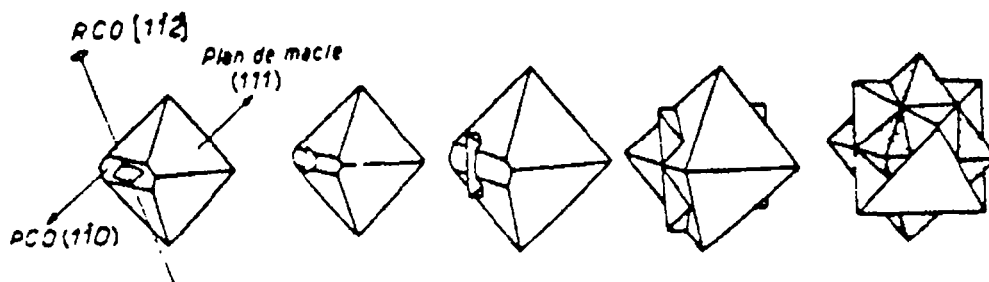


Figure III-6 : Formation d'une macle par pénétration (Marcant, 1992).

III.2.2.5. Vitesse de croissance dépendante de la taille

La loi de Mc Cabe (1929), qui attribue une vitesse de croissance identique à tous les cristaux quelle que soit leur taille, prédit en cristalliseur continu parfaitement agité une dépendance linéaire de la courbe $\ln(\Psi)$ en fonction de la taille L . Or, pour de nombreux systèmes, si l'on obtient effectivement une partie linéaire pour les grandes tailles, on constate également un décrochement plus ou moins marqué vers les plus petites tailles. Ce phénomène a été interprété dans le sens d'une variation de la vitesse de croissance avec la taille.

III.2.2.6. La dispersion de croissance

Les premiers à parler de ce phénomène sont sans doute White et Wright (1971) puis Janse et De Jong (1976). Ces derniers observent dans le cas de la cristallisation discontinue avec ensemencement du dichromate de potassium en lit fluidisé un étalement de la distribution en taille des cristaux alors que les semences sont quasiment monodisperses. Comme seul le processus de croissance est actif dans ces conditions, ils en déduisent qu'il existe une dispersion des vitesses de croissance autour de la moyenne.

Depuis, de nombreux résultats expérimentaux sont venus confirmer cette assertion. Sur la base de ceux-ci, on peut distinguer deux types de dispersion de croissance :

- Le modèle CCG (Constant Crystal Growth) : chaque cristal présente une vitesse de croissance constante intrinsèque (Berglund *et al.*, 1983). En d'autres termes, des cristaux de même taille, soumis à un environnement identique, présentent des vitesses de croissance différentes.
- Le modèle RF (Random Fluctuations) : la vitesse de croissance d'un même cristal fluctue dans le temps, de façon aléatoire et sans correspondance directe ou indirecte avec l'évolution de l'environnement (Randolph et White, 1977).

III.2.3. L'agglomération

Contrairement à la nucléation et à la croissance, l'agglomération est un processus qui peut intervenir ou non, selon le système et les conditions de cristallisation. Mais lorsqu'il intervient, il détermine souvent en grande partie la taille moyenne des cristaux produits. Ce phénomène consiste en l'association de plusieurs particules qui par la suite constituent un ensemble homogène et cohérent se comportant comme une particule unique (Figure III-7).

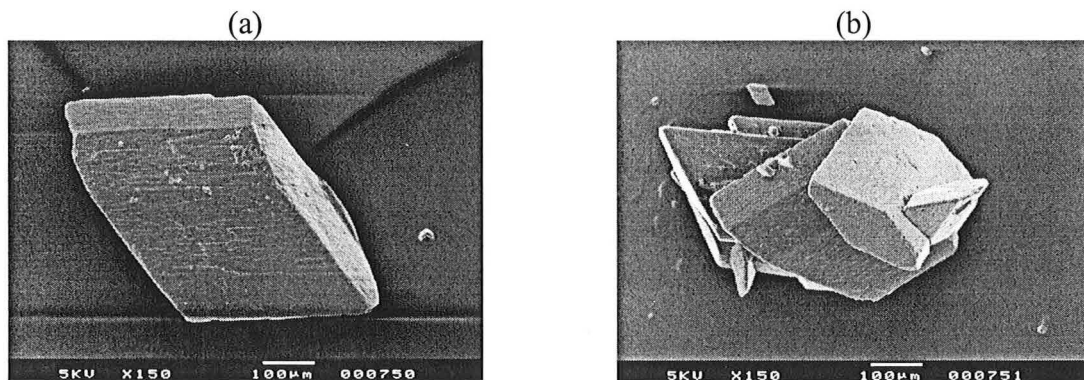


Figure III-7 : Sulfate de cuivre, (a) monocristal parfait, (b) agglomérat.

En fonction des forces qui maintiennent la cohésion de cet édifice, les normes en distingue trois types : la coagulation ou floculation lorsque ce sont des forces dites faibles (forces de Van der Waals généralement), l'agglomération dans le cas d'une cimentation très forte entre les particules (assurée par des liaisons chimiques), et l'agrégation pour des forces intermédiaires. Dans la réalité, les frontières séparant ces trois termes ne sont pas vraiment définies.

Beaucoup d'auteurs décèlent la présence d'agglomération ou d'agrégation au cours de la cristallisation, mais très peu en vérité tentent d'analyser ces phénomènes. Ceci provient du fait qu'il est difficile de décorrélérer les effets qu'ils produisent (au niveau de la granulométrie) de ceux provoqués par les processus de croissance et de nucléation qui se déroulent en même temps. En effet, l'augmentation de la taille moyenne des cristaux observés au cours de l'agglomération peut être également une conséquence de la croissance.

Les mécanismes de coagulation, par contre, font l'objet de nombreuses études, et l'analyse des observations est grandement simplifiée dans ce cas puisque seul le processus de coagulation a lieu. Ce sont ces théories de coagulation, basées sur les fréquences de collision, qui sont le plus souvent utilisées pour modéliser l'agglomération (principalement, la théorie de Schmoluchowski, 1917). Mais ces théories n'expliquent pas toujours les résultats

expérimentaux et de nombreuses autres méthodes sont développées pour tenter de modéliser le phénomène d'agglomération qui est souvent plus complexe qu'une simple coagulation.

III.2.4. La brisure

La brisure est un phénomène purement mécanique. Elle est due soit aux chocs sur le mobile d'agitation et les parois, soit aux contraintes de cisaillement exercées par le liquide sur le cristal ou l'agglomérat. En règle générale, seuls les cristaux ou agglomérats de taille supérieure à 200 μm sont concernés par la brisure.

III.2.5. Le Mûrissement d'Ostwald

Quand la cristallisation est terminée, la sursaturation devient nulle. Les plus petits cristaux ont alors tendance à se dissoudre. De ce fait, on assiste à une augmentation de la sursaturation et ainsi, à une nouvelle croissance des gros cristaux. Ce phénomène se produit dans les suspensions qu'on laisse reposer longtemps après l'opération de cristallisation, et ce même à température ambiante. La distribution de taille se déplace alors vers des valeurs plus élevées.

III.2.6. Les inclusions

Lors des croissances rapides, il arrive que des portions de solution se trouvent emprisonnées dans le cristal en formation. Elles y évoluent vers la sursaturation nulle en déposant le soluté sur le cristal mais le solvant résiduel constitue une impureté pour le solide. Ainsi, lors de brisures ultérieures, le solvant libéré peut occasionner des agglomérations de poudre préjudiciables au stockage et à l'ensachage. Pour y remédier, il faut procéder à un essorage et à un séchage soignés des cristaux et éviter si possible les cristallisations trop rapides.

III.3. LA THEORIE DES BILANS DE POPULATION

Introduit initialement pour décrire les processus d'écoulement et de mélange dans un réacteur quelconque, ce formalisme s'est généralisé à tous les systèmes qui présentent une évolution spatiale et temporelle de fractions de fluide caractérisées par une propriété particulière. Il est donc tout particulièrement adapté au traitement des problèmes de cristallisation, pour lesquels il a d'abord été appliqué par Randolph et Larson (1962) puis Hulburt et Katz (1964). Il s'agit d'une description statistique en terme de population, qui repose sur la notion de fonction de distribution.

III.3.1. Définitions

En précipitation comme en cristallisation, la propriété caractéristique est le plus souvent la taille L . La fonction de distribution Ψ s'exprime donc en fonction de L , des trois variables d'espace x , y , z et d'une variable de temps t . $\Psi(x, y, z, L, t)$ représente le nombre de cristaux de taille comprise entre L et $L+dL$ dans le volume délimité par les bornes $(x; x+dx)$, $(y; y+dy)$, $(z; z+dz)$ à l'instant t . Dans l'hypothèse où la suspension est parfaitement agitée dans le cristalliseur, il n'y a pas lieu de prendre en compte les variables d'espace x , y , z et la fonction de distribution dépend uniquement de L et de t , avec $\Psi(L, t) dL$: nombre de cristaux par unité de volume de suspension dont la taille est comprise entre L et $L+dL$ à l'instant t . Ψ s'exprime en $\text{nombre} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$. Pour certaines applications, il peut être pratique d'introduire la fonction de distribution normée associée f , définie par :

$$(III-25) \quad f(L, t) = \frac{\Psi(L, t)}{\int_0^{\infty} \Psi(L, t) dL} = \frac{\Psi(L, t)}{N_T(t)}$$

où $f(L,t) dL$ désigne la fraction à l'instant t du nombre total de particules par unité de volume de suspension dont la taille est comprise entre L et $L+dL$ et $N_T(t) = \int_0^{\infty} \Psi(L,t) dL$.

On peut aussi introduire dans certains cas la distribution normée $g(L,t)$, définie comme la fraction à l'instant t du volume total (ou masse totale) de particules dont la taille est comprise entre L et $L+dL$. $\rho_c \Phi_v(L) L^3 f(L,t) dL$ représente la masse de solide contenue dans l'unité de volume de suspension. Par conséquent,

$$(III-26) \quad g(L,t) dL = \frac{\rho_c \Phi_v(L) N_T(t) L^3 f(L,t) dL}{\int_0^{\infty} \rho_c \Phi_v(L) N_T(t) L^3 f(L,t) dL}$$

D'où, si Φ_v ne dépend pas de L ,

$$(III-27) \quad g(L,t) = \frac{f(L,t) L^3}{\int_0^{\infty} f(L,t) L^3 dL}$$

On appelle moment d'ordre n de la fonction normée de distribution f par rapport à la variable L la quantité :

$$(III-28) \quad \mu_{nf} = \int_0^{\infty} L^n f(L) dL$$

Ces moments sont utilisés afin d'exploiter l'information liée à la distribution f (moyenne, écart-type, ...).

Les cinétiques, qui s'expriment en nombre de particules, sont elles aussi représentées par des fonctions de distribution. Ainsi :

- $r_{NT}(L,t) dL$ indique le nombre de cristaux créés par unité de temps et de volume de suspension dans la classe de tailles délimitée par L et $L+dL$
- $r_A(L,t) dL$ le nombre net de particules apparues par agglomération par unité de temps et de volume de suspension dans la classe de tailles considérée
- $r_B(L,t) dL$ le nombre net de cristaux disparus par brisure par unité de temps et de volume de suspension toujours dans la même classe de tailles.

En fait, la nucléation n'a lieu que pour la taille critique L^* (taille minimale à partir de laquelle le cristal est en équilibre stable en solution). Donc, d'après Villermaux (1982) :

$$(III-29) \quad r_{NT}(L,t) = r_N(t) \delta(L-L^*)$$

où δ est la fonction de Dirac. r_{NT} s'exprime en [nombre de cristaux créés]. $m^{-3}.s^{-1}.m^{-1}$, r_A en [nombre de cristaux apparus]. $m^{-3}.s^{-1}.m^{-1}$ et r_B en [nombre de cristaux disparus]. $m^{-3}.s^{-1}.m^{-1}$.

La vitesse de croissance, quant à elle, est la vitesse intrinsèque liée à la taille L :

$$(III-30) \quad G(L,t) = \frac{dL}{dt}$$

III.3.2. Forme générale

Considérons le cas d'un réacteur ouvert dans lequel se déroule une précipitation de cristaux, présentant un volume $V(t)$, un débit d'entrée $Q_E(t)$ de densité de population $\Psi_E(L,t)$ et un débit de sortie $Q_S(t)$ de densité de population $\Psi_S(L,t)$.

Séparons trois fractions du volume $V(t)$ comme indiqué sur la Figure III-8. La première regroupe les cristaux de taille inférieure à L , la deuxième ceux de taille comprise entre L et $L+dL$ et la troisième comprend toutes les particules de taille supérieure à $L+dL$. L'évolution de la densité de population dans la deuxième catégorie est directement liée aux flux d'entrée et de sortie ainsi qu'aux variations des deux autres fractions. En effet, le nombre de particules appartenant à la deuxième population augmente grâce aux apports suivants :

- Les cristaux contenus dans la suspension d'entrée et dont la taille est comprise entre L et $L+dL$
- La nucléation, lorsque la taille L^* appartient à l'intervalle $(L;L+dL)$
- La croissance de cristaux de la première fraction et donc plus petits que L
- L'agglomération entre cristaux de la première fraction, de taille inférieure à L
- La brisure de cristaux appartenant à la troisième catégorie et donc plus grands que L

Parallèlement, ce même nombre diminue par l'action conjuguée de processus qui affectent les membres de la deuxième population eux-mêmes :

- La perte de cristaux de taille comprise entre L et $L+dL$, déversés dans la suspension de sortie
- La croissance de cristaux de la deuxième catégorie qui passent ainsi dans la troisième
- L'agglomération impliquant au moins un membre de la deuxième fraction et qui bénéficie à la troisième population des plus grands cristaux
- La brisure des cristaux de la deuxième catégorie, s'ajoutant à ceux qui font déjà partie de la première population regroupant les petites particules.

Le bilan de population consiste à écrire pour la deuxième fraction correspondant à la classe de tailles $(L;L+dL)$:

$$(III-31) \quad \left(\begin{array}{c} \text{Flux de cristaux} \\ \text{entrant dans la classe} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Flux de cristaux} \\ \text{sortant de la classe} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Débit d'accumulation} \\ \text{dans la classe} \end{array} \right)$$

Compte-tenu des définitions précédentes, les flux entrant s'écrivent :

- $Q_E(t) \Psi(L,t) dL$: flux d'entrée dans le cristalliseur
- $V(t) r_{NT}(t) \delta(L-L^*) dL$: flux de nucléation
- $V(t) G(L,t) \Psi(L,t)$: flux de croissance des particules de taille inférieure
- $V(t) r_A(L,t) dL$: flux d'agglomération

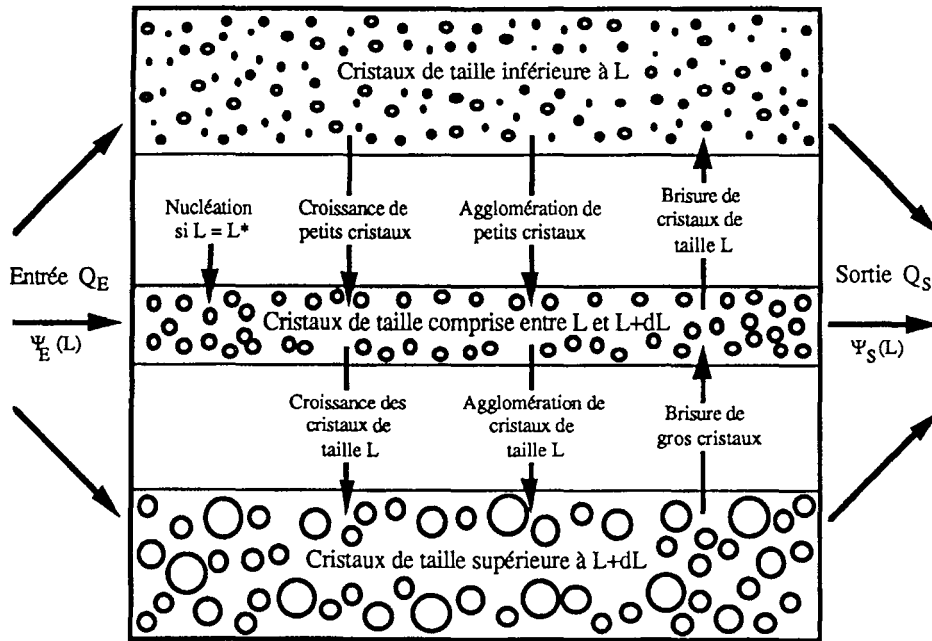


Figure III-8 : Décomposition schématique d'un réacteur continu en trois populations (Marcant, 1992).

Les flux sortant sont :

- $Q_S(t) \Psi(L,t) dL$: flux de sortie du cristalliseur
- $V(t) G(L,t) \Psi(L,t) + d[V(t) G(L,t) \Psi(L,t)]$: flux de croissance des particules plus grandes
- $V(t) r_B(L,t) dL$: flux de brisure

Et pour le débit d'accumulation : $\frac{\partial [V(t) \Psi(L,t) dL]}{\partial t}$

En remplaçant dans l'équation (III-31), on en déduit :

(III-32)

$$d[V(t)G(L,t)\Psi(L,t)] + \frac{\partial [V(t)\Psi(L,t)dL]}{\partial t} + \{Q_S(t)\Psi_S(L,t) - Q_E(t)\Psi_E(L,t)\}dL$$

$$= V(t)r_{NT}(t)\delta(L - L^*)dL + V(t)r_A(L,t)dL - V(t)r_B(L,t)dL$$

qui devient après réarrangement :

(III-33)

$$\frac{1}{V(t)} \frac{\partial [V(t)\Psi(L,t)]}{\partial t} + \frac{\partial [G(L,t)\Psi(L,t)]}{\partial L} + \frac{Q_S(t)\Psi_S(L,t) - Q_E(t)\Psi_E(L,t)}{V(t)}$$

$$= r_{NT}(t)\delta(L - L^*) + r_A(L,t) - r_B(L,t)$$

Cette présentation est la forme générale du bilan de population. Rappelons qu'elle a été établie dans le cadre d'un cristalliseur ou d'un précipiteur quelconque, mais avec une composition et une température uniformes. Bien sûr, le bilan se simplifie énormément en fonction du type de cristalliseur étudié et des hypothèses émises.

III.4. CONCLUSION

L'étude bibliographique sur la cristallisation et la précipitation nous a permis de mettre en évidence que de nombreux phénomènes tels que la croissance moléculaire ou bien l'agglomération ont une influence à la fois sur la taille et sur la forme des cristaux. Or, les théories développées (basées sur les bilans de population) s'intéressent principalement à la granulométrie des particules obtenues au cours la cristallisation/précipitation.

Notre objectif étant d'aboutir à une meilleure maîtrise granulométrique et morphologique des cristaux, il est nécessaire de développer des modèles simples tenant compte à la fois l'information granulométrique et morphologique des particules.

PARTIE B : MATERIELS ET METHODES

PRISE D'IMAGES ET TRAITEMENT

-

LES PARAMETRES EXTRAITS

-

LES OUTILS STATISTIQUES

TABLE DES MATIERES

I. PRISE D'IMAGES ET TRAITEMENT.....	53
I.1. LA PRISE D'IMAGES.....	53
I.2. LE TRAITEMENT DES IMAGES.....	53
I.2.1. La microscopie optique.....	53
I.2.2. La microscopie électronique.....	55
II. LES PARAMETRES EXTRAITS.....	57
II.1. LES PARAMETRES DE TAILLE.....	57
II.2. LE JEU DES PARAMETRE MORPHOLOGIQUES 2D.....	57
II.2.1. Féret maximum/Féret minimum (F_{\max}/F_{\min}).....	57
II.2.2. Féret maximum/Diamètre-équivalent-surface (F_{\max}/D_{eq}).....	58
II.2.3. Facteur de circularité (C).....	58
II.2.4. Facteur de concavité (F_{conc}).....	59
II.2.5. Robustesse (Ω_1) et Plus grande concavité (Ω_2).....	59
II.2.6. Féret moyen/Diamètre-équivalent-surface (F_{moy}/D_{eq}).....	61
II.3. LA DESCRIPTION DE FOURIER.....	61
II.4. COMPARAISON MORPHOLOGIE MATHÉMATIQUE/DESCRIPTION DE FOURIER.....	63
II.4.1. Les descripteurs de Fourier.....	64
II.4.2. La morphologie mathématique.....	65
II.4.3. Remarques.....	67
II.5. LA CARACTÉRISATION PSEUDO-3D.....	67
III. LES OUTILS STATISTIQUES.....	71
III.1. LES TESTS STATISTIQUES.....	71
III.1.1. Test sur les variances (Test s).....	71
III.1.2. Test sur les moyennes (Test μ).....	73
III.1.3. Test U de Mann et Whitney (Test U).....	73
III.2. REPRESENTATIVITE DE L'ECHANTILLONNAGE.....	74
III.2.1. Sulfate de cuivre étalé à l'aide d'une spatule vibrante.....	74
III.2.2. Etalement de cristaux de paracétamol.....	75
III.3. PRECISION DES RESULTATS.....	76
III.3.1. Sulfate de cuivre.....	76
III.3.2. Paracétamol.....	76
III.4. L'ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES.....	77
III.4.1. Théorie (Einax <i>et al.</i> , 1997).....	77
III.4.2. Application.....	79
III.5. LA CLASSIFICATION AUTOMATIQUE.....	80
III.5.1. L'Analyse Factorielle Discriminante (Romeder, 1973).....	80
III.5.2. Les réseaux de neurones (Hundal <i>et al.</i> , 1997).....	84
III.5.3. Application.....	86

I. PRISE D'IMAGES ET TRAITEMENT

I.1. LA PRISE D'IMAGES

En ce qui concerne la visualisation, deux types de microscopes ont été utilisés : le microscope optique ou bien le microscope électronique. L'avantage du microscope électronique est qu'il donne accès à une vue pseudo-tridimensionnelle des particules. L'avantage du microscope optique est qu'il permet une prise d'images rapide et une préparation de l'échantillon moins sophistiquée.

En microscopie optique (Dialux, Leitz), les particules sont généralement étalées sur une lame de verre à l'aide d'une spatule vibrante. Une caméra (BOSCH™), connectée à un ordinateur, permet une capture directe des images, codées sur 256 niveaux de gris.

En microscopie électronique, les particules sont déposées sur des supports recouverts de ruban adhésif double-face dans une chambre d'expansion. Les échantillons sont ensuite métallisés à l'or avant observation sur un microscope à balayage (T330A, Jeol, Rueil-Malmaison), connecté à un microordinateur à l'aide d'une carte ImageSlave (Meeco, Melbourne, Australie). Ce dispositif permet le transfert direct d'images digitales, codées également sur 256 niveaux de gris.

I.2. LE TRAITEMENT DES IMAGES

Pour chaque analyse, un nombre fixé d'images (de 80 à 200 selon le type d'étude) est acquis. Ces images sont ensuite transférées sur une station SUN™ pour l'exploitation des résultats. Un logiciel d'analyse d'images (Visilog™ 4.1.4, Noesis, Orsay) et des applications particulières locales sont utilisés. Le traitement diffère ensuite selon le type de microscope utilisé.

I.2.1. La microscopie optique

Le but du traitement d'une image en niveaux de gris (A) est d'obtenir une image (K) contenant la silhouette de la particule et une image (L) contenant l'enveloppe convexe de cette silhouette. Les images (K) et (L) sont des images binaires, codées sur deux niveaux.

Le traitement est le suivant (Figure I-1) : un seuillage transforme l'image en niveaux de gris (A) en une image binaire (B). La première étape importante consiste à consolider les contours des cristaux. Une dilatation transforme donc (B) en (C). Une fois les contours bien définis, un remplissage de trous permet de remplir les cristaux et transforme l'image (C) en (D). La dilatation a fait grossir la taille des cristaux, il faut donc les remettre à la bonne taille en appliquant une érosion à l'image (D) afin d'obtenir l'image (E). Le seuillage de l'image (A) a fait apparaître quelques bruits de fond. Il faut les éliminer. Pour ce faire, des érosions successives sont appliquées à l'image (E). Ceci donne l'image (F) sur laquelle seules les marques des objets importants sont restées. Une reconstruction de l'image (E), à partir de ces marques, donne accès à l'image (G), exempte de toute trace de bruit de fond. Un problème subsiste, ce sont les objets qui touchent les bords de l'image (G). Une suppression de ces objets permet de parvenir à l'image (H). Une érosion (image I) suivie d'une dilatation permet de lisser les contours et d'obtenir l'image finale (J). A partir de cette image, il est possible d'analyser individuellement chaque cristal (image K). La détermination de l'enveloppe convexe polygonale donne l'image (L). A partir des images (K) et (L), de nombreux paramètres morphologiques bidimensionnels et granulométriques peuvent être extraits.

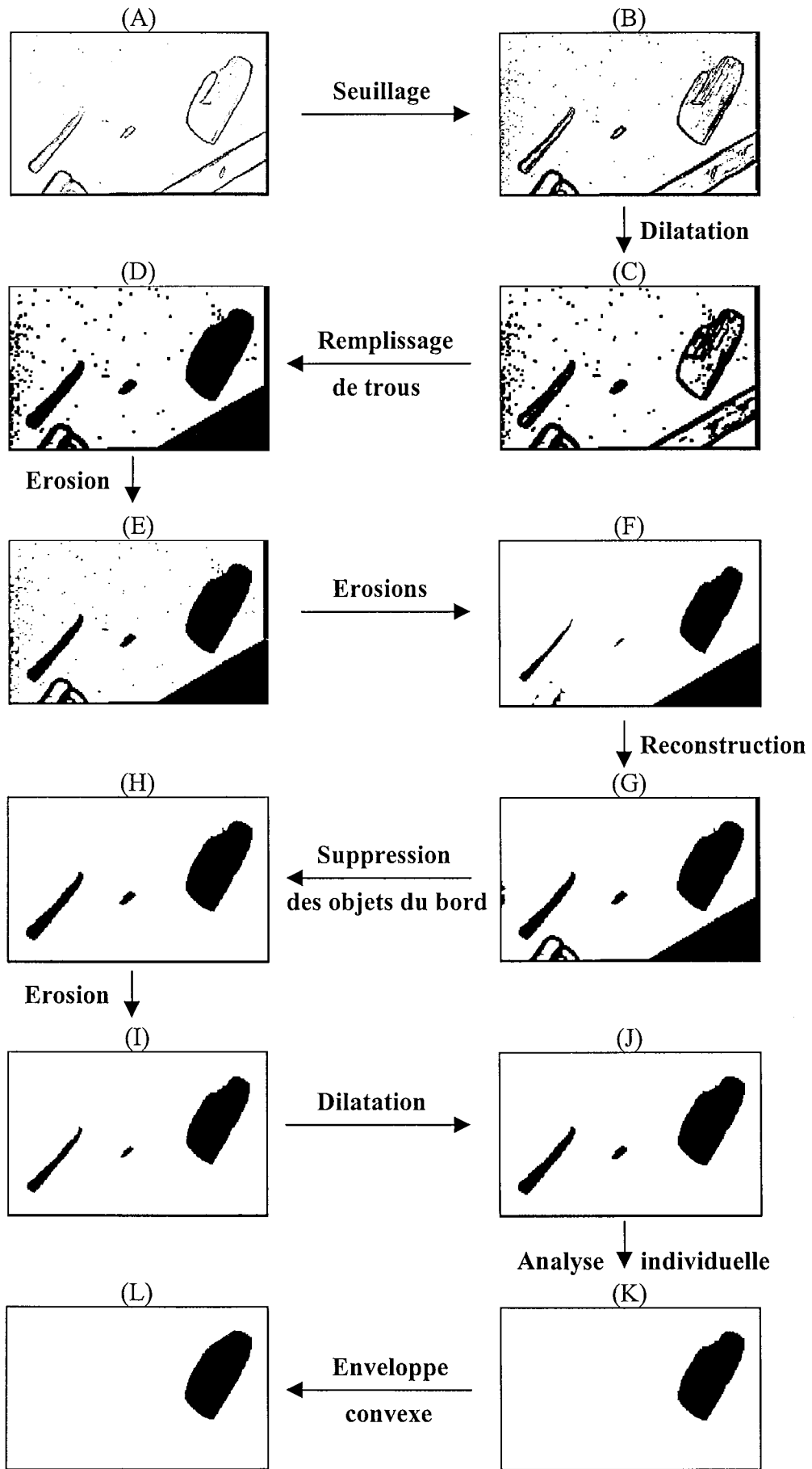


Figure I-1 : Le traitement des images prises au microscope optique

1.2.2. La microscopie électronique

En microscopie électronique, les images obtenues sont parfois sous exposées ou surexposées. La première étape du traitement consiste donc à normaliser l'image (A) de départ (Figure I-2) en une image (B) dont la répartition des niveaux de gris est recalculée entre 0 et 255. La spécificité du microscope électronique vient du fait que l'image est pseudo-tridimensionnelle. Afin d'obtenir une information supplémentaire sur le relief de la particule, une opération de gradient est appliquée sur l'image en niveaux de gris (B). On obtient alors une image en niveaux de gris (C) sur laquelle seules les traces de relief sont présentes. Une normalisation de l'image (C) permet d'accéder à l'image (D), qui est seuillée de façon automatique afin d'obtenir une image binaire (E).

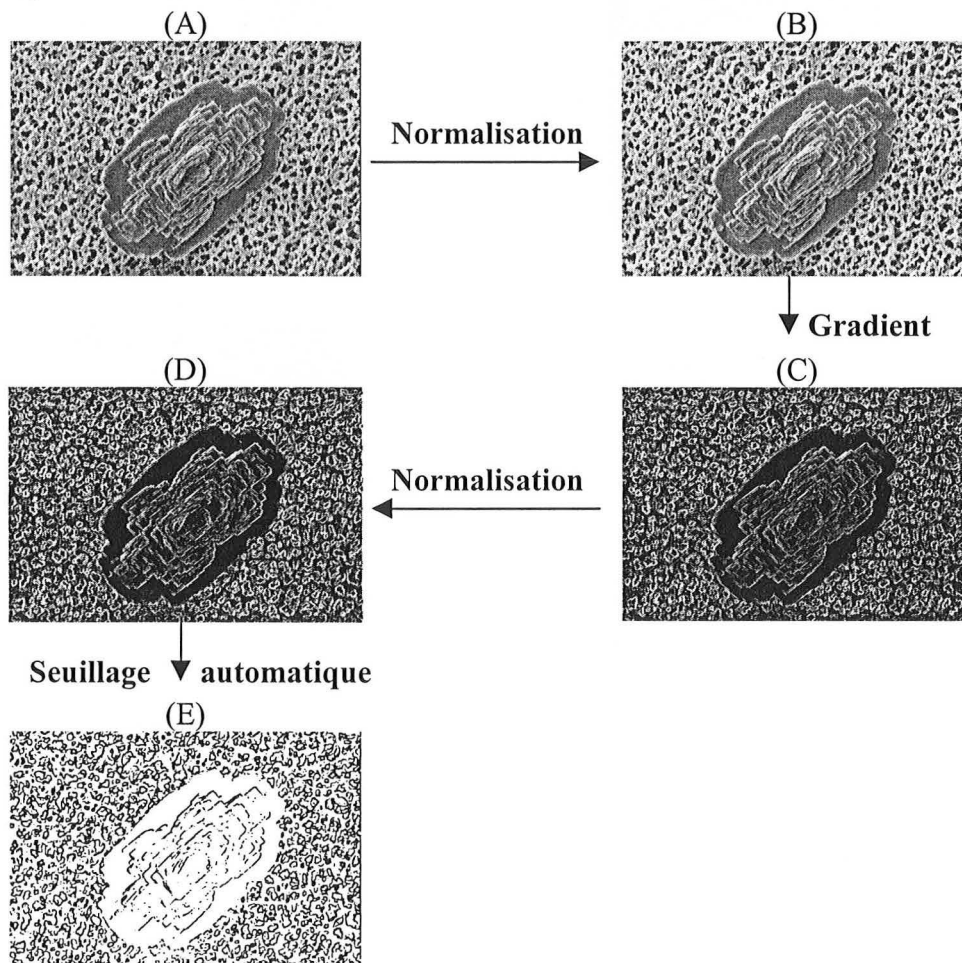


Figure I-2 : Première partie de traitement des images prises au microscope électronique.

La seconde étape du traitement consiste à se débarrasser du filtre présent dans l'image B, donc bien définir manuellement les contours de la particule, ceci afin d'extraire le cristal du reste de l'image. Ce traitement donne l'image (F) (Figure I-3). Le remplissage du contour obtenu aboutit à l'image binaire (G). A partir de cette image, il est possible, d'une part de déterminer l'enveloppe convexe polygonale de l'objet qui se trouve sur l'image (I), et d'autre part d'extraire l'information sur le relief de la particule par une opération logique entre les deux images binaires (G) et (E). L'image résultante est l'image (H). A partir des images (G), (H) et (I), de nombreux paramètres morphologiques (bidimensionnels et pseudo-tridimensionnels) peuvent être calculés.

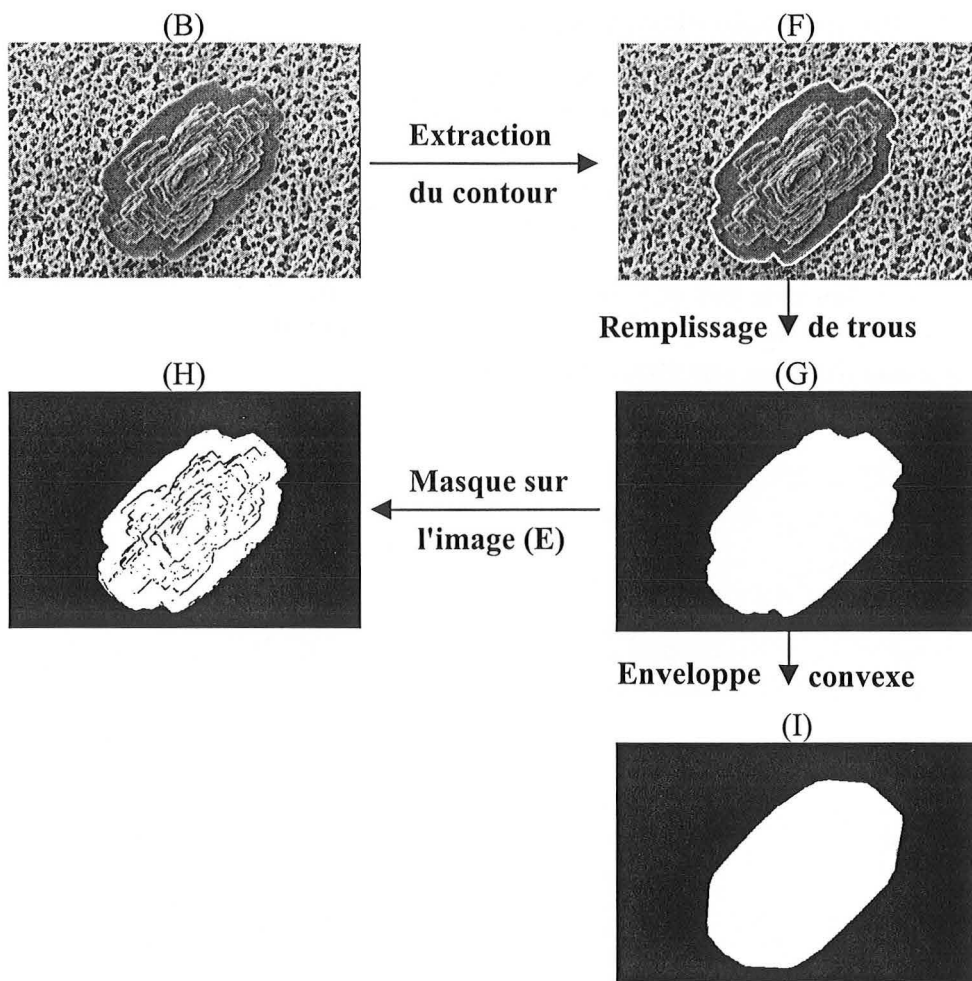


Figure I-3 : Seconde partie de traitement des images prises au microscope électronique.

II. LES PARAMETRES EXTRAITS

De nombreuses techniques de caractérisation granulométrique et morphologique issues de l'analyse quantitative d'images ont été présentées dans les paragraphes I.2.5 (granulométrie) et II.1 (morphologie) de la partie A. Parmi ces techniques, nombreuses sont celles qui sont inadaptées à l'étude des particules cristallines. En effet, toutes les méthodes de caractérisation possibles uniquement sur des particules convexes sont à écarter car il existe de nombreux cristaux à morphologie concave. De même, les techniques uniquement destinées à l'étude des particules concaves sont inadaptées. Enfin, toutes les techniques trop dépendantes de l'orientation et de la taille de l'objet sur l'image (et pour lesquelles les corrections à apporter pour palier à ce défaut sont laborieuses) ne sont pas utilisables.

En ce qui concerne le développement de notre outil de caractérisation morphologique, nous avons finalement testé deux méthodes : la caractérisation par un jeu de paramètres morphologiques bidimensionnels simples, et la caractérisation par la description de Fourier.

La caractérisation bidimensionnelle entraîne une perte d'information due au fait que les cristaux étudiés sont tridimensionnels. Nous avons donc tenté de développer une caractérisation pseudo-tridimensionnelle qui permet de quantifier des informations sur le relief des particules étudiées à partir d'images prises par microscopie électronique.

Tous les paramètres développés dans ce chapitre sont indépendants de la taille et de la position des objets dans l'image, en particulier de leur orientation. De plus, ils peuvent s'appliquer à la fois sur des particules convexes et concaves.

II.1. LES PARAMETRES DE TAILLE

Les paramètres de taille extraits du traitement des images sont les paramètres définis dans le paragraphe I.2.5 de la partie A, c'est à dire le diamètre-équivalent surface, les Férets minimum, maximum et moyen, et le rayon géodésique.

II.2. LE JEU DES PARAMETRE MORPHOLOGIQUES 2D

II.2.1. Féret maximum/Féret minimum (F_{max}/F_{min})

Le premier paramètre morphologique extrait est le rapport du diamètre de Feret maximum sur le diamètre de Féret minimum (Figure II-1). Il donne une indication sur l'allongement des cristaux. Plus le rapport est grand, plus le cristal est allongé. En cristallisation/précipitation, ce paramètre permet de quantifier directement le phénomène de croissance directionnelle des cristaux (i.e. chaque face cristalline a une vitesse de croissance propre, d'où le cristal est plus ou moins allongé en fin de croissance). La Figure II-1 illustre la quantification de ce phénomène sur des cristaux d'oxalate de calcium monohydraté.



Figure II-1 : Quantification de la croissance directionnelle de deux monocristaux d'oxalate de calcium monohydraté vus sous la même face cristalline.

II.2.2. Féret maximum/Diamètre-équivalent-surface (F_{\max}/D_{eq})

Le second paramètre extrait est le rapport du diamètre de Féret maximum sur le diamètre-équivalent-surface. Il apporte une information sur la compacité des cristaux (Figure II-2).

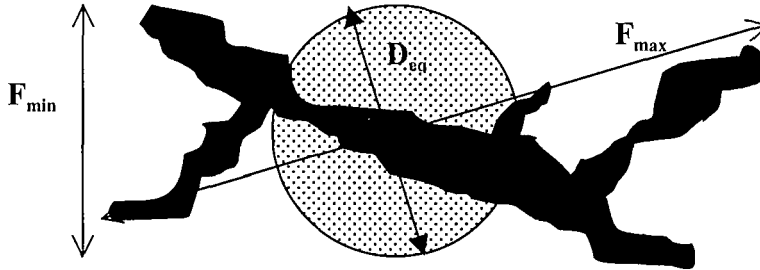


Figure II-2 : Exemples de F_{\max}/D_{eq} et de F_{\max}/F_{\min} .

La Figure II-4 met en évidence la différence de signification entre F_{\max}/F_{\min} et F_{\max}/D_{eq} . En effet, dans le cas de la Figure II-4a, $F_{\max}/F_{\min} = F_{\max}/D_{eq} = 1$. Par contre, dans le cas de la Figure II-4b, $F_{\max}/F_{\min} = 1$ (i.e. l'objet n'est pas allongé), mais $F_{\max}/D_{eq} \gg 1$ (i.e. l'objet est très peu compact).

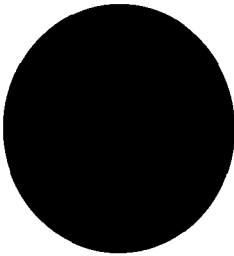
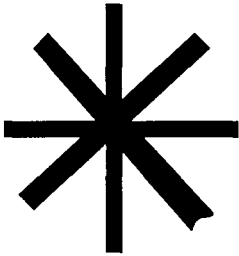
(a)	(b)
	
$F_{\max}/F_{\min} = 1$ $F_{\max}/D_{eq} = 1$	$F_{\max}/F_{\min} = 1$ $F_{\max}/D_{eq} \gg 1$

Figure II-4 : Comparaison de F_{\max}/F_{\min} et F_{\max}/D_{eq} sur deux objets.

II.2.3. Facteur de circularité (C)

Ce facteur donne l'écart à la circularité. Soient P le périmètre et S_p la surface de l'objet, le facteur de circularité est défini de la manière suivante :

$$(II-1) \quad C = \frac{P^2}{4\pi S_p}$$

Ce facteur est à manipuler avec précaution. En effet, si le cristal est de forme simple et plutôt convexe, il donne une bonne indication sur l'écart à la circularité. Par contre, pour un cristal au contour très rugueux et plutôt concave, le périmètre est grand ce qui donne un facteur de circularité qui peut être très supérieur à un, même si la forme générale projetée du cristal est proche de celle d'un disque. Dans ce cas, il donne une information sur la rugosité (Figure II-5).

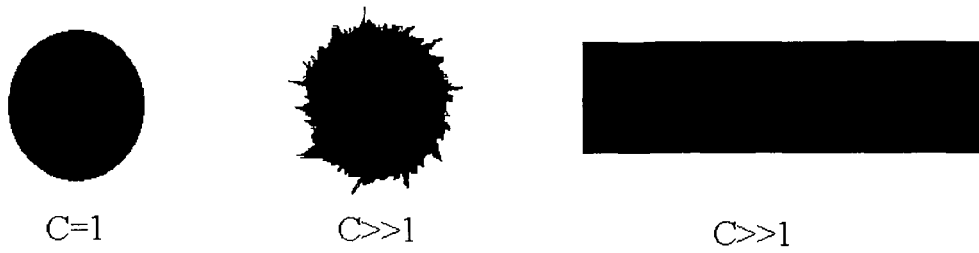


Figure II-5 : Exemples de valeurs de Circularité.

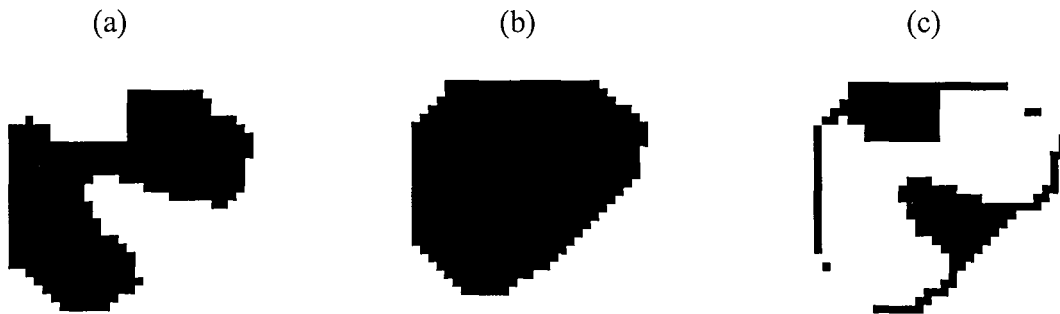
II.2.4. Facteur de concavité (F_{conc})

Ce facteur est extrait à partir de l'enveloppe convexe polygonale d'un objet (Figure II-6). Le facteur de concavité est le rapport de la surface S de l'objet sur la surface S_{env} de son enveloppe convexe polygonale.

$$(II-2) \quad F_{conc} = \frac{S}{S_{env}}$$

On utilise aussi souvent l'Indice de Concavité (IC) :

$$(II-3) \quad IC = \frac{S_{env} - S}{S} = \frac{1}{F_{conc}} - 1$$

Figure II-6 : (a) Objet initial de surface S , (b) Enveloppe convexe polygonale de surface S_{env} , (c) Complément convexe de surface $S_{env}-S$.

II.2.5. Robustesse (Ω_1) et Plus grande concavité (Ω_2)

Ω_1 donne une information sur la robustesse d'un objet. La définition est la suivante : soit ω_1 le nombre d'érosions nécessaire pour faire disparaître un objet et S la surface de cet objet en pixels, la définition de Ω_1 est la suivante :

$$(II-4) \quad \Omega_1 = \frac{2\omega_1}{\sqrt{S}}$$

Ω_1 est égal au rapport de deux fois le rayon géodésique de l'objet sur la longueur de côté d'un carré de surface S . Ainsi, plus Ω_1 est proche de 0, plus le cristal est fin. Par contre, plus Ω_1 est proche de 1, plus la forme du cristal est proche de celle d'un carré.

Ω_2 quantifie l'importance de la plus grosse concavité d'un objet. La définition est la suivante : soit ω_2 le nombre d'érosions nécessaire pour faire disparaître le complément convexe d'un objet (Figure II-7) et S la surface de l'objet en pixels, la définition de Ω_2 est la suivante :

$$(II-5) \quad \Omega_2 = \frac{2\omega_2}{\sqrt{S}}$$

Ainsi, plus Ω_2 est proche de 0, plus le cristal est convexe.

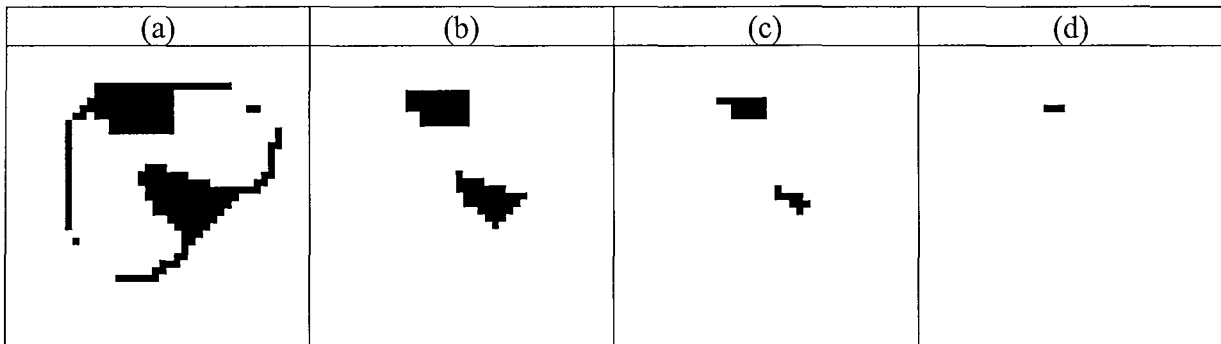


Figure II-7 : (a) Complément convexe de la Figure II-6a, (b) après 1 érosion, (c) après 2 érosions, (d) après 3 érosions.

Le diagramme $\Omega_2=f(\Omega_1)$ donne une information simple et claire sur la morphologie d'un objet. En effet, chaque zone du diagramme correspond à un type de forme (Figure II-8).

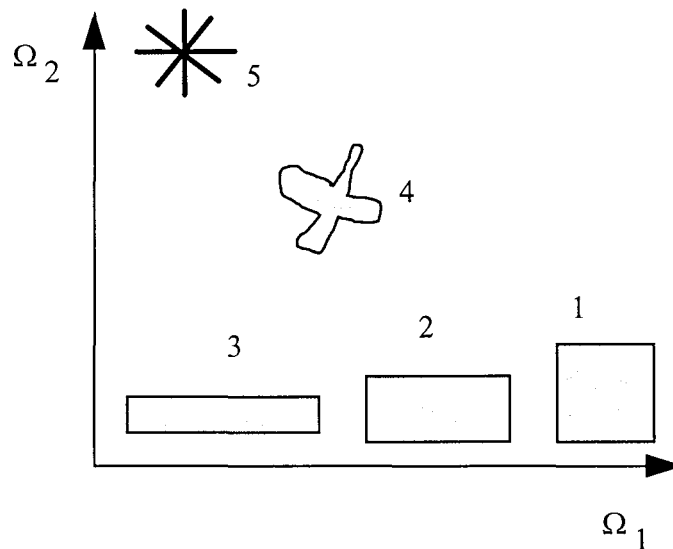


Figure II-8 : Diagramme $\Omega_2 = f(\Omega_1)$.

L'objet 5 de la Figure II-8 se trouve en haut à gauche du diagramme car il est à la fois très concave et très peu robuste. L'objet 4 est légèrement moins concave mais plus robuste que l'objet 5, d'où son emplacement sur le diagramme. Les objets 1, 2, et 3 ne sont pas concaves, il se trouvent donc en bas de diagramme. Cependant, ils se différencient par leur allongement, et il apparaît clairement que l'objet 3 est moins robuste que l'objet 1.

II.2.6. Féret moyen/Diamètre-équivalent-surface ($F_{\text{moy}}/D_{\text{eq}}$)

Ce paramètre a une signification plutôt similaire à $F_{\text{max}}/D_{\text{eq}}$, c'est à dire qu'il quantifie aussi la compacité des particules. Il donnerait d'ailleurs sensiblement les mêmes valeurs que $F_{\text{max}}/D_{\text{eq}}$ dans le cas de la Figure II-4. Cependant, la Figure II-9 illustre la différence principale entre les deux paramètres. En effet, lors du passage de l'objet rectangulaire (a) à l'objet concave (b), la valeur de $F_{\text{moy}}/D_{\text{eq}}$ augmente de façon notable alors que la valeur de $F_{\text{max}}/D_{\text{eq}}$ diminue légèrement.

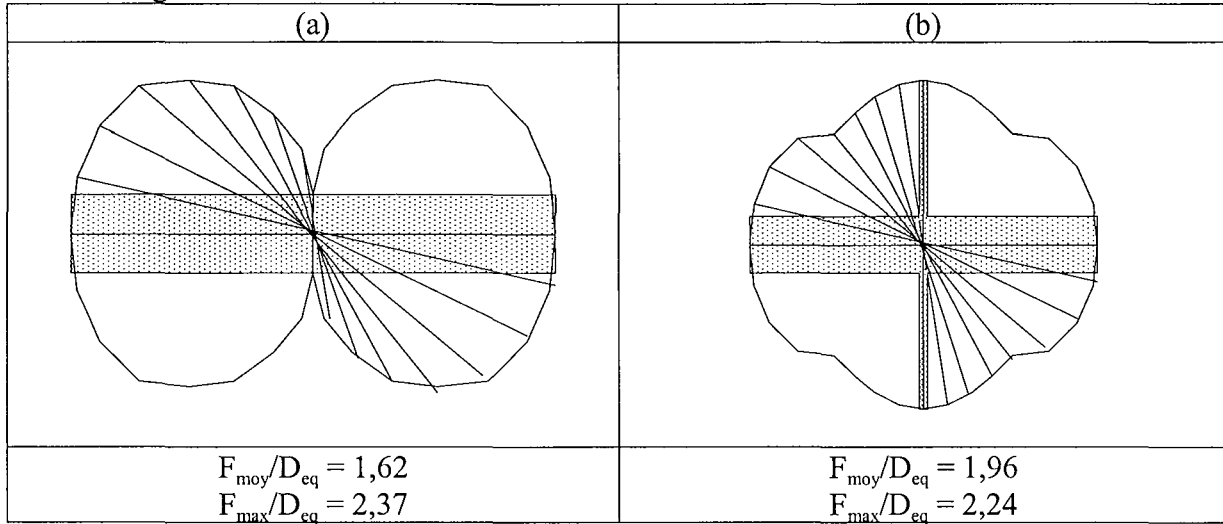


Figure II-9 : Valeurs de $F_{\text{moy}}/D_{\text{eq}}$ et $F_{\text{max}}/D_{\text{eq}}$ pour de types d'objets, (a) objet rectangulaire avec sa rose de Féret, (b) objet concave avec sa rose de Féret.

Dans la plupart des études, ce paramètre est considéré comme redondant. Il n'est donc pas souvent utilisé pour la caractérisation morphologique (le jeu des six autres paramètres étant considéré comme suffisant pour décrire la majorité des formes rencontrées).

II.3. LA DESCRIPTION DE FOURIER

Une technique, utilisant les descripteurs de Fourier, est utilisée par Hundal et al. (1997). Elle est applicable aux particules de n'importe quelle forme, convexe ou concave. Cette technique repose sur la représentation des descripteurs de Fourier ZR de Zahn et Roskies (1972). Une fonction périodique de période 2π peut être représentée par des séries trigonométriques :

$$(II-6) \quad f(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(nx) + b_n \sin(nx)) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos(nx - \alpha_n)$$

où

$$(II-7) \quad a_0 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f(x) dx$$

$$(II-8) \quad a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \cos(nx) dx$$

$$(II-9) \quad b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \sin(nx) dx$$

$$(II-10) \quad C_n = \sqrt{(a_n^2 + b_n^2)}$$

$$(II-11) \quad \alpha_n = \arctan\left(\frac{b_n}{a_n}\right).$$

La variable n est appelée l'ordre de l'harmonique. Les coefficients C_n et α_n sont respectivement l'amplitude harmonique et l'angle de phase harmonique. Ces deux paramètres, calculés à partir des coefficients de Fourier, sont appelés les descripteurs de Fourier du contour d'un objet. Les descripteurs de Fourier ZR sont utilisés ici sur des contours polygonaux. Un contour polygonal est constitué de s segments V_0, V_1, \dots, V_s avec des angles $\Delta\Phi_1, \Delta\Phi_2, \dots, \Delta\Phi_s$ (positifs ou négatifs) et des longueurs de segment $\Delta l_1, \Delta l_2, \dots, \Delta l_s$. La longueur totale du polygone est :

$$(II-12) \quad L = \sum_{k=1}^s \Delta l_k.$$

Un contour polygonal pour $s=6$ est présenté sur la Figure II-10. La fonction angulaire cumulée, $\phi(l) = \sum \Delta\phi$, est égale à la somme des angles du point initial du contour polygonal au segment situé à une longueur l . La fonction $\Phi(l)$ est égale à 0 pour $0 \leq l \leq \Delta l_1$. La fonction angulaire cumulée devient une fonction de type escalier avec des discontinuités aux changements de segment. Un aspect important de cette fonction est que $\phi(L) = \sum_{k=1}^s \Delta\phi_k = 2\pi$, la forme étant parcourue dans le sens des aiguilles d'une montre.

L'intégration de l'équation (II-7) donne :

$$(II-13) \quad a_n = -\frac{1}{n\pi} \sum_{k=1}^s \Delta\phi_k \sin\left(\frac{2\pi n l_k}{L}\right)$$

de même, l'équation (II-8) devient :

$$(II-14) \quad b_n = -\frac{1}{n\pi} \sum_{k=1}^s \Delta\phi_k \cos\left(\frac{2\pi n l_k}{L}\right)$$

Les coefficients a_n et b_n sont convertis sous une forme polaire (équations (II-10) et (II-11)) On obtient alors un descripteur de Fourier d'amplitude C_n pour chaque harmonique n . Seules les 10 premières harmoniques sont utilisées pour caractériser la forme (elles constituent le spectre de Fourier). Les premières harmoniques donnent des informations sur la forme de base du contour alors que les harmoniques ayant un ordre plus élevé représentent des détails morphologiques.

L'obtention des descripteurs de Fourier ZR nécessite une polygonisation du contour de l'image. Sachant que les images sont constituées de pixels, un contour en escalier de l'objet peut être facilement obtenu. Une approximation polygonale très fine peut consister à prendre un point sur deux du contour et de les relier entre eux (Figure II-12a). Un degré de polygonalisation moins important consiste à prendre uniquement les sommets principaux du contour et de les relier entre eux (Figure II-12b).

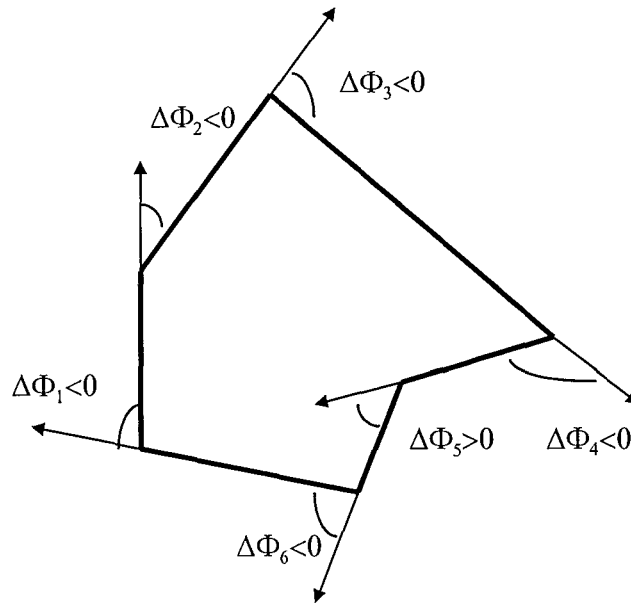


Figure II-10 : Représentation d'un hexagone irrégulier.

L'approximation polygonale induit un bruit dans le spectre de description de Fourier. En effet, un cercle devrait théoriquement donner un spectre de Fourier nul partout. Pourtant, un cercle représenté par un polygone contient des petits angles qui contribuent à la formation d'amplitudes sur certaines harmoniques. Plus le degré de polygonalisation du contour de l'objet augmente, moins le bruit est important sur le spectre.

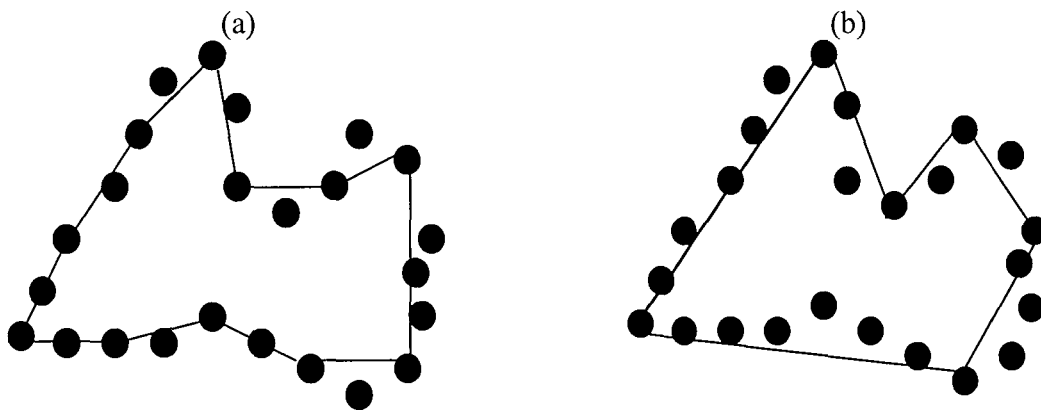


Figure II-12 : Approximation polygonale du contour, (a) un point sur deux, (b) sommets principaux.

II.4. Comparaison de la morphologie mathématique et de la description de Fourier

De nombreux paramètres morphologiques ont été définis dans les paragraphes précédents. Deux méthodes de caractérisation ont été présentées : la morphologie mathématique et la description de Fourier. Il nous faut maintenant les étudier de façon plus approfondie, afin de déterminer leurs forces et leurs faiblesses, et ceci afin d'extraire les méthodes et les paramètres les plus adaptés à l'étude des particules cristallines. Pour ce faire, nous avons étudié 11 objets théoriques présentés dans la Figure II-13 (Bernard-Michel et al., 1997).

II.4.1. Les descripteurs de Fourier

Cette méthode a été appliquée par H.S. Hundal et al. (1997) sur les 11 objets de la Figure II-13. Les spectres correspondants aux objets étudiés se trouvent sur la Figure II-14. Pour un triangle, les 3^{ème}, 6^{ème} et 9^{ème} descripteurs de Fourier sont significatifs. Pour un rectangle, les 2^{ème}, 4^{ème} et 6^{ème} harmoniques sont importantes. Pour un pentagone, les 5^{ème} et 10^{ème} et descripteurs sont significatifs, et ainsi de suite.

La méthode semble très efficace pour distinguer les différents types d'objets convexes (du triangle jusqu'au cercle). Cependant, les résultats sont moins convaincants sur les formes concaves (objets 4 à 6 de la Figure II-13), et la distinction objet concave/objet convexe n'est pas nette (objets 4 et 7 par exemple). Il est aussi important de noter qu'il est très difficile d'imaginer la signification géométrique de chacun des descripteurs, et donc de traduire la signification morphologique d'un spectre de Fourier donné. Le point fort du spectre de Fourier est qu'il contient une information très précise sur le contour des objets (15 descripteurs). Il peut même distinguer des formes très proches (par exemple, les objets 9 à 11).

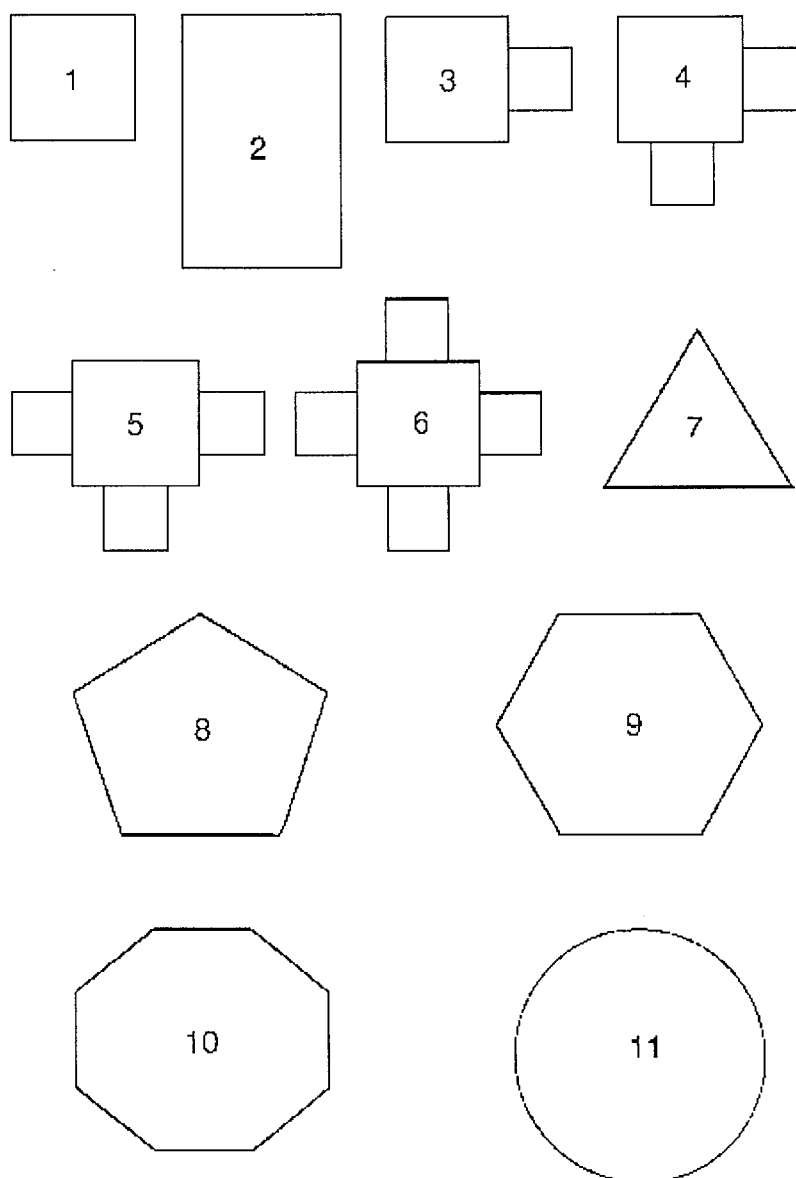


Figure II-13 : 11 objets avec des géométries régulières.

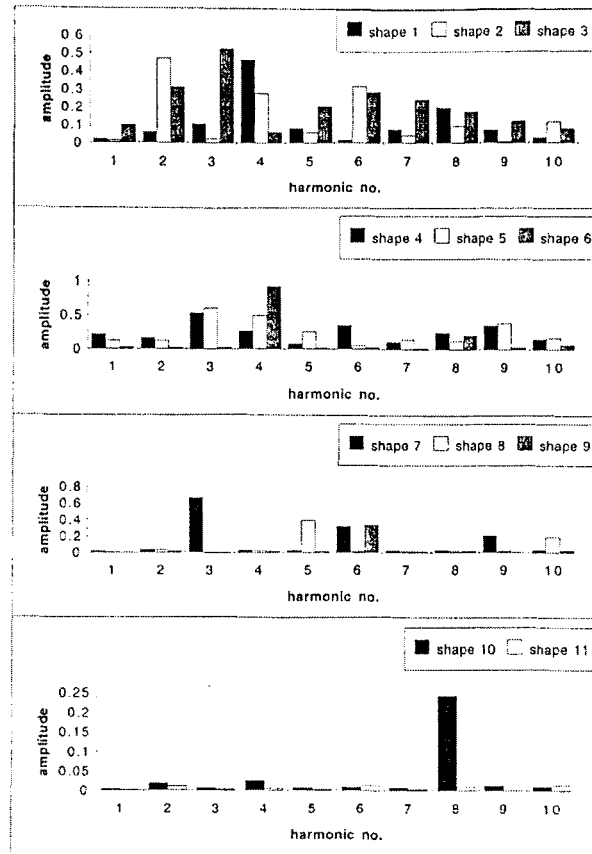


Figure II-14 : Spectre de Fourier calculé pour les objets (formes) de la Figure II-13.

II.4.2. La morphologie mathématique

Toutes les valeurs des paramètres, calculées sur les objets de la Figure II-13, se trouvent sur le Tableau II-1. La Figure II-15 illustre la méthode utilisée pour distinguer les formes étudiées. Tout d'abord, Ω_2 , qui mesure la plus grande concavité d'un objet, sépare directement les objets en deux groupes : le groupe convexe (objets 1, 2 et 7 à 11) et le groupe concave (objets 3 à 6). La plus grande concavité de l'objet 3 est plus petite que celle des objets 4 à 6, c'est pourquoi la valeur de Ω_2 est un peu plus faible pour l'objet 3. Ensuite, l'indice de concavité (IC), qui mesure la concavité globale, permet de différencier clairement les objets 3, 4, 5 et 6 par ordre croissant de concavité globale.

Objet (forme)	C	F_{\max}/F_{\min}	F_{\max}/D_{eq}	F_{moy}/D_{eq}	Ω_1	Ω_2	I.C.
1	1,13	1,41	1,25	1,13	1,01	0	0
2	1,2	1,86	1,32	1,16	0,8	0	0
3	1,41	1,67	1,33	1,16	0,88	0,156	0,098
4	1,68	1,18	1,27	1,19	0,83	0,212	0,221
5	1,95	1,38	1,38	1,22	0,76	0,195	0,308
6	2,22	1,17	1,3	1,24	0,7	0,185	0,422
7	1,55	1,2	1,34	1,26	0,71	0	0
8	1,16	1,15	1,13	1,08	0,82	0,018	0,001
9	1,09	1,22	1,12	1,05	0,81	0,017	0,003
10	1	1,23	1,12	1,03	0,78	0,017	0,001
11	1	1,02	1,01	1,01	0,8	0,016	0

Tableau II-1 : Paramètres morphologiques pour les objets de la Figure II-13.

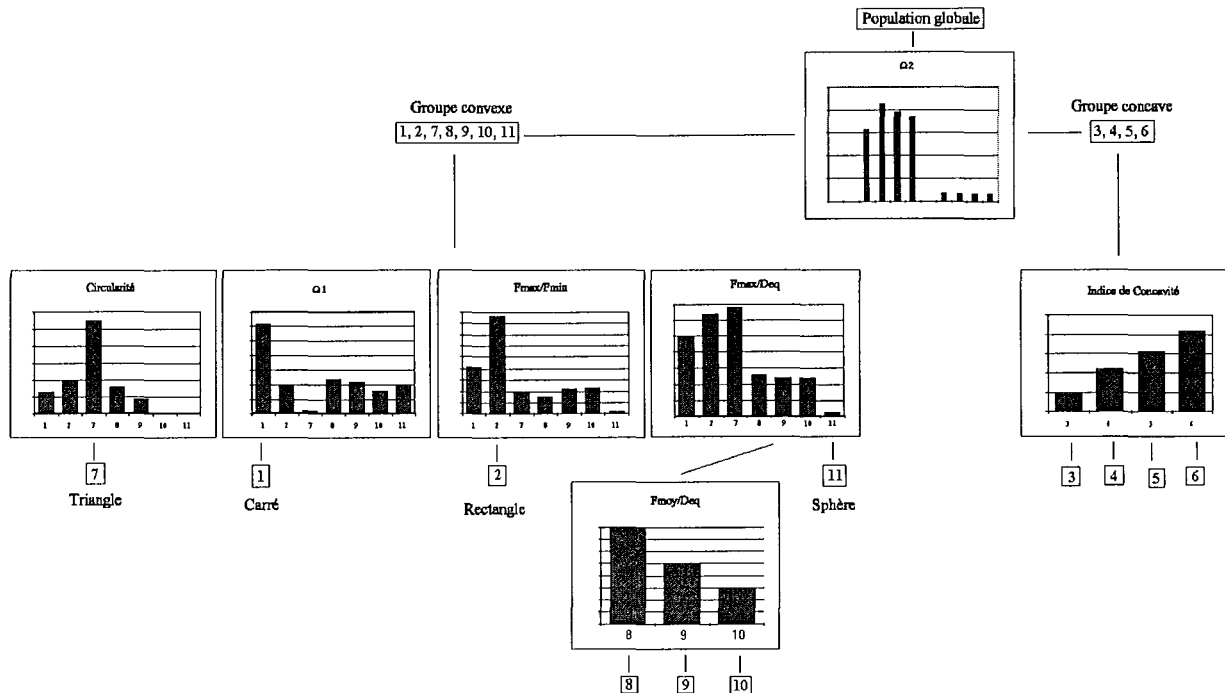


Figure II-15 : Distinction des objets de la Figure II-13 utilisant les paramètres morphologiques.

En ce qui concerne les objets convexes, F_{\max}/D_{eq} mesure la compacité des objets. Sa valeur pour un cercle est 1 (la forme la plus compacte). Ce paramètre sépare clairement les objets convexes en trois groupes comme indiqué sur la Figure II-15. Le premier groupe est constitué des objets 1, 2 et 7, le second groupe des objets 8 à 10 et le troisième groupe est le cercle (objet 11) avec une compacité égale à 1. F_{\max}/F_{\min} est une mesure de l'allongement d'un objet, il isole donc clairement le rectangle (objet 2). Ω_1 représente la robustesse d'un objet (sa valeur est égale à 1 pour un carré). La forme carrée est donc isolée (objet 1). La circularité représente l'écart de la forme par rapport au cercle. Dans notre cas, elle distingue l'objet 7 (qui est un triangle, donc la forme convexe la plus éloignée du cercle) des autres formes. Un autre paramètre intéressant est F_{moy}/D_{eq} qui prend la valeur 1 pour un cercle. Dans notre étude, ce paramètre permet d'identifier les polygones. Il croît lorsque le nombre de côtés du polygone régulier décroît. Il est plus important pour un triangle (objet 7) que pour un quadrilatère (objets 1 et 2), et il décroît de façon continue pour un pentagone (objet 8), hexagone (objet 9), octogone (objet 10) et devient minimum pour un cercle (objet 11), qui peut être considéré comme un polygone ayant une infinité de côtés.

L'utilisation des paramètres morphologiques semble très efficace pour distinguer différents types d'objets. De plus, il est assez simple de traduire l'information géométrique contenue dans chacun des paramètres (F_{\max}/F_{\min} donne une idée sur l'allongement, ...). Ces paramètres peuvent facilement distinguer les objets concaves des objets convexes. Une distinction plus précise parmi les objets concaves peut ensuite être poursuivie grâce à des paramètres supplémentaires tels que l'indice de concavité, l'allongement, ... Pour le groupe convexe, de nombreux paramètres, tels que F_{\max}/F_{\min} , F_{\max}/D_{eq} , et la circularité peuvent être utilisés pour distinguer les carrés, les rectangles, les triangles, et les formes circulaires. Une distinction plus approfondie, parmi des objets plutôt semblables comme les objets 8-10, peut être mise en place grâce à F_{moy}/D_{eq} .

II.4.3. Remarques

Cette étude montre que les deux méthodes de caractérisation morphologiques utilisées - les descripteurs de Fourier ZR et le jeu des paramètres morphologiques simples - sont performantes.

Dans l'étude de la cristallisation, il est cependant préférable d'utiliser le jeu des paramètres morphologiques simples, et ceci pour deux raisons :

1. L'agglomération de cristaux forme toutes sortes de particules concaves. Or, la morphologie mathématique (avec Ω_2) est plus performante que le spectre de Fourier pour distinguer les particules convexes des particules concaves et pour caractériser les formes concaves (avec IC, ...).
2. Les paramètres morphologiques ont des significations géométriques plus claires (ils représentent l'allongement, la concavité, ...) que les harmoniques du spectre de Fourier. De plus, ils permettent de quantifier directement des phénomènes de cristallisation/précipitation (croissance directionnelle par F_{\max}/F_{\min}).

II.5. La caractérisation pseudo-3D

Le facteur de simplicité (ξ) est utilisable sur des images prises au microscope électronique à balayage. Il est extrait à partir de la silhouette d'un objet (Figure II-16a) et de la trace de son relief (Figure II-16b) (Pons *et al.*, 1998a).

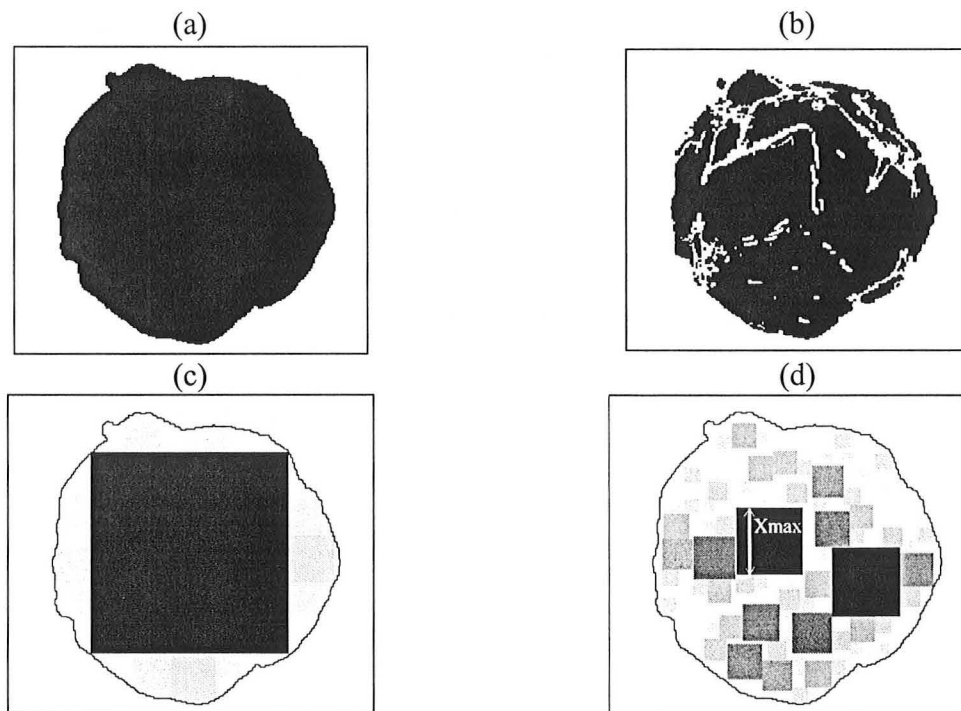


Figure II-16 : (a) silhouette de l'objet, (b) traces du relief, (c) répartition des carrés sur la silhouette, (d) répartition des carrés sur l'image des traces du relief.

La partition en carrés repose sur la distribution des carrés inscrits dans un objet (dans le cas de la silhouette d'une particule, Figure II-16c) ou dans un groupe d'objets (dans le cas des traces du relief d'une particule, Figure II-16d). Le principe consiste à déterminer la distribution des carrés de taille croissante dans chaque zone de l'objet, permettant un recouvrement total de la surface de l'objet. Cette procédure est appliquée sur l'image avec les facettes (Figure II-16d) et sur l'image de la silhouette (Figure II-16c). Ceci donne deux distributions en surface normées

$f(u)$ de carrés de longueur de côté u où $u = x/\sqrt{S}$ (S étant la surface de l'objet) : $f_{facette}(u)$ et $f_{silhouette}(u)$ sont respectivement les distributions calculées sur les facettes de la particule et sur sa silhouette. A partir de ces distributions, il est possible de définir deux distributions cumulées :

$$(II-15) \quad F(u) = \int_0^u f_{facette}(v) dv \quad (\text{IMAGE AVEC FACETTES})$$

$$(II-16) \quad FE(u) = \int_0^u f_{silhouette}(v) dv \quad (\text{SILHOUETTE})$$

On définit alors H et HE de la façon suivante (Figure II-17) :

$$(II-17) \quad H = \int_0^{u_{\max}} [1 - F(u)] du \quad (\text{IMAGE AVEC FACETTES})$$

$$(II-18) \quad HE = \int_0^{u_{\max}} [1 - FE(u)] du \quad (\text{SILHOUETTE})$$

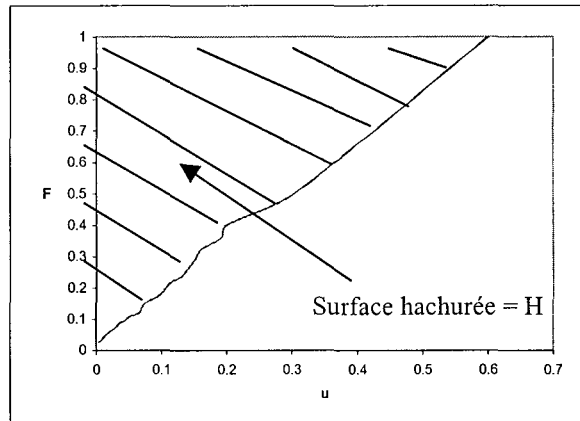


Figure II-17 : Définition de H .

A partir des valeurs de H et HE , il est possible de définir la simplicité ξ :

$$(II-19) \quad \xi = \frac{H}{HE} = \frac{\int_0^{u_{\max}} \left(1 - \int_0^u f_{facette}(u) du\right) dv}{\int_0^{u_{\max}} \left(1 - \int_0^u f_{silhouette}(u) du\right) dv}$$

L'erreur relative obtenue sur la simplicité pour plusieurs orientations est inférieure à 5%. Le paramètre est donc indépendant de l'orientation de l'objet sur l'image.

Pour illustrer la signification du paramètre de simplicité, prenons l'exemple de deux particules (Figure II-18a et b), l'une sans relief (cristal 1) et l'autre avec un relief important (cristal 2). Les silhouettes et les images avec facettes correspondant aux cristaux étudiés se trouvent sur la Figure II-19.

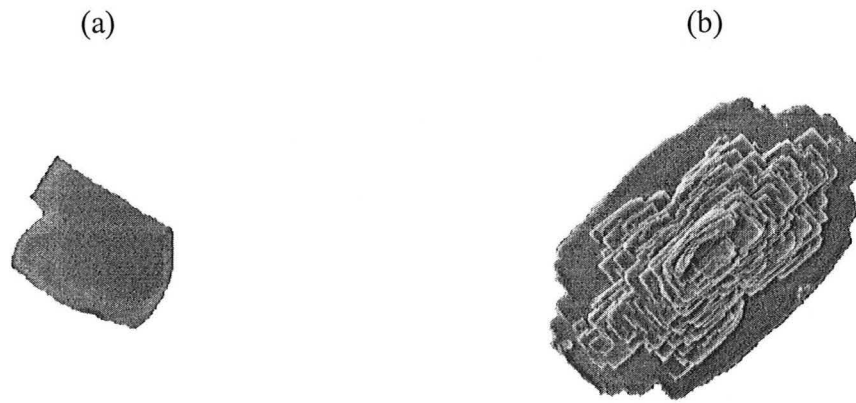


Figure II-18 : Images en niveaux de gris, (a) Cristal 1 de sulfate de baryum, (b) Cristal 2 de sulfate de baryum..

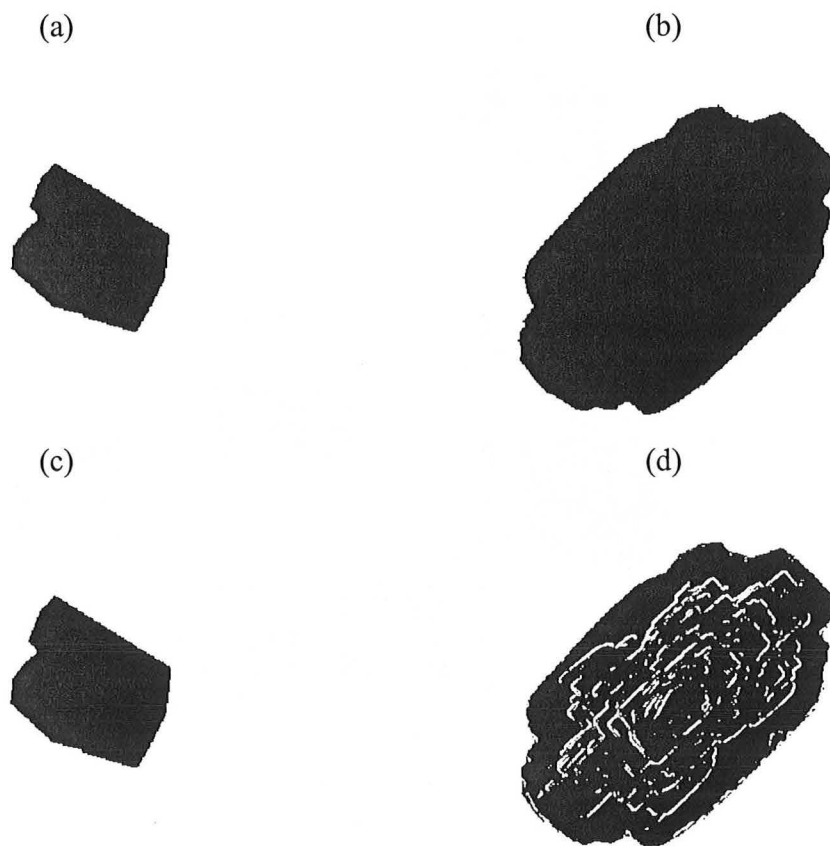


Figure II-19 : (a) Silhouette du cristal 1, (b) Silhouette du cristal 2, (c) Image avec facettes du cristal 1, (d) Image avec facettes du cristal 2.

Il apparaît sur la Figure II-20 que les surfaces H (égale à 0,3) et HE (égale à 0,304) sont équivalentes dans le cas du cristal sans relief (cristal 1). Par contre, la surface H (égale à 0,045) est nettement moins importante que la surface HE (égale à 0,293) dans le cas du cristal avec un relief important (cristal 2). On obtient alors des valeurs de simplicité de 0,99 pour le cristal 1 et de 0,16 pour le cristal 2.

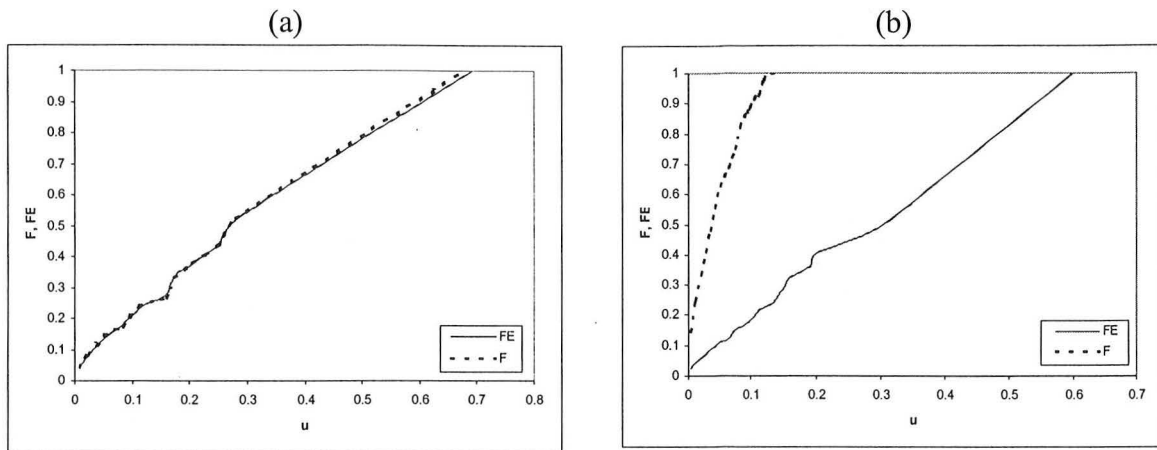


Figure II-18 : Fonctions F et FE, (a) Cristal 1, (b) Cristal 2.

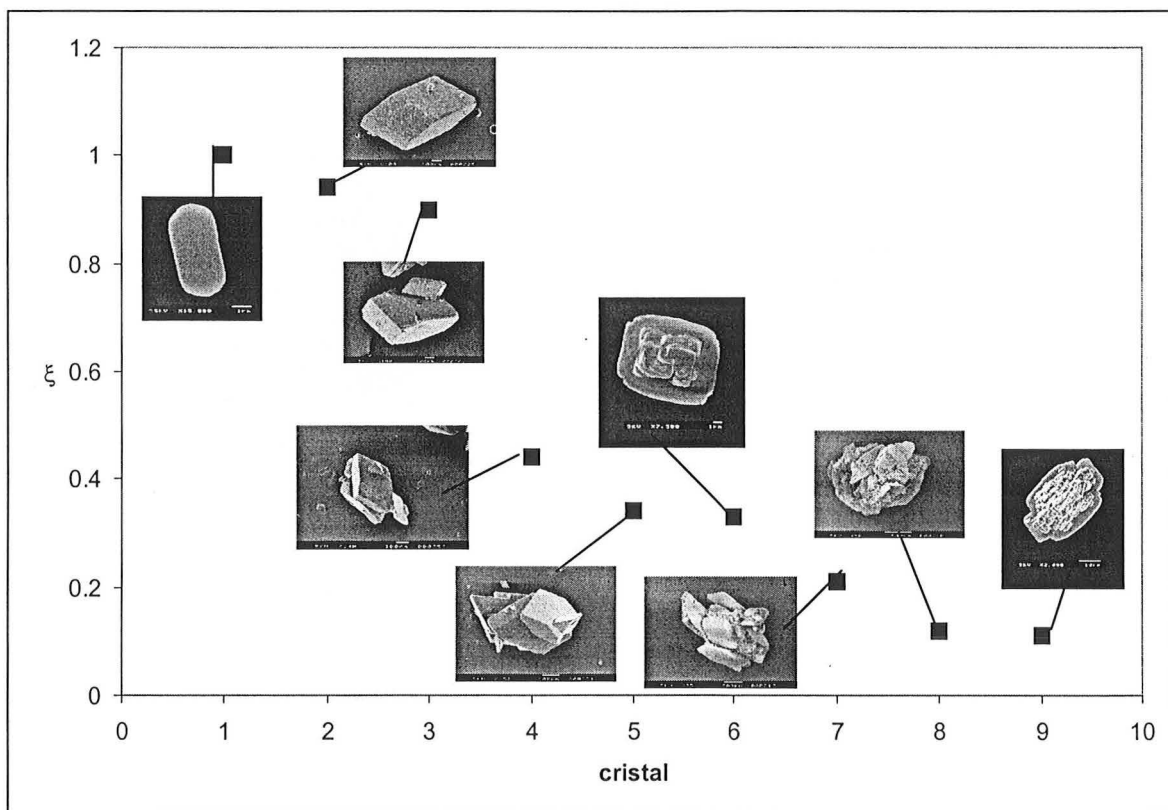


Figure II-19 : Valeurs de simplicité pour quelques cristaux au relief plus ou moins complexes.

En cristallisation/précipitation, ce paramètre pseudo-tridimensionnel est très utile. En effet, en ce qui concerne le phénomène d'agglomération, la simplicité quantifie directement le degré d'agglomération d'une particule quelconque. Sur la Figure II-19, les cristaux 2, 3, 4, 5, 7, et 8 sont des particules de sulfate de cuivre pentahydrate de degré d'agglomération croissant. On peut observer que plus le degré d'agglomération est important, plus la valeur de la simplicité est faible. De même, en ce qui concerne le phénomène de croissance stratifiée (croissance en spirales), notre paramètre pseudo-tridimensionnel permet de quantifier directement le degré de stratification d'un cristal quelconque. En effet, toujours sur la Figure II-19, les cristaux 1, 6 et 9 sont des particules de sulfate de baryum de degré de stratification croissant. On constate que plus le degré de stratification est important, plus la valeur de la simplicité est faible.

III. LES OUTILS STATISTIQUES

III.1. LES TESTS STATISTIQUES

L'étude d'une cristallisation/précipitation comprend toujours une partie relative à l'échantillonnage des cristaux. En effet, il faut vérifier que les cristaux analysés sont bien représentatifs de la totalité des cristaux présents dans le réacteur. Ce problème de représentativité doit être examiné avec soin lors de l'utilisation de l'analyse quantitative d'images, d'autant plus que cette technique de mesure présente la spécificité d'être basée sur l'étude d'un faible nombre de cristaux.

Des outils statistiques peuvent nous aider dans nos conclusions (Wadsworth, 1990). Pour une distribution donnée (taille ou forme), la valeur moyenne et la forme de la distribution (mode, écart type, ...) nous intéressent. En ce qui concerne la valeur moyenne, le test d'hypothèse paramétrique sur les valeurs moyennes est idéal pour nous aider dans nos conclusions. En ce qui concerne la forme de la distribution, deux tests d'hypothèse - le test paramétrique sur les écarts-types et le test non paramétrique U de Mann et Whitney - sont au moins nécessaires pour parvenir à des conclusions fiables.

La statistique permet de prendre des décisions dans le cas d'incertitudes lors de l'exploitation de résultats d'un échantillonnage. Le principe des tests d'hypothèses est le suivant. Une hypothèse particulière est appelée l'hypothèse nulle H_0 , et l'hypothèse alternative est désignée par H_1 . Quels sont les risques lorsqu'une décision est prise (Tableau III-1) ? La probabilité d'erreur α (erreur de première espèce) caractérise le risque de prendre une mauvaise décision en concluant que H_0 est fausse (alors que H_0 est vraie). La probabilité d'erreur β (erreur de seconde espèce) caractérise quant à elle le risque de prendre une mauvaise décision en concluant que H_0 est vraie (alors que H_0 est fausse).

Conclusion basée sur un échantillon	H_0 est vraie	H_0 est fausse
Accepter H_0	$1-\alpha$	β
Rejeter H_0	α	$1-\beta$

Tableau III-1 : probabilités d'erreurs sur les conclusions.

III.1.1. Test sur les variances (Test s)

Ce type de test peut se présenter lorsque l'on veut comparer les écarts-types de deux distributions normales. La variable statistique utilisée est la variable F qui dépend du rapport des variances empiriques s_x et s_y (variances calculées à partir des éléments de l'échantillon). La fonction discriminante est :

$$(III-1) \quad F = \frac{s_x^2}{s_y^2}$$

les variances se calculent par les formules suivantes :

$$(III-2) \quad s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_x} (x_i - \bar{x})^2}{n_x - 1}$$

$$(III-3) \quad s_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_y} (y_i - \bar{y})^2}{n_y - 1}$$

avec	n_x	Nombre d'éléments dans l'échantillon x
	n_y	Nombre d'éléments dans l'échantillon y
	\bar{x}	Valeur moyenne de l'échantillon x
	\bar{y}	Valeur moyenne de l'échantillon y
	x_i	Valeur de l'élément i de l'échantillon x
	y_i	Valeur de l'élément i de l'échantillon y

Les hypothèses sont :

H_0 : les échantillons ont le même écart-type.

H_1 : les échantillons ont des écarts-types différents.

L'erreur de première espèce associée à l'hypothèse H_0 est la valeur α telle que :

$$(III-4) \quad F = F_{\alpha/2; n_x-1; n_y-1} \quad \text{si } F \geq 1$$

$$(III-5) \quad F = F_{1-\alpha/2; n_x-1; n_y-1} \quad \text{si } F \leq 1$$

$F_{p; \nu_1; \nu_2}$ étant la valeur de Fisher ((Wadsworth, 1990)

Des valeurs critiques sont définies : $\alpha_c = 5\%$ (critère de rejet), $\alpha_{c1} = 1\%$ et $\alpha_{c2} = 0.05\%$.

$\alpha > \alpha_c$: les écarts-types ne sont pas significativement différents.

$\alpha_c > \alpha > \alpha_{c1}$: les écarts-types sont juste significativement différents.

$\alpha_{c1} > \alpha > \alpha_{c2}$: les écarts-types sont différents.

$\alpha < \alpha_{c2}$: les écarts-types sont très significativement différents.

III.1.2. Test sur les moyennes (Test μ)

Les hypothèses sont :

H_0 : les échantillons ont la même valeur moyenne.

H_1 : les échantillons ont des valeurs moyennes différentes.

Deux cas sont possibles selon que les écart-types sont égaux ou différents.

III.1.2.1. Ecarts-types égaux

Dans ce cas, la variable statistique servant à tester l'hypothèse $\mu_x = \mu_y$ est t, qui dépend des moyennes empiriques, de la variance empirique et de la taille de l'échantillon. La variable discriminante t est égale à :

$$(III-6) \quad t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{1}{n_x} + \frac{1}{n_y}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_x} (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^{n_y} (y_i - \bar{y})^2}{n_x + n_y - 2}}}$$

L'erreur de première espèce associée à l'hypothèse H_0 est la valeur α telle que :

$$(III-7) \quad t = t_{p/2; n_x+n_y-2} \text{ si } t \geq 0$$

$$(III-8) \quad t = -t_{p/2; n_x+n_y-2} \text{ si } t \leq 0$$

$t_{p;\nu}$ étant la valeur de Student (Wadsworth, 1990).

III.1.2.2. Ecart-types différents

Dans ce cas, on utilise une expression statistique qui suit à peu près la loi de t pour $\mu_x = \mu_y$. On appelle cette variable t' :

$$(III-9) \quad t' = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{s_x^2/n_x + s_y^2/n_y}}$$

à ν degrés de liberté égaux à :

$$(III-10) \quad \nu = \frac{(s_x^2/n_x + s_y^2/n_y)^2}{\frac{(s_x^2/n_x)^2}{n_x + 1} + \frac{(s_y^2/n_y)^2}{n_y + 1}} - 2$$

L'erreur de première espèce associée à l'hypothèse H_0 est la valeur α telle que :

$$(III-11) \quad t = t_{p/2; n_x+n_y-2} \text{ si } t' \geq 0$$

$$(III-12) \quad t = -t_{p/2; n_x+n_y-2} \text{ si } t' \leq 0$$

$t_{p;\nu}$ étant la valeur de Student.

III.1.2.3. Critères de décisions

Des valeurs critiques sont définies : $\alpha_c = 5\%$ (critère de rejet), $\alpha_{c1} = 1\%$ et $\alpha_{c2} = 0.05\%$.

$\alpha > \alpha_c$: les moyennes ne sont pas significativement différentes.

$\alpha_c > \alpha > \alpha_{c1}$: les moyennes sont juste significativement différentes.

$\alpha_{c1} > \alpha > \alpha_{c2}$: les moyennes sont différentes.

$\alpha < \alpha_{c2}$: les moyennes sont très significativement différentes.

III.1.3. Test U de Mann et Whitney (Test U)

Ce test est destiné à comparer un caractère X dans deux échantillons indépendants A et B issus de deux populations inconnues. Cette comparaison se fait par le biais des rangs des termes des deux échantillons. On notera X_1 le caractère mesuré dans l'échantillon A, x_{1k} les valeurs de ce caractère dans cet échantillon et n_1 la taille de cet échantillon. De la même manière, on note X_2 , x_{2k} et n_2 les informations relatives à l'échantillon B.

H_0 : X_1 et X_2 suivent la même distribution.

H_1 : X_1 et X_2 ne suivent pas la même distribution.

On rassemble tous les termes des deux échantillons en un échantillon global que l'on classe dans l'ordre croissant. Dans cet échantillon global, on calcule R_1 la somme des rangs des termes appartenant au premier échantillon et R_2 la somme des rangs des termes appartenant au second échantillon.

$$\text{On calcule } U_1 = R_1 - \frac{n_1(n_1 + 1)}{2} \text{ et } U_2 = R_2 - \frac{n_2(n_2 + 1)}{2}.$$

U_1 correspond au nombre de couples de la forme (x_{1i}, x_{2j}) tels que, quels que soient i et j variant de 1 à (n_1+n_2) , $x_{2j} < x_{1i}$

U_2 correspond au nombre de couples de la forme (x_{1i}, x_{2j}) tels que, quels que soient i et j variant de 1 à (n_1+n_2) , $x_{1i} < x_{2j}$

Dans le cas où il existe K ($K \geq 1$) couples (x_{1i}, x_{2j}) tels que $x_{1i} = x_{2j}$, on ajoutera à U_1 et U_2 la correction $0,5K$.

U_i ($i=1, 2$) est une variable aléatoire. $V_i = \frac{U_i - E(U_i)}{s(U_i)}$ où $E(U_i)$ est l'espérance de U_i et $s(U_i)$

son écart-type, est aussi une variable aléatoire.

On note U le minimum de (U_1, U_2) , et on calcule V_c telle que $V_c = \frac{U - E(U)}{s(U)}$.

On mesure alors à partir de cette valeur le risque encouru (en terme de probabilité), de rejeter l'hypothèse H_0 alors qu'elle est vraie.

Des valeurs critiques sont définies : $\alpha_c = 5\%$ (critère de rejet), $\alpha_{c1} = 1\%$ et $\alpha_{c2} = 0.05\%$.

$\alpha > \alpha_c$: les distributions ne sont pas significativement différentes.

$\alpha_c > \alpha > \alpha_{c1}$: les distributions sont juste significativement différentes.

$\alpha_{c1} > \alpha > \alpha_{c2}$: les distributions sont différentes.

$\alpha < \alpha_{c2}$: les distributions sont très significativement différentes.

III.2. REPRESENTATIVITE DE L'ECHANTILLONNAGE

La représentativité de l'échantillonnage est le premier problème à résoudre avant de pouvoir utiliser l'Analyse d'Images de façon plus approfondie. Pour cela, il faut mettre au point une méthode d'échantillonnage très soignée et vérifier statistiquement la représentativité des résultats. Mais auparavant, il est nécessaire de définir ce qui a besoin d'être représentatif dans l'étude. Si seules les valeurs moyennes nous intéressent, une représentativité sur les valeurs moyennes est suffisante. Si la forme des distributions est importante, il est nécessaire que la forme des distributions soit représentative. Deux exemples d'études vont illustrer ce problème de représentativité.

III.2.1. Sulfate de cuivre étalé à l'aide d'une spatule vibrante

L'objectif du travail est de faire une étude globale taille/forme basée sur les valeurs moyennes. Donc, seule la représentativité des valeurs moyennes nous intéresse. Pour vérifier si le mode d'étalement des cristaux est représentatif, deux échantillons provenant de la même expérience sont étalés à l'aide d'une spatule vibrante, et 80 cristaux sont analysés par échantillon. Les résultats des trois tests d'hypothèse (μ , s et U) sont présentés dans le Tableau III-2 et montrent, qu'avec un critère de rejet d'hypothèse de 5%, les deux échantillons sont semblables au niveau des valeurs moyennes (toutes les valeurs de test μ sont supérieures à $\alpha_c=5\%$), mais aussi au niveau de la forme des distributions (bien que cela ne soit pas

nécessaire dans cette étude). Le mode d'étalement des cristaux est donc représentatif et convient parfaitement à cette étude.

III.2.2. Etalement de cristaux de paracétamol

Dans cet exemple, seule la granulométrie est importante dans l'étude, mais une représentativité à la fois de la taille moyenne et de la forme de la distribution nous intéresse afin de déterminer des cinétiques de croissance. De même que pour l'étude précédente, deux échantillons provenant de la même expérience sont étalés à l'aide d'une spatule vibrante, et 250 cristaux sont analysés par échantillon (pour obtenir une bonne précision sur la granulométrie).

	Test μ (α %)	Test s (α %)	Test U (α %)	μ_1	μ_2	Erreur Relat. (%)	s_1	s_2	Int. Conf. 1 5%	Int. Conf. 2 5%
Taille (μm)	22,4	8,2	17	327,9	295,6	9,9	179,8	153,5	40	34
F_{\min}/F_{\max}	83,7	41,8	44	0,649	0,645	0,6	0,121	0,124	0,027	0,028
F_{\max}/D_{eq}	94,3	41,8	49	1,451	1,449	0,1	0,168	0,164	0,037	0,036
F_{conc}	86,5	31,5	50	0,858	0,857	0,2	0,068	0,072	0,015	0,016
Ω_1	75,5	25,1	29	0,633	0,637	0,6	0,080	0,086	0,018	0,019
Ω_2	99,7	39,8	41	0,160	0,160	0,02	0,059	0,061	0,013	0,014
C	62,9	18,4	33	2,079	2,035	2,1	0,605	0,546	0,135	0,121
$F_{\text{moy}}/D_{\text{eq}}$	96,8	39,1	42	1,205	1,206	0,04	0,078	0,075	0,017	0,017

Tableau III-2 : Comparaison de deux échantillons de sulfate de cuivre extraits de la même expérience et étalés à l'aide d'une spatule vibrante.

Les résultats des trois tests d'hypothèse sont présentés dans le Tableau III-3 et montrent clairement, qu'avec un critère de rejet d'hypothèse de 5%, les deux échantillons ne sont pas semblables au niveau des valeurs moyennes et encore moins au niveau de la forme des distributions (le test sur l'écart-type donne 0% d'où les écarts-types sont très significativement différents).

Paramètre	Test μ (α %)	Test s (α %)	Test U (α %)	μ_1 (μm)	μ_2 (μm)	Err. Relat. (%)	s_1	s_2
Diamètre	0,26	0,00	16	85,41	108,25	21	56,95	96,13

Tableau III-3 : Comparaison de deux échantillons de paracétamol extraits de la même expérience et étalés à l'aide d'une spatule vibrante.

En fait, la spatule vibrante ne convient pas toujours pour étaler des échantillons présentant une dispersion de taille trop importante. Elle peut entraîner une ségrégation de taille. Un autre problème, en ce qui concerne cette étude, est que les petits cristaux collent à la spatule. En conclusion, la méthode d'étalement par la spatule vibrante n'est pas adaptée dans ce cas précis. Une autre méthode doit donc être envisagée. L'utilisation d'un liquide très visqueux, comme le glycérol, comporte l'avantage de laisser en suspension aussi bien les petites que les grosses particules. Avec cette méthode, la concentration en solide peut être contrôlée, et l'étalement d'une goutte permet une bonne dispersion des cristaux sur la lame de verre. Les résultats des trois tests d'hypothèse sont présentés dans le Tableau III-4 et montrent qu'une amélioration très nette s'est produite au niveau de la représentativité des résultats. Au niveau de la taille moyenne, il n'y a plus aucun problème. Par contre, au niveau de la forme de la distribution, des améliorations sont encore à envisager (test sur l'écart-type encore légèrement inférieur à 1%).

Paramètre	Test μ (%)	Test s (%)	Test U (%)	μ_1 (μm)	μ_2 (μm)	Erreur Relative (%)	s_1	s_2	Int. Conf. 1 5%	Int. Conf. 2 5%
Diamètre	42,7	0,38	46	58,94	62,35	5,5	43,80	51,89	5,5	6,5

Tableau III-4 : Comparaison de deux échantillons de paracétamol extraits de la même expérience et étalés à l'aide du glycérol.

III.3. PRECISION DES RESULTATS

La précision des résultats est le second problème important à résoudre lors d'une étude de cristallisation/précipitation par analyse d'images. La vérification de la représentativité de l'échantillonnage permet de pouvoir comparer des échantillons entre eux, et d'extraire des tendances fiables en fonction des conditions opératoires. L'interprétation des résultats devient donc possible. Cependant, si des valeurs précises sont nécessaires (par exemple, pour modéliser un phénomène), la précision doit être quantifiée. Et cette précision dépend de l'écart-type de la population et du nombre de cristaux étudiés. L'intervalle de confiance sur les valeurs moyennes est calculé par la formule suivante :

$$(III-13) \quad \bar{x} - t_{\alpha/2; n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + t_{\alpha/2; n-1} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

avec s , écart-type de la distribution
 n , nombre de cristaux analysés
 $t_{p,v}$, valeur de Student

L'écart-type de la population n'étant connu qu'après le traitement des données, la précision des résultats n'est pas prévisible lors de la prise d'images. Le choix du nombre de cristaux à analyser par rapport à la précision désirée est donc délicat lors de la prise des images. Continuons à illustrer ce problème de précision par les deux mêmes exemples du paragraphe précédent.

III.3.1. Sulfate de cuivre

Pour cette étude, la précision des résultats n'est pas d'une importance capitale, le but de l'étude étant de quantifier l'influence des conditions opératoires sur les formes et tailles moyennes des cristaux afin d'en déduire des tendances. Cependant, il est toujours intéressant d'avoir des ordres de grandeur de la précision des résultats obtenus. Pour 80 cristaux et un critère de rejet d'hypothèse de 5%, $t_{\alpha/2; n-1} = 1,99$, les intervalles de confiance sur les moyennes sont calculés dans le Tableau III-2 et montrent que la précision sur 80 cristaux n'est pas mauvaise. En effet, en ce qui concerne l'échantillon 1, la taille moyenne est estimée à $327,9 \pm 40 \mu\text{m}$. La forme des distributions ne nous intéressant pas, aucune étude de précision n'a été faite sur ce point.

III.3.2. Paracétamol.

La précision sur 250 cristaux est estimée dans le Tableau III-4 et met en évidence que les résultats sont précis sur les valeurs moyennes. En effet, la taille moyenne de l'échantillon 1 est de $58,94 \pm 5,5 \mu\text{m}$. Mais dans cette étude, une bonne précision est nécessaire sur la forme de la distribution. Or, les théories statistiques traitent surtout de problèmes de précision sur les valeurs moyennes. Il n'est donc pas évident d'estimer la précision sur la forme de la distribution. Des publications (Monnier et al., 1997; Allen, 1990; Besançon et al., 1985) semblent montrer que l'analyse de 500 cristaux convient pour que la précision sur la forme de

la distribution soit suffisante pour permettre des calculs cinétiques fiables. Cependant, aucune théorie ne permet pour l'instant de valider ces affirmations.

III.4. L'ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES

Le nombre important de paramètres morphologiques utilisés pour caractériser la forme des cristaux rend complexe l'analyse des données. Il est donc nécessaire de faire appel à une technique mathématique permettant de compresser l'information et ainsi faciliter l'interprétation ultérieure des résultats. La technique utilisée ici est l'Analyse en Composantes Principales.

III.4.1. Théorie (Einax *et al.*, 1997)

Le but de l'Analyse en Composante Principales (ACP) est de trouver et d'interpréter des relations cachées et complexes entre les individus (et les variables) d'un jeu de données. L'ACP permet une projection des objets d'un espace de variables V_i de grande dimension m sur un espace de nouvelles variables V_i' de plus petite dimension s (généralement $s=2$). L'ACP peut donc être utilisée comme méthode de représentation graphique de données multidimensionnelles.

Soit une matrice (m, n) - \mathbf{X} constituée de m observations et de n variables.

$$(m, n) - \mathbf{X} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{m1} & x_{m2} & \dots & x_{mn} \end{pmatrix}$$

Dans le repère E orthonormé, constitué de la base $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_m$, on a :

$$\mathbf{X} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}$$

$$\text{avec } (m, m) - \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \text{ et } (m, n) - \mathbf{F} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{m1} & x_{m2} & \dots & x_{mn} \end{pmatrix}$$

Il est possible de trouver une infinité d'autres repères orthonormés E' tels que :

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}' \cdot \mathbf{F}'$$

$$\text{avec } (m, m) - \mathbf{A}' = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & \dots & \dots & a_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & \dots & \dots & a_{mm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{matrice des coordonnées} \\ \text{de la nouvelle base } \mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_m \\ \text{dans l'ancienne base } \mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_m \end{pmatrix}$$

$$\text{et } (m, n) - \mathbf{F}' = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \dots & f_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{m1} & f_{m2} & \dots & f_{mn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{coordonnées des } n \text{ observations} \\ \text{dans le nouveau repère} \end{pmatrix}$$

Si l'on veut réduire la dimension m de la matrice \mathbf{F}' à une dimension $s < m$, on perd inévitablement de l'information exprimée par la matrice des résidus \mathbf{P}'' .

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}'' \cdot \mathbf{F}'' + \mathbf{P}''$$

$$\text{avec } (m, s) - \mathbf{A}'' = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & \dots & a_{1s} \\ a_{21} & \dots & \dots & a_{2s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & \dots & \dots & a_{ms} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{matrice des coordonnées} \\ \text{de la nouvelle base } \mathbf{e}'_1, \dots, \mathbf{e}'_m \\ \text{dans l'ancienne base } \mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_m \end{pmatrix}$$

$$(s, n) - \mathbf{F}'' = \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \dots & f_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{s1} & f_{s2} & \dots & f_{sn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{coordonnées des } n \text{ observations} \\ \text{dans le nouveau repère de dimension } s \end{pmatrix}$$

$$(m, n) - \mathbf{P}'' = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & \dots & p_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ p_{m1} & p_{m2} & \dots & p_{mn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{matrice des résidus} \\ \text{résultats de la réduction} \\ \text{de la dimension} \end{pmatrix}$$

Le but de l'Analyse en Composantes Principales est de réduire le nombre de variables initiales m à s ($s < m$) nouvelles variables, et ceci en essayant de perdre le moins d'information possible (c'est à dire en minimisant la perte d'information exprimée par la matrice des résidus \mathbf{P}'').

Le nouveau repère orthonormé E_{ACP} de dimension m est tel que pour toute dimension $s < m$, la perte d'information exprimée par \mathbf{P}'' est minimale (perte minimale de variance par rapport à la variance totale). Ce repère est donc unique. Il se construit à partir de la matrice de corrélation \mathbf{R} .

$$(m, m) - \mathbf{R} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{m1} & r_{m2} & \dots & r_{mn} \end{pmatrix}$$

avec $r_{ij} = \frac{v_{ij}}{\sqrt{v_i v_j}}$, v_i et v_j étant les variances des variables i et j , et v_{ij} étant la covariance des variables i, j .

L'algorithme mathématique est la solution du problème de valeurs propres suivant :

$$\begin{cases} \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_1 = \lambda_1 \cdot \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_2 = \lambda_2 \cdot \mathbf{e}_2 \\ \dots\dots\dots \\ \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_m = \lambda_m \cdot \mathbf{e}_m \end{cases}$$

avec $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_m$ les vecteurs propres et $\lambda_1, \dots, \lambda_m$ les valeurs propres.
On trouve les valeurs propres en explicitant Déterminant $(\mathbf{R}-\lambda\mathbf{I})=0$.

A partir des valeurs propres, on peut trouver les vecteurs propres \mathbf{e}_i . Il faut ensuite normer ces vecteurs propres. On aboutit ainsi aux vecteurs \mathbf{a}_i tels que $\mathbf{a}_i^T \mathbf{a}_i = 1$. Ces m vecteurs forment la matrice \mathbf{A}_{ACP} et constituent les axes principaux du nouveau repère E_{ACP} . Reste alors à construire la matrice \mathbf{F}_{ACP} sachant que $\mathbf{f}_i = \mathbf{a}_i^T \mathbf{X}$.

La fraction de variance expliquée par chaque valeur propre i est $\frac{\lambda_i}{\sum_{j=1}^m \lambda_j}$. En effet,

$$\sum_{j=1}^m \lambda_j = m \text{ et on a : } \frac{\lambda_i}{m} = \frac{s_i^2}{\sum_{j=1}^m s_j}$$

III.4.2. Application

Les outils de mesure granulométriques et morphologiques donnent accès à des distributions en nombre ou en masse. Le nombre important de paramètres (une dizaine pour l'information morphologique et une pour l'information granulométrique) rend délicate l'interprétation des résultats. Il faut donc compresser l'information. Travailler sur les valeurs moyennes simplifie déjà énormément l'information. Pour chaque expérience, on a ainsi une taille moyenne (D_{eq}) et les valeurs moyennes des paramètres morphologiques (six avec le microscope optique et sept avec le microscope électronique). A partir de là, on peut encore clarifier et compresser l'information morphologique en utilisant l'Analyse en Composante Principale sur l'ensemble des paramètres de forme. Le principe de l'ACP est de compresser l'information contenue dans un espace à N dimensions sur un plan (deux points voisins dans l'espace à N dimensions le restent dans le plan). Ceci n'est pas toujours possible, parfois l'information ne peut être compressée que dans un espace à trois dimensions ou plus. Cependant, l'ACP simplifie énormément le problème. De plus, la direction des paramètres de l'espace à N dimensions reste visible sur le plan ce qui permet d'interpréter facilement les résultats. De notre point de vue, c'est un outil idéal pour simplifier l'information morphologique.

En fait, toute l'information peut être résumée en deux graphiques : un sur la taille et l'autre sur la forme. Ceci permet d'avoir une vue tout à fait claire de la situation. Prenons l'exemple de la Figure III-1, nous pouvons observer que les expériences 2 et 6 donnent des cristaux sensiblement de même taille (Figure III-1b). Par contre, au niveau morphologique

(quatre paramètres dont les définitions sont données dans le paragraphe II.2 sont utilisés : IC , F_{max}/D_{eq} , F_{max}/F_{min} et ξ), les cristaux sont totalement différents (dans la Figure III-1a, les points correspondant à ces deux expériences sont très éloignés). Les expériences 1 et 5 (points contigus) donnent des cristaux de même forme. Par contre, leurs tailles sont complètement différentes.

La caractérisation globale est intéressante car elle simplifie l'information morphologique et l'information granulométrique. Elle permet alors de faire les choix stratégiques appropriés en fonction des propriétés d'usage désirées.

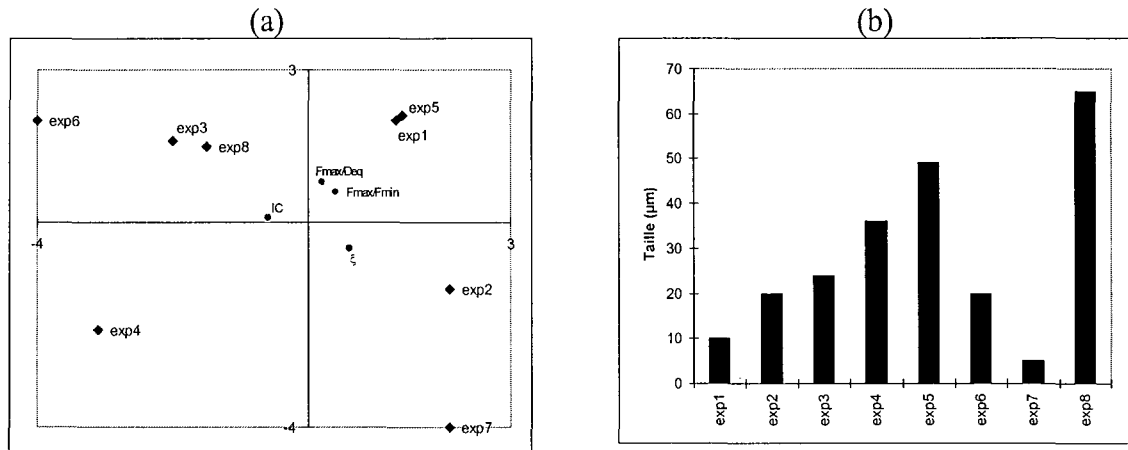


Figure III-1 : Caractérisation globale, (a) Morphologie par ACP, (b) Taille.

III.5. LA CLASSIFICATION AUTOMATIQUE

En cristallisation/précipitation, une classification des cristaux en différents groupes morphologiques (monocristaux, agglomérats, macles, ...) peut permettre d'accéder à des informations sur les phénomènes mis en jeu (agglomération, croissance, ...). C'est pourquoi il est important de développer un outil de classification automatique des cristaux à partir des paramètres morphologiques développés précédemment.

III.5.1. L'Analyse Factorielle Discriminante (Romedor, 1973)

Soit un ensemble d'individus répartis en plusieurs classes (ou groupes) définies a priori. Soit un ensemble de variables mesurées sur chacun des individus. On se pose alors la question suivante : ces variables permettent-elles de différencier les classes considérées, de discriminer entre les classes définies a priori ? Tel est le problème général de la discrimination.

Nous allons voir que les buts d'une étude de discrimination peuvent être très différents; c'est en fonction de ceux-ci que nous allons différencier tout d'abord deux catégories de problèmes :

1. Discrimination à but descriptif.
2. Discrimination à but décisionnel (identification).

III.5.1.1. Discrimination à but descriptif

La discrimination descriptive a pour objectif de séparer au mieux k_{total} classes d'individus sur lesquels m variables ont été mesurées. On définit les matrices de covariance suivantes :

$$(m, m) - \mathbf{B} = \sum_{k=1}^{k_{\text{total}}} n_k (\bar{\mathbf{x}}_k - \bar{\mathbf{x}})(\bar{\mathbf{x}}_k - \bar{\mathbf{x}})^T = \text{matrice de covariance inter-classes.}$$

$$(m, m) - \mathbf{W} = \sum_{k=1}^{k_{\text{total}}} \sum_{n=1}^{n_k} (\mathbf{x}_{kn} - \bar{\mathbf{x}}_k)(\mathbf{x}_{kn} - \bar{\mathbf{x}}_k)^T = \text{matrice de covariance intra-classes.}$$

n_k nombre d'objets dans la classe k .

$\bar{\mathbf{x}}$ valeur moyenne totale, vecteur de m valeurs moyennes calculées sur tous les objets.

$\bar{\mathbf{x}}_k$ valeur moyenne de la classe k , vecteur de m valeurs moyennes calculées sur les objets de la classe k .

L'algorithme mathématique consiste à résoudre le problème de valeurs propres suivant :

$$\begin{cases} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{W}^{-1}) \cdot \mathbf{e}_1 = \lambda_1 \cdot \mathbf{e}_1 \\ (\mathbf{B} \cdot \mathbf{W}^{-1}) \cdot \mathbf{e}_2 = \lambda_2 \cdot \mathbf{e}_2 \\ \dots\dots\dots \\ (\mathbf{B} \cdot \mathbf{W}^{-1}) \cdot \mathbf{e}_m = \lambda_m \cdot \mathbf{e}_m \end{cases}$$

avec $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_m$ les vecteurs propres et $\lambda_1, \dots, \lambda_m$ les valeurs propres.

On trouve les valeurs propres en explicitant que le déterminant de $[(\mathbf{B} \cdot \mathbf{W}^{-1}) - \lambda \mathbf{I}]$ est égal à zéro.

A partir des valeurs propres, on peut trouver les vecteurs propres \mathbf{e}_i . Il faut ensuite normer ces vecteurs propres. On aboutit ainsi aux vecteurs \mathbf{a}_i tels que $\mathbf{a}_i^T \mathbf{a}_i = 1$. On a alors un nouveau repère orthonormé E_{AFD} dont les vecteurs \mathbf{a}_i constituent les axes discriminants. Les coordonnées \mathbf{f}_i dans le nouveau repère se calculent sachant que $\mathbf{f}_i = \mathbf{a}_i^T \mathbf{X}$.

III.5.1.2. Discrimination à but décisionnel

C'est de fait la catégorie de problèmes à laquelle on se réfère le plus communément lorsqu'on parle de discrimination. On doit alors prendre une décision : un individu se présente à nous, on connaît les valeurs d'un ensemble de variables mesurées sur lui, et l'on sait (ou l'on suppose) que cet individu appartient à une parmi plusieurs classes définies a priori, on veut alors affecter l'individu à l'une de ces classes : il s'agit d'identifier la classe de l'individu. Pour caractériser ces classes, ou du moins pour les différencier les unes par rapport aux autres, il faut évidemment disposer d'échantillons d'individus pour chacune d'elles, et avoir mesuré un même ensemble de variables sur chacun d'eux. La discrimination à but décisionnel est donc une deuxième étape, succédant nécessairement à la première étape de discrimination descriptive.

Il existe de nombreuses méthodes de classification d'un objet inconnu dans une des classes. Ces méthodes dépendent de la fonction de discrimination choisie. Dans ce paragraphe, nous allons illustrer la méthode de discrimination sous l'hypothèse de lois normales.

Dans le paragraphe précédent, nous avons cherché à discriminer entre plusieurs groupes d'individus à partir des échantillons dont on disposait. Dans la première étape (celle qui précède la procédure de classement), nous nous sommes efforcés de séparer au mieux les différents groupes, en faisant comme si l'appartenance à un groupe se manifestait en tant que phénomène déterministe, c'est-à-dire déterminait les valeurs possibles correspondantes des m variables caractérisant un individu d'un groupe donné. De fait, il est naturel de penser que la distribution des valeurs des variables pour les individus d'une même classe est une distribution aléatoire. C'est ce que nous ferons dans ce chapitre, où nous admettrons que l'hypothèse que, pour chacun des groupes, il existe une loi de probabilité pour l'ensemble des m variables retenues. Cette hypothèse n'est certainement guère contestable, mais les difficultés viendront d'une part de la détermination du type de loi et d'autre part de l'estimation des paramètres de la loi choisie. Nous supposons dans la suite que les échantillons dont nous disposons sont suffisamment grands de sorte que les estimations des paramètres seront de bonnes approximations des valeurs réelles; nous ne nous poserons donc pas de problème d'estimation. Nous supposons essentiellement dans ce paragraphe qu'il s'agit de variables quantitatives pouvant prendre un ensemble continu de valeurs. Rappelons qu'une variable qui peut prendre différentes valeurs avec certaines probabilités est appelée variable aléatoire. Si cette variable peut prendre un ensemble continu de valeurs, à chaque valeur correspond une quantité, appelée densité de probabilité, plus ou moins grande selon que la valeur est plus ou moins probable. Un cas très important de distribution aléatoire continue est la variable aléatoire de Laplace-Gauss, dite normale. Nous considérons l'hypothèse, dans ce paragraphe, que l'ensemble des m variables suit, pour chaque groupe, une loi de Laplace-Gauss. Nous allons définir la loi de probabilité normale pour un ensemble de m variables, c'est-à-dire pour une variable aléatoire multidimensionnelle. Cette loi de probabilité peut être définie par la densité de probabilité, fonction indiquant, suivant les valeurs de \mathbf{x} (variable vectorielle à m dimensions), la plus ou moins grande probabilité d'apparition de la valeur \mathbf{x} considérée.

D'une façon générale la densité de probabilité d'une variable aléatoire normale m -dimensionnelle est définie par :

$$(III-14) \quad f(\mathbf{x}) = (2\pi)^{-m/2} |\mathbf{M}_k|^{-1/2} \exp\left[-\frac{1}{2}(\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}_k)^T \mathbf{M}_k^{-1}(\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}_k)\right]$$

où $\bar{\mathbf{x}}_k$ est le vecteur moyen de dimension m correspondant aux coordonnées du centre de la distribution et \mathbf{M}_k est la matrice de covariance de la classe k est une matrice carrée symétrique définie positive d'ordre m . Le centre de la distribution normale est donc défini par $\bar{\mathbf{x}}_k$ tandis que la forme des ellipses d'équiprobabilité est définie par la matrice \mathbf{M}_k .

Dans l'hypothèse où la distribution d'un ensemble de m variables relatives à un groupe d'individus suit une telle loi, il faut donc estimer les valeurs de $\bar{\mathbf{x}}_k$ et \mathbf{M}_k . Si l'on dispose de suffisamment d'individus du groupe considéré, de bonnes estimations de $\bar{\mathbf{x}}_k$ et \mathbf{M}_k sont fournies par le vecteur moyenne des variables pour les individus considérés d'une part et d'autre part par la matrice de covariance relative à ces mêmes individus.

Considérons le cas de 2 groupes A et B, et de 2 variables (Figure III-2). Les densités de probabilité relatives à chacun de ces 2 groupes peuvent se représenter par 2 surfaces en forme de cloche. Il est alors naturel d'adopter la méthode de classement suivante : on affecte un nouvel individu \mathbf{x} au groupe pour lequel la densité de probabilité de \mathbf{x} est la plus forte, c'est-à-dire au groupe pour lequel la probabilité a posteriori d'obtenir la valeur considérée est la plus

grande. Ainsi le point x sur la Figure III-2 sera affecté au groupe A puisque sa cote sur la cloche A est plus élevée que sur la cloche B.

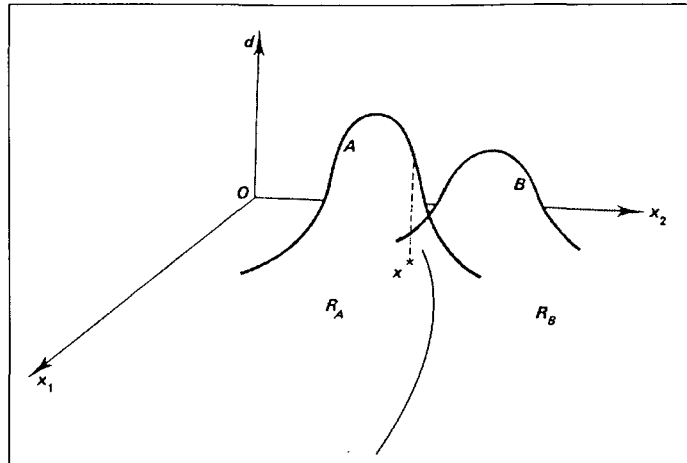


Figure III-2: Lois de probabilité normales pour 2 groupes A et B (Romeder, 1973)

La frontière séparatrice de A et B est alors définie par la projection sur le plan x_1Ox_2 de l'intersection des 2 surfaces en forme de cloche. Il est clair que la méthode ainsi définie se généralise aussitôt à plusieurs groupes, on affecte un nouvel individu au groupe pour lequel la valeur correspondante de la densité de probabilité (i.e. la cote du point considéré sur la cloche correspondant au groupe) est la plus grande. Disons tout de suite que cette approche ne privilégie aucun groupe et ne s'attache pas non plus à tenir compte des coûts d'erreur (il peut être beaucoup plus grave d'affecter au groupe A un individu du groupe B que d'affecter au groupe B un individu du groupe A).

Le problème consiste à définir précisément ces cloisons séparatrices. Nous allons voir qu'elles peuvent être de deux types: ou bien des hyperplans (définis par des fonctions linéaires) si l'on suppose que les lois multinormales de chacun des groupes ont même matrice de covariance, ou bien des hypersurfaces du second degré (définies par des fonctions quadratiques) si l'on suppose que les matrices de covariance des groupes considérés sont différentes. Bien entendu les moyennes sont toujours supposées différentes pour chacun des groupes.

Discrimination linéaire (équicovariance : $M_A=M_B=M$)

Considérons le cas de deux groupes A et B de lois $f_A(x)$ et $f_B(x)$ (i.e. les densités de probabilité correspondantes). La région d'affectation au groupe A, R_A , sera définie par :

$$(III-15) \quad R_A = \{x / f_A(x) > f_B(x)\}$$

Dans ces conditions :

$$(III-16) \quad f_A(x) > f_B(x)$$

s'écrit :

$$(III-17) \quad (x - \bar{x}_A)^T M^{-1} (x - \bar{x}_A) < (x - \bar{x}_B)^T M^{-1} (x - \bar{x}_B)$$

Les cloisons séparatrices sont, dans le cas de plusieurs groupes, des hyperplans concourants (ainsi trois groupes dans l'espace \mathbb{R}^3 sont séparés par trois plans ayant en commun une droite).

Discrimination quadratique (matrices de covariance différentes)

Considérons à nouveau le cas de deux groupes A et B de matrices de covariances respectives \mathbf{M}_A et \mathbf{M}_B différentes. La région d'affectation au groupe A, R_A , sera définie cette fois par :

(III-18)

$$(2\pi)^{-m/2} |\mathbf{M}_A|^{-1/2} \exp\left[-\frac{1}{2}(\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}_A)^T \mathbf{M}_A^{-1} (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}_A)\right] > (2\pi)^{-m/2} |\mathbf{M}_B|^{-1/2} \exp\left[-\frac{1}{2}(\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}_B)^T \mathbf{M}_B^{-1} (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}_B)\right]$$

Les cloisons séparatrices sont, dans ce cas, des hypersurfaces de degré 2.

III.5.2. Les réseaux de neurones (Hundal *et al.*, 1997)

Les réseaux de neurones artificiels sont un outil efficace pour la classification non statistique des formes. Les réseaux de neurones peuvent aider à résoudre des problèmes de classification ou de reconnaissance de formes qui ne peuvent être résolus par des algorithmes statistiques classiques.

L'élément de base des réseaux neuronaux est le neurone. Un réseau de neurones est constitué d'un certain nombre de neurones combinés en série et en parallèle. Le modèle mathématique d'un neurone est expliqué sur la Figure III-3.

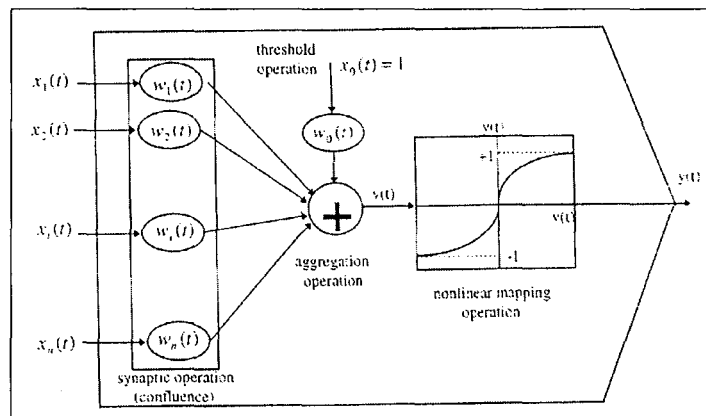


Figure III-3: Le modèle mathématique d'un neurone (Hundal *et al.*, 1997).

Les opérations mathématiques des réseaux neuronaux comprennent :

1. Les opérations synaptiques (confluence).
2. Les opérations de sommation (agrégation, seuillage, ...).

Les entrées du neurone sont représentées par le vecteur $\mathbf{x}(t) = [x_0, x_1, \dots, x_n]$. Les entrées peuvent être le vecteur des caractéristiques morphologiques d'un objet à classer. Les poids synaptiques associés sont représentés par le vecteur $\mathbf{w}(t) = [w_0, w_1, \dots, w_n]$. $x_0(t) = 1$ est la valeur

seuil d'entrée fixée et w_0 la valeur seuil du poids associé au neurone. La sortie du neurone, $y(t)$, est la réponse du neurone aux stimuli d'entrée qui lui sont présentés.

La première opération dans le neurone, appelée l'opération synaptique de confluence, multiplie les valeurs d'entrée avec leurs poids respectifs. Les poids régulent l'influence de chacun des signaux d'entrée sur la sortie du neurone. La seconde opération, appelée opération de sommation, comprend deux opérations, une linéaire et l'autre non-linéaire. L'opération linéaire est simplement la sommation des valeurs d'entrée pondérées qui permet d'accéder au scalaire $v(t)$:

$$(III-19) \quad v(t) = \sum_{i=0}^n w_i(t)x_i(t) = \mathbf{w}(t) \cdot \mathbf{x}^T(t)$$

où \mathbf{x}^T représente la transposée du vecteur d'entrée.

La fonction de sommation non-linéaire, aussi appelée fonction de transfert du neurone, donne accès à la valeur de sortie du neurone :

$$(III-20) \quad y(t) = \Psi(v(t))$$

où Ψ est une fonction bornée qui donne une valeur de sortie au neurone.

Il existe une multitude de fonctions linéaires et non-linéaires pour des signaux unipolaires ($x(t) \in [0, \infty]$) et bipolaires ($x(t) \in [-\infty, \infty]$), avec des sorties unipolaires et bipolaires. Le choix de la fonction de transfert dépend de l'application. Deux neurones ou plus peuvent être combinés en une couche, et un réseau contient une ou plusieurs couches (Figure III-4). Les sorties de chaque couche intermédiaire entrent dans la couche suivante et il y a une propagation des signaux de la couche d'entrée à la couche de sortie. Un réseau constitué de multiples neurones accroît la robustesse et la puissance de calcul du réseau. Un réseau avec un nombre suffisant de neurones peut approximer n'importe quelle fonction (avec un nombre fini de discontinuités). Des neurones avec des fonctions de transfert non-linéaires permet au réseau d'apprendre à la fois les relations linéaires et non-linéaires entre les valeurs d'entrée et les vecteurs de sortie. Les poids agissent comme la mémoire pour le réseau. Un algorithme d'apprentissage est défini et ajuste les poids de façon dynamique de telle sorte que la relation désirée entre les entrées et les sorties du neurone soit atteinte.

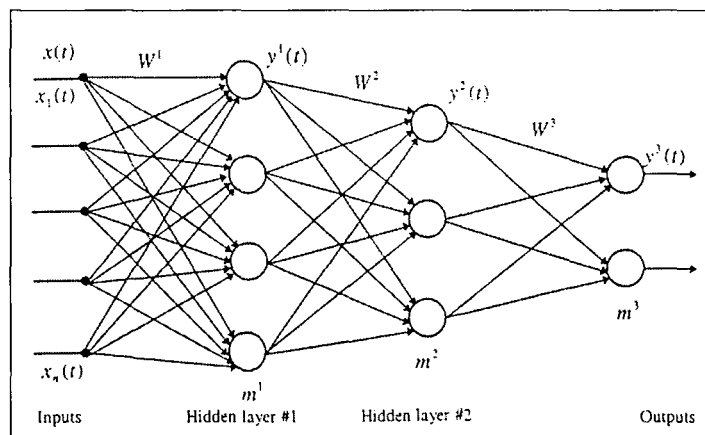


Figure III-4 : Exemple de réseau de neurones multicouche (Hundal *et al.*, 1997).

De nombreux algorithmes existent dans la littérature et la plupart d'entre eux tentent de minimiser l'erreur entre la réponse neuronale calculée (à partir de valeurs d'entrée connues) et la réponse désirée.

III.5.3. Application

Au niveau de la classification, il faut développer une méthode de classification automatique. En effet, d'une part, celle-ci est une méthode beaucoup plus objective et rapide que la classification à l'oeil. De plus, elle permet l'analyse d'un plus grand nombre de cristaux. D'autre part, la microscopie optique peut maintenant être utilisée en ligne (bien que le problème de la prise d'échantillon automatique soit loin d'être totalement résolu) et il semble que le développement de caméras *in-situ* soit possible : il paraît donc intéressant d'associer un traitement automatisé à ces nouveaux outils. Pour classer de façon automatique une population de cristaux en différents groupes, il faut :

- des paramètres morphologiques
- un algorithme de classification
- des populations d'entraînement

Du point de vue de l'algorithme de classification, de nombreuses possibilités sont offertes : logique floue, réseaux neuronaux, Analyse Factorielle Discriminante, ... Dans ce paragraphe, nous allons comparer les réseaux neuronaux et l'Analyse Factorielle Discriminante. Du point de la caractérisation de la forme, il existe deux grandes familles - le jeu des paramètres morphologiques 2D et la description de Fourier - dont nous allons comparer l'efficacité du point de vue de la classification.

III.5.3.1. Comparaison réseaux neuronaux/AFD

Un logiciel d'analyse statistique (Statlab™, slp, Ivry sur Seine, France) a permis d'effectuer la classification par AFD. Un programme développé par le Pr Rohani à l'université de Saskatchewan (Canada) a permis d'effectuer la classification par réseaux de neurones.

Une classification à l'oeil a été faite sur une population de 158 cristaux de KCl, les classant en cinq groupes de formes. Une partie de ces cristaux (91 d'entre eux) a été sélectionnée comme population d'entraînement. Les 67 qui restaient ont servi de population test. Il ont été analysés en utilisant les descripteurs de Fourier comme paramètres morphologiques, et classés par réseaux neuronaux et Analyse Factorielle Discriminante. Avec l'AFD, 45% des particules test ont été bien classées, 43% ont été classés dans des classes adjacentes à la classe désirée et 12% ont été classés dans d'autres classes (ce qui n'est pas acceptable). Avec les réseaux neuronaux, 42% des particules test ont été bien classées, 48% ont été classées dans des classes adjacentes à la classe désirée, et 10% ont été classées dans d'autres classes.

En conclusion, il apparaît que les réseaux neuronaux et l'AFD classent les cristaux avec le même taux de réussite. En fait, la condition primordiale pour obtenir une bonne classification est d'avoir de bons paramètres morphologiques permettant de bien séparer les différents groupes de forme. L'AFD étant directement utilisable dans de nombreux logiciels statistiques, cette méthode a été préférentiellement choisie pour la suite de l'étude.

III.5.3.2. Comparaison jeu des sept paramètres 2D/description de Fourier

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le jeu des sept paramètres morphologiques 2D semblait plus adapté à l'étude de la cristallisation que les descripteurs de Fourier. Cependant, il est tout de même intéressant de comparer l'efficacité des deux méthodes

sur la classification automatique de cristaux réels. Des cristaux de KCl ont à nouveau été utilisés. La Figure III-5 montre les 98 cristaux qui ont été utilisés pour comparer les deux méthodes d'analyse d'images. La classification à l'oeil est subjective et pas très satisfaisante à cause des nombreuses formes existantes au sein de la population. Il a donc été décidé de définir quatre classes distinctes : la classe 1 constituée des cristaux de forme circulaire, la classe 2 constituée des cristaux carrés, la classe 3 constituée des cristaux rectangulaires, et la classe 4 constituée des cristaux irréguliers. Dix-neuf cristaux, qui appartenaient clairement à ces classes, ont été utilisés comme particules d'entraînement (Figure III-6). Les 15 premiers descripteurs de Fourier et sept paramètres morphologiques (F_{\max}/F_{\min} , F_{\max}/D_{eq} , $F_{\text{moy}}/D_{\text{eq}}$, C , IC , Ω_1 , Ω_2) ont été calculés pour ces 19 particules. L'information a ensuite été utilisée par l'AFD afin de définir chaque classe. Nous avons ensuite laissé l'ordinateur classer les 98 particules présentes dans la Figure III-5 par les deux méthodes d'analyse (les 15 descripteurs de Fourier et les sept paramètres morphologiques 2D) combinées à la technique AFD de classification (Tableau III-5).

En ce qui concerne la description de Fourier, un examen approfondi de la forme des particules révèle que les particules 31 (plutôt carrée), 53 et 91 (plutôt irrégulières) sont classées de façon incorrecte comme des cercles. De même, les particules 71, 73, 75, 90, et 93 (plutôt irrégulières) ne devraient pas appartenir à la classe 2 (carrés). Les particules 2 (plutôt circulaire), 6, 15, 17, 28, 37, 48, 55 (plutôt carrées), 80, 92, et 97 (irrégulières) sont incorrectement classées comme des rectangles. Enfin, les particules 3, 4, 12, 16, 20, 24, 25, 26, 61, 63, 66 devraient être classées autre part que dans la classe des irréguliers. Le taux de particules correctement classées est de 69% (68 particules sur 98) pour la méthode des descripteurs de Fourier combinée à l'AFD.

En ce qui concerne le jeu des paramètres morphologiques 2D, un examen approfondi de la forme des particules révèle que les particules 35, 36, et 98 (plutôt carrées) sont incorrectement classées comme des sphères. De même, les particules 69 à 72 devraient être classées comme irrégulières plutôt que sphères. La particule 54, malgré le fait qu'elle ait deux coins arrondis, est très différente d'une forme circulaire. Les particules 58-61 sont rectangulaires et non pas carrées. La particule 4 est certainement plus circulaire que carrée, et les particules 73 et 74 auraient dû être classées comme irrégulières. Dans la classe 3, les particules 37 et 38 sont plus carrées que rectangulaires, et la particule 68 est beaucoup plus irrégulière que rectangulaire. Notons que toutes les particules contenues dans la classe 4 sont correctement classées, et ceci grâce aux deux paramètres de concavité utilisés. Le taux de particules correctement classées est de 82% dans ce cas (jeu des sept paramètres morphologiques 2D combinés à l'AFD), ce qui est plus important que pour les descripteurs de Fourier.

En conclusion, nous pouvons dire que les deux méthodes sont plutôt performantes si l'on considère le fait que les classes 1 et 3 sont insuffisamment définies (seulement trois particules pour l'entraînement). De plus, les formes de la Figure III-5 sont très diverses et même une classification par un examen visuel soigné est très délicat. Enfin, le grossissement utilisé pour prendre les images au microscope optique n'est pas suffisant dans cette étude, et le contour des particules n'est donc pas toujours bien défini (surtout en ce qui concerne les petites particules). Le jeu des paramètres morphologiques 2D semble très puissants pour identifier les formes irrégulières. Les descripteurs de Fourier pour leur part ne peuvent s'exprimer pleinement ici (trop de formes concaves, contours pas assez bien définis) mais ils sont certainement très efficaces pour caractériser les formes polygonales convexes. Nous pouvons donc conclure que, pour l'étude de la cristallisation, même en ce qui concerne la

classification automatique, le jeu des paramètres morphologiques 2D semblent plus robustes et mieux adaptés que les descripteurs de Fourier (les formes rencontrées étant diverses et le plus souvent irrégulières).

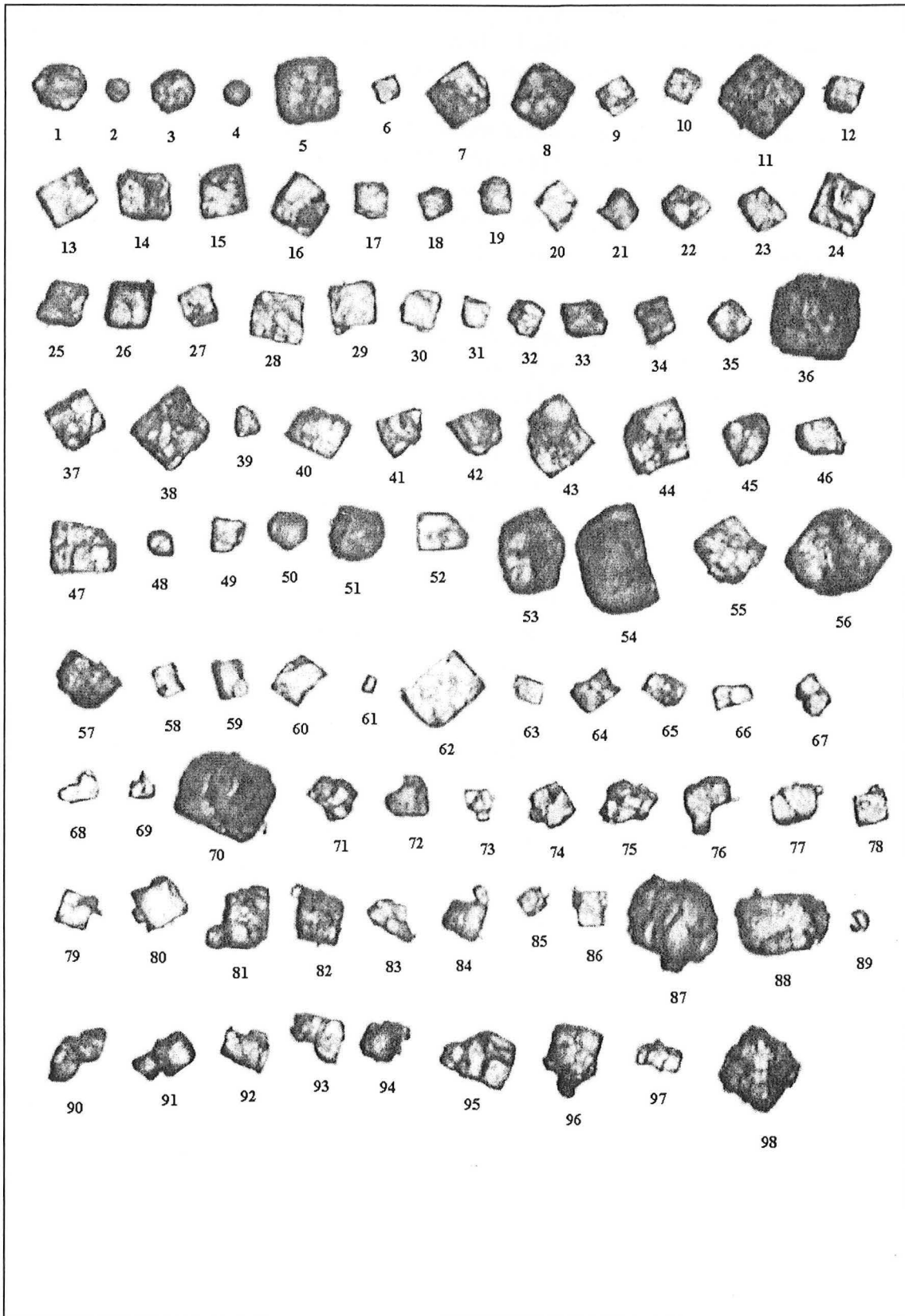


Figure III-5 : Population totale de 98 cristaux de KCl analysés par les deux méthodes d'analyses d'images.

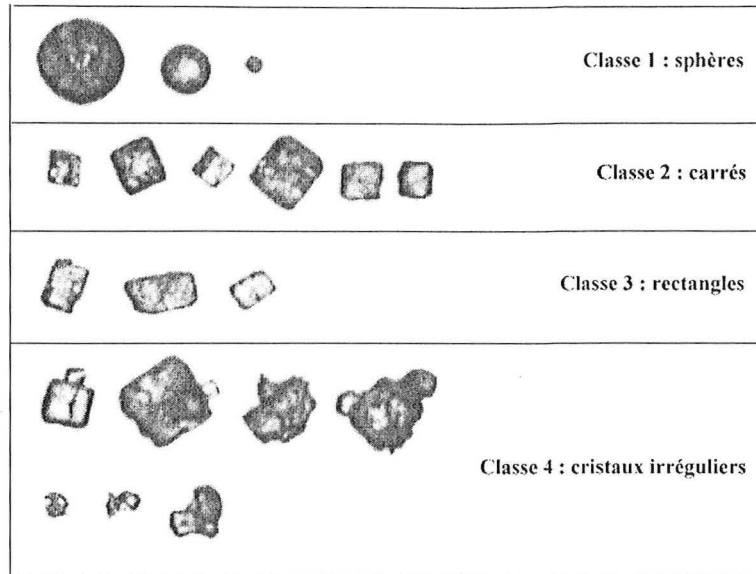


Figure III-6 : Cristaux de KCl utilisés pour l'entraînement de l'algorithme de classification par AFD.

	Description de Fourier	Jeu des sept paramètres 2D
Classe 1 : sphères	1, 31, 53, 91	1 à 3, 35, 36, 54, 55, 56, 69 à 72, 98
Classe 2 : carrés	5, 7 à 11, 13, 14, 18, 19, 22, 23, 29, 30, 32, 35, 36, 38, 39 à 45, 47, 49, 71, 73, 75, 86, 90, 93	4, 5 à 34, 39 à 53, 58 à 61, 73, 74
Classe 3 : rectangles	2, 6, 15, 17, 28, 33, 37, 48, 54, 55, 56, 58 à 60, 62, 65, 67, 80, 92, 97, 98	37, 38, 57, 62 à 67, 68
Classe 4 : irréguliers	3, 4, 12, 16, 20, 21, 24 à 26, 27, 34, 46, 51, 52, 57, 61, 63, 64, 66, 68 à 70, 72, 74, 76 à 79, 81 à 85, 87 à 89, 94 à 96	75 à 97

Tableau III-5 : Résultats de la classification automatique par AFD combinée à la description de Fourier ou bien au jeu des sept paramètres morphologiques 2D.

PARTIE C :
INFLUENCE DE L'AGGLOMERATION SUR LA
MORPHOLOGIE ET LA GRANULOMETRIE

LE PROBLEME DE L'AGGLOMERATION
-
SIMULATION DE LA CRISTALLISATION/PRECIPITATION

TABLE DES MATIERES

I.	LE PROBLEME DE L'AGGLOMERATION	90
I.1.	QUANTIFICATION DE L'AGGLOMERATION.....	90
I.2.	AGGLOMERATION ET MORPHOLOGIE	91
I.2.1.	Agglomération pure	91
I.2.2.	La croissance moléculaire.....	93
I.2.3.	Modèle complet	98
I.3.	STRATEGIES DE MODELISATION.....	98
I.3.1.	Stratégie classique : modélisation granulométrique uniquement.....	98
I.3.2.	Simulation par analyse d'images : modélisation taille/forme.....	99
I.3.3.	Modélisation taille/état morphologique (monocristal/agglomérat).....	103
II.	SIMULATION DE LA CRISTALLISATION/PRECIPITATION	105
II.1.	AGGLOMERATION PURE.....	105
II.1.1.	Cristallisation/précipitation sans ensemencement.....	105
II.1.2.	Cristallisation/précipitation avec ensemencement	107
II.2.	CROISSANCE MOLECULAIRE PURE	108
II.2.1.	Cristallisation/précipitation sans ensemencement.....	108
II.2.2.	Cristallisation/précipitation avec ensemencement	108
II.3.	MODELE INTERMEDIAIRE	110
II.3.1.	Cristallisation/précipitation sans ensemencement.....	110
II.3.2.	Cristallisation/précipitation avec ensemencement	112
II.4.	BILAN.....	114

I. LE PROBLEME DE L'AGGLOMERATION

L'agglomération est présente dans la plupart des procédés de cristallisation et de précipitation. Or, ce phénomène, encore peu compris, modifie à la fois la granulométrie et la morphologie des cristaux obtenus. Du point de vue de la granulométrie, de nombreuses études ont été menées : elles ont permis de mieux comprendre les mécanismes de l'agglomération. Par contre, du point de vue de la morphologie, aucune étude sérieuse n'a encore été réalisée. Les connaissances sont donc faibles dans ce domaine.

L'objectif de notre travail étant d'aboutir à une meilleure maîtrise de la granulométrie et de la morphologie des cristaux obtenus lors d'une cristallisation ou d'une précipitation, il nous faut mieux comprendre le phénomène d'agglomération, et ses répercussions à la fois sur la taille et la forme des cristaux.

Le but de ce chapitre est de définir des paramètres nous permettant de quantifier directement l'agglomération à partir de l'outil développé dans la partie B de cet ouvrage. De plus, différentes approches de modélisation seront présentées afin de cerner les problèmes à résoudre et les connaissances à approfondir si l'on veut aboutir à une meilleure maîtrise à la fois de la morphologie et de la granulométrie des cristaux.

I.1. QUANTIFICATION DE L'AGGLOMERATION

L'étape qui précède toute quantification de phénomène consiste à isoler le phénomène par une classification des cristaux. En ce qui concerne l'agglomération, la classification s'effectue en deux groupes : les monocristaux et les agglomérats.

La première information directement déduite de la classification automatique est le pourcentage d'agglomérats X_{agg} au sein de la population. Cependant, il est possible d'extraire d'autres informations :

- La taille moyenne des monocristaux L_{mon} .
- La taille moyenne des agglomérats L_{agg} .

Sachant que la taille moyenne de la totalité des cristaux est \bar{L} , on a :

$$(I-1) \quad \bar{L} = X_{agg} L_{agg} + (1 - X_{agg}) L_{mon}$$

En mettant L_{mon} (représentatif de la croissance pure) en facteur, on obtient :

$$(I-2) \quad \bar{L} = L_{mon} \left(1 + X_{agg} \frac{L_{agg} - L_{mon}}{L_{mon}} \right) = L_{mon} (1 + INF)$$

avec

$$(I-3) \quad INF = X_{agg} \frac{L_{agg} - L_{mon}}{L_{mon}}$$

Le facteur d'influence INF représente l'influence de l'agglomération sur la taille finale des cristaux, en comparaison avec les monocristaux.

I.2. AGGLOMERATION ET MORPHOLOGIE

L'objectif de notre étude étant d'aboutir à une meilleure maîtrise de la granulométrie et de la morphologie des cristaux, il nous faut approfondir les répercussions possibles du phénomène d'agglomération sur la morphologie des cristaux.

I.2.1. Agglomération pure

Dans certaines études de précipitation (Schaer, 1997), l'agglomération entre particules est le phénomène clé du procédé. Une phase de nucléation et de croissance moléculaire permet d'accéder à des particules de taille L_0 . Cette phase de nucléation est suivie d'une phase de croissance principalement agglomérative (la croissance moléculaire est négligée). La Figure I-1 illustre les histoires possibles d'une particule au cours du temps. Au niveau de la taille, le volume de la particule double à chaque collision. Il semble donc possible de modéliser de façon simple l'évolution de taille des particules. Par contre, en ce qui concerne la morphologie, le problème est beaucoup plus délicat. En effet, après seulement deux collisions, l'agglomérat produit peut avoir une infinité de formes théoriques. Il est alors difficile de modéliser l'évolution de la morphologie des particules en fonction du temps. Elle dépend de nombreux facteurs tels que l'hydrodynamique (qui favorise la stabilité de certains types de formes), la sursaturation (qui permet la création de ponts cristallins plus ou moins solides entre les monocristaux constituant l'agglomérat), ...

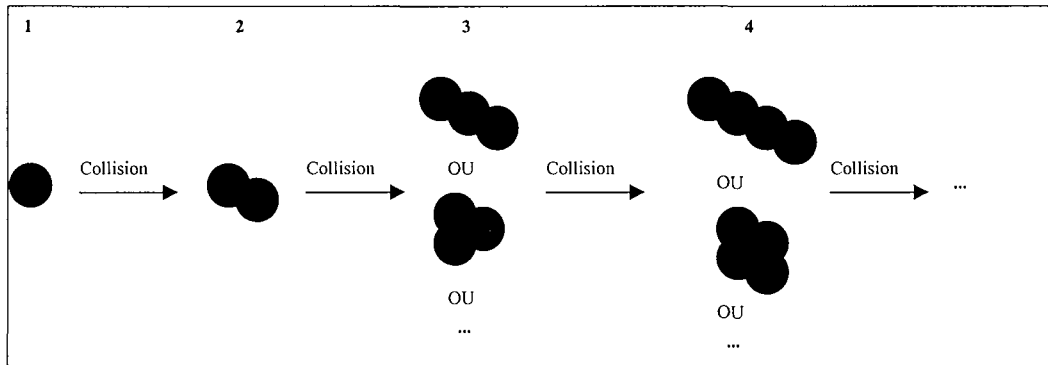


Figure I-1 : Histoires possibles d'une particule lors d'une phase d'agglomération.

En ce qui concerne la granulométrie, la formule utilisée pour représenter la phase d'agglomération de particules est l'équation de Schmoluchowski (1917). En effet, en isolant le processus d'agglomération par rapport aux autres, l'évolution du nombre de particules dans la classe k s'exprime selon la relation classique :

$$(I-4) \quad R_A(k) = \frac{\partial N_k}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i+j=k}}^{k-1} \beta \cdot N_i \cdot N_j - N_k \sum_{i=1}^{\infty} \beta \cdot N_i$$

- où β représente le noyau d'agglomération représentatif de la vitesse d'agglomération entre les particules.
 N_i représente la concentration en nombre des particules de type i par unité de volume de suspension

Dans cette expression, le terme positif symbolise la création de nouvelles particules dans la classe k par agglomération de particules plus fines, le facteur $1/2$ s'expliquant par la

symétrie du phénomène. Le terme négatif caractérise quant à lui la disparition de particules de cette même classe k par agglomération avec d'autres particules.

Si le temps d'agglomération est infini, on doit se retrouver avec une seule particule en fin de précipitation (agglomération de toutes les particules initialement présentes en une seule particule). Or, dans la plupart des expériences, la taille moyenne des cristaux se stabilise au bout d'un certain temps. Schaer (1997) interprète ce phénomène par l'apparition d'un terme de brisure à partir d'une certaine taille critique (environ 200 μm). Il est certain que la brisure devient inévitable à partir d'une certaine taille de cristaux. Cependant, est-ce la seule explication de la stabilisation de la taille moyenne ?

Le terme β prend en compte deux phénomènes : la fréquence de collisions des particules β_1 et la probabilité de collage β_2 de ces particules. L'expression de β est donc la suivante :

$$(I-5) \quad \beta = \beta_1 \beta_2$$

L'aggrégation péricinétique est due uniquement au mouvement brownien des particules. Elle concerne donc les particules insensibles aux turbulences du liquide, c'est à dire de taille inférieure à la microéchelle de Komolgorov (quelques dizaines de microns environ d'après Villermaux, 1992). La fréquence β_1 ne dépend pas des turbulences liquides, et donc de l'agitation. La probabilité β_2 quantifie l'efficacité des collisions. En effet, les collisions ne sont pas toutes efficaces, en raison notamment de la barrière énergétique séparant les particules. Les forces de van der Waals sont les forces attractives et les forces électrostatiques liées aux charges superficielles sont répulsives.

L'aggrégation orthocinétique concerne les particules sensibles aux mouvements de la suspension, et dont la taille est supérieure à l'échelle de Kolmolgorov. Dans la pratique, les procédés d'aggrégation se déroulent dans des conditions où la suspension est soumise à une certaine forme de turbulence. Le mouvement des particules, dû à l'agitation, peut alors augmenter la vitesse de collision β_1 entre ces particules. Cependant, la probabilité de collage β_2 , qui dépend de plusieurs forces agissant sur les particules (forces attractives de van der Waals, forces de répulsion électrostatique, forces liées à l'hydrodynamique) et de la vitesse de formation du pont cristallin (la sursaturation joue donc un rôle par ce biais), peut très bien pour sa part diminuer. Il devient alors difficile de prédire si le noyau d'agglomération β augmente ou diminue. Les tailles des particules en collision interviennent à la fois dans l'expression de β_1 et de β_2 . Les particules de taille importante (environ 200 μm) étant très sensibles aux forces de cisaillement, il est possible d'émettre l'hypothèse que la probabilité de collage β_2 entre particules de taille supérieure à une certaine taille critique (environ 200 μm) devient quasiment nulle. Dans la littérature, Choroa *et al.* (1996) considèrent que β est nulle pour les particules de taille supérieure 250 μm .

Les paragraphes précédents mettent en évidence que la fréquence de collage joue un rôle tout aussi important que la fréquence de collision dans l'expression du noyau d'agglomération. La stabilisation de la taille moyenne des particules au bout d'un certain temps d'agglomération s'explique par l'apparition du phénomène de brisure à partir d'une certaine taille critique (environ 200 μm), mais elle s'explique aussi par la diminution de la probabilité de collage β_2 lorsque les particules deviennent trop grosses, et donc par la non formation d'agglomérats.

Au niveau de la modélisation granulométrique, le fait de considérer l'un ou l'autre des phénomènes (c'est à dire ajouter un terme de brisure au bilan de population ou bien prendre un noyau d'agglomération évolué tenant compte à la fois de la fréquence de collision et de la fréquence de collage) n'est pas d'une importance capitale. Par contre, au niveau de la morphologie, les deux approches ont des répercussions totalement différentes. En effet, la Figure I-2 met en évidence qu'une population de particules subissant à la fois les processus d'agglomération et de brisure va subir un changement morphologique important alors qu'une population subissant le phénomène de non collage des particules lors des collisions ne change pas de forme. Tout ceci montre qu'il est très important d'approfondir la connaissance des mécanismes de l'agglomération.

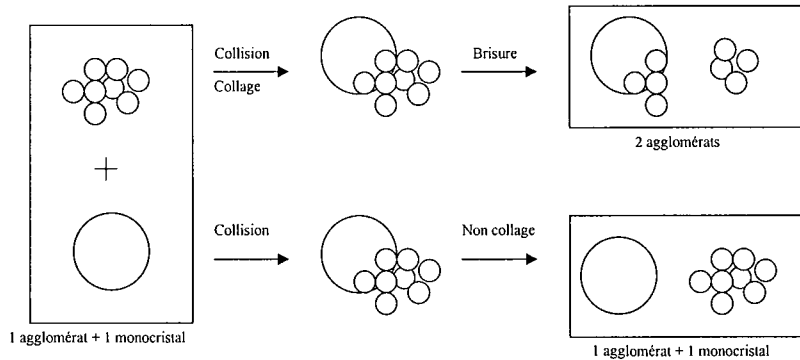


Figure I-2 : Répercussion du type d'approche de modélisation de l'agglomération sur la morphologie.

1.2.2. La croissance moléculaire

Le paragraphe précédent a mis en évidence que l'agglomération influe de façon directe sur la granulométrie et la morphologie des cristaux. Cependant, l'agglomération peut aussi avoir une influence indirecte. En effet, il est plutôt rare que les agglomérats ne subissent aucune croissance moléculaire au cours de la cristallisation/précipitation. Or, la croissance moléculaire influe à la fois sur la forme et la taille des cristaux lorsque des agglomérats sont présents au sein de la population de particules (Figure I-3). La vitesse de croissance moléculaire dépend de la morphologie des cristaux que l'on soit en régime diffusionnel ou réactionnel (voir paragraphes suivants). Les agglomérats ayant des formes différentes des monocristaux, leur vitesse de croissance est a priori différente de celle des monocristaux.

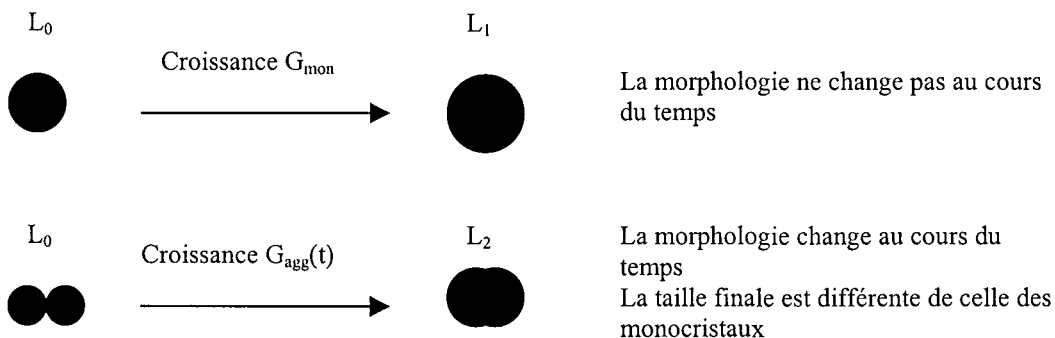


Figure I-3 : Influence indirecte de l'agglomération sur la taille et la forme des cristaux : croissances moléculaires d'un monocristal et d'un agglomérat de même taille initiale L_0 .

1.2.2.1. Régime diffusionnel.

Prenons le cas simple d'une croissance limitée par le phénomène de diffusion. La vitesse de croissance s'écrit :

$$(I-6) \quad G = \frac{dL}{dt} = k'_d \cdot (C - C^*)$$

avec

$$(I-7) \quad k'_d = k_d \cdot \frac{M_c}{3\rho_c} \cdot \frac{\Phi_A}{\Phi_V}$$

La forme des cristaux intervient dans le terme de vitesse de croissance par le rapport des facteurs de forme $\frac{\Phi_A}{\Phi_V}$. La vitesse de croissances des agglomérats peut donc être supérieure ou inférieure à la vitesse de croissance des monocristaux selon les valeurs de Φ_A/Φ_V .

1.2.2.2. Contrôle réactionnel.

Prenons l'exemple simple d'un monocristal parallélépipédique (Figure I-4). Définissons que la taille caractéristique L est la largeur des cristaux (c'est la définition du tamisage). Les cristaux étudiés sont caractérisés par trois paramètres :

- l : longueur du cristal.
- L : largeur du cristal.
- h : hauteur du cristal.

Supposons que les vitesses de croissance moléculaire des trois faces soient :

- $v_1 = k_1 \sigma^m$
- $v_2 = k_2 \sigma^m$
- $v_3 = k_3 \sigma^m$

avec $k_1 > k_2 > k_3$.

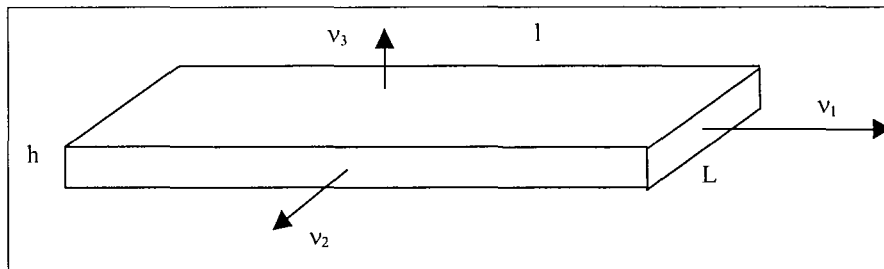


Figure I-4: Monocristal parallélépipédique.

La vitesse de croissance des monocristaux est donc :

$$(I-8) \quad G_{mon} = \frac{dL}{dt} = 2 \cdot k_2 \cdot \sigma^m$$

Supposons maintenant la formation d'agglomérats théoriques de formes diverses au temps t_i . Les morphologies des agglomérats théoriques étudiés sont assez peu réalistes mais elles permettent des calculs simples de vitesse de croissance. L'objectif principal de ce paragraphe est d'illustrer les influences possibles de la forme sur la vitesse de croissance.

Agglomérat de type 1

L'agglomérat formé au temps t_i est représenté sur la Figure I-5. Caractérisons de nouveau le cristal par ses trois dimensions l , L et h . Alors, la vitesse de croissance G des agglomérats de type 1 est :

$$(I-9) \quad G_{agg_1}(t_i) = \frac{dL}{dt} = 2.k_3.\sigma^m < G_{mon}$$

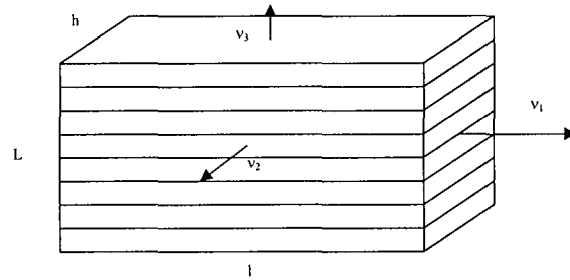


Figure I-5: Agglomérat de type 1.

Au fur et à mesure de la croissance, la morphologie de l'agglomérat change (compétition entre les vitesses de croissance de chacune des faces) pour aboutir à la forme du monocristal de départ (Figure I-6) au temps t_{f1} . Entre ces deux moments, les dimensions caractéristiques l , L et h ont changé de faces cristallines (voir Figure I-5 et Figure I-6).

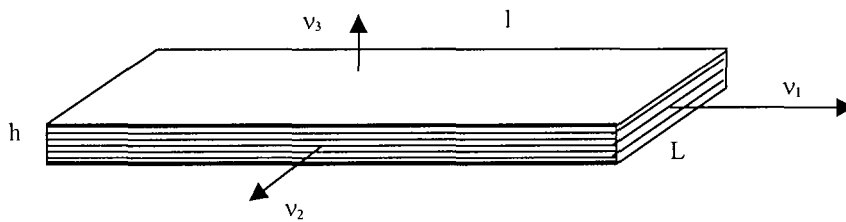


Figure I-6: Morphologie de l'agglomérat au temps t_{f1} .

A t_{f1} , la vitesse de croissance est :

$$(I-10) \quad G_{agg_1}(t_{f1}) = \frac{dL}{dt} = 2.k_2.\sigma^m = G_{mon}$$

Agglomérat de type 2

L'agglomérat formé au temps t_i est représenté sur la Figure I-7. La vitesse de croissance G des agglomérats de type 2 est :

$$(I-11) \quad G_{agg_2}(t_i) = \frac{dL}{dt} = 2.k_1.\sigma^m > G_{mon}$$

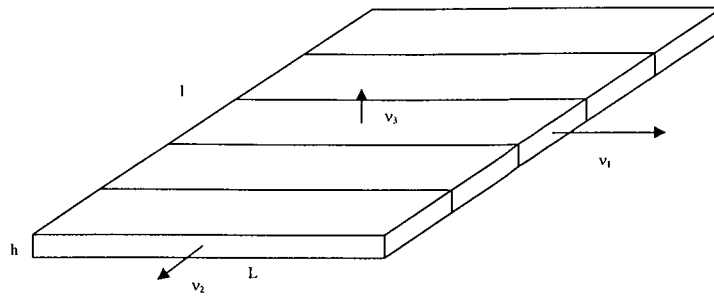


Figure I-7: Agglomérat de type 2.

Au fur et à mesure de la croissance, la morphologie de l'agglomérat change pour aboutir à la forme du monocristal de départ (Figure I-8) au temps t_{f2} . Entre ces deux moments, les dimensions caractéristiques l , L et h ont changé de faces cristallines (voir Figure I-7 et Figure I-8). A t_{f2} , la vitesse de croissance est :

$$(I-12) \quad G_{agg2}(t_{f2}) = \frac{dL}{dt} = 2.k_2.\sigma^m = G_{mon}$$

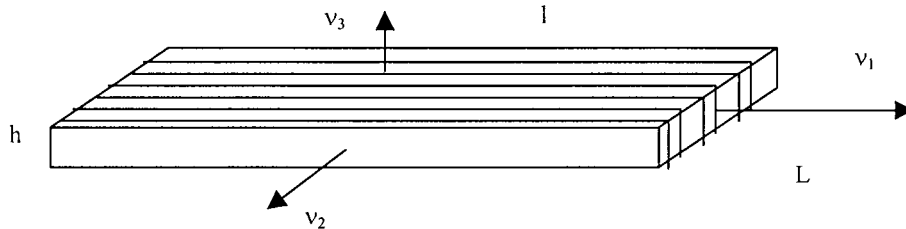


Figure I-8: Morphologie de l'agglomérat au temps t_{f2} .

Agglomérat de type 3

L'agglomérat formé au temps t_i est représenté sur la Figure I-9. La vitesse de croissance G des agglomérats de type 3 est :

$$(I-13) \quad G_{agg3}(t_i) = \frac{dL}{dt} = 2.k_1.\sigma^m > G_{mon}$$

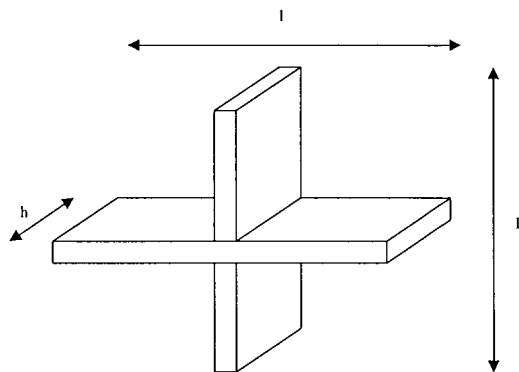


Figure I-9 : Agglomérat de type 3.

Cette fois-ci, l'agglomérat ne change pas de forme au cours du temps.

Agglomérat de type 4

L'agglomérat formé au temps t_i est représenté sur la Figure I-10. La vitesse de croissance G des agglomérats de type 4 est :

$$(I-14) \quad G_{agg4}(t_i) = \frac{dL}{dt} = 2.k_2.\sigma^m = G_{mon}$$

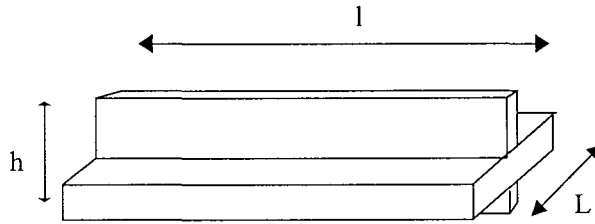


Figure I-10: Agglomérat de type 4.

L'agglomérat ne change pas de forme au cours du temps.

Conclusion

Traçons l'évolution de la vitesse de croissance G en fonction du temps pour les quatre types d'agglomérats (Figure I-11). On peut observer que la vitesse de croissance moléculaire des agglomérats peut être différente de celle des monocristaux (supérieure ou inférieure)

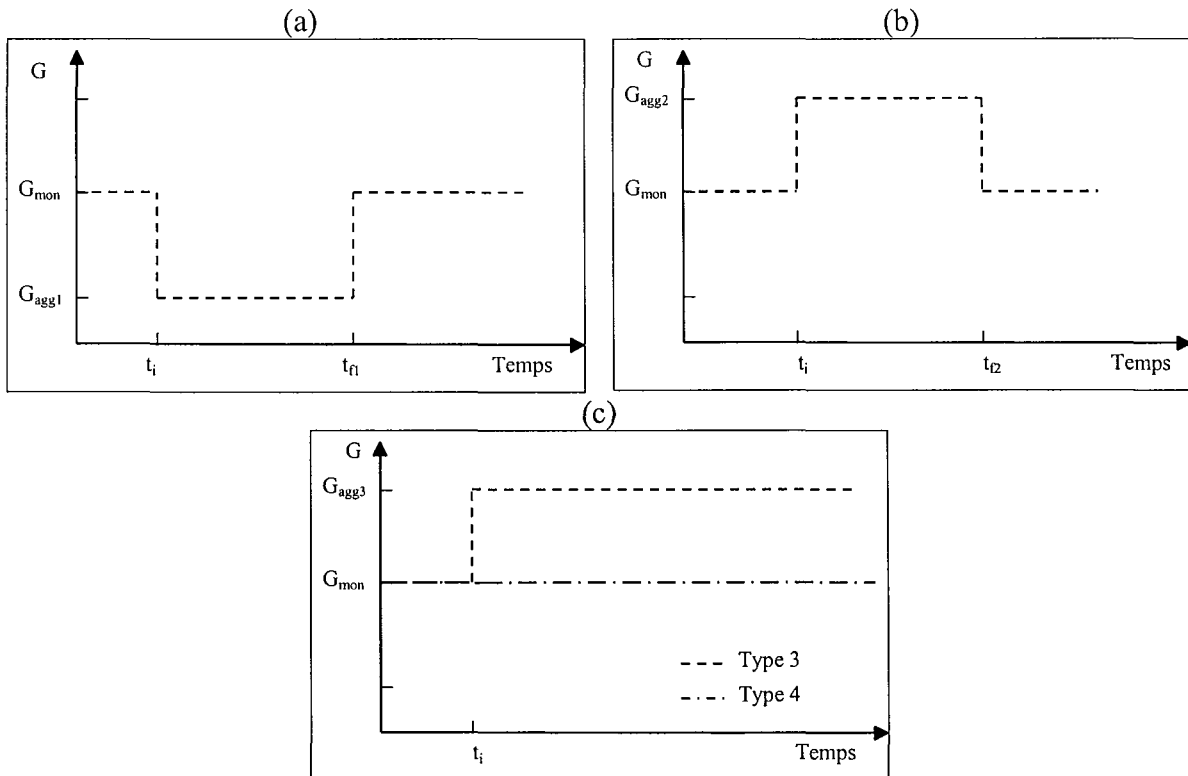


Figure I-11 : Evolution de la vitesse de croissance des agglomérats, (a) type 1, (b) type 2, (c) types 3 et 4.

1.2.3. Modèle complet

Dans la plupart des études de cristallisation/précipitation, l'agglomération et la croissance moléculaire ont lieu simultanément dans le réacteur. La Figure I-12 illustre les histoires possibles d'une particule durant la cristallisation.

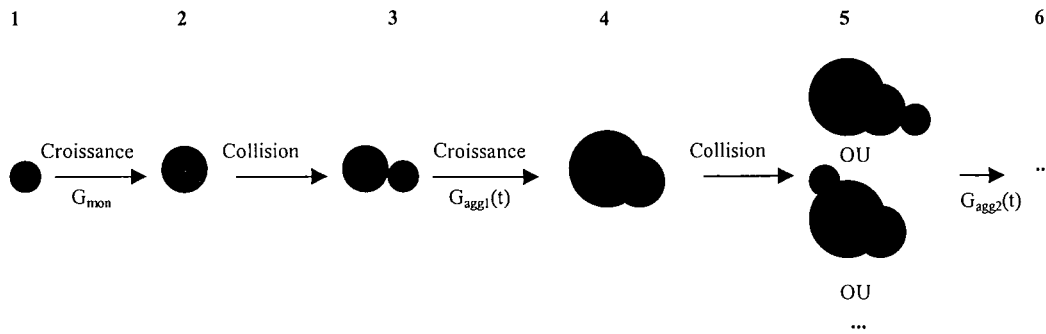


Figure I-12 : Histoires possibles d'une particule au cours du temps.

Au niveau de la granulométrie, la modélisation est complexe. En effet, la croissance des particules se fait à la fois par agglomération et par croissance moléculaire. De plus, chaque particule a une vitesse de croissance moléculaire propre qui varie au cours du temps. Entre les étapes 1 et 2, la croissance est de la croissance monocristalline (G_{mon}). Par contre, entre les étapes 3 et 4, l'agglomérat formé a une vitesse de croissance G_{agg1} qui varie au cours du temps. De même, entre les étapes 5 et 6, la vitesse de croissance G_{agg2} dépend de la forme créée par agglomération à l'étape 5.

Au niveau de la morphologie, la modélisation est encore plus délicate. En effet, les cristaux changent de forme à chaque collision, mais aussi lors des phases de croissance moléculaire. Les connaissances dans le domaine de la morphologie étant encore très limitées (l'étape 5 illustre le nombre infini de formes d'agglomérats possibles lors d'une collision), l'élaboration d'un modèle prédictif de la forme des cristaux semble encore prématuré.

1.3. STRATEGIES DE MODELISATION

1.3.1. Stratégie classique : modélisation granulométrique uniquement

La stratégie classique de modélisation d'une cristallisation/précipitation avec agglomération est basée sur les bilans de population. Prenons l'exemple d'une cristallisation en réacteur fermé. Le bilan de population est le suivant :

$$(I-15) \quad \frac{\partial \Psi(L)}{\partial t} + \frac{\partial (G(L)\Psi(L))}{\partial L} = B(L) - D(L) + r_N \delta(L - L^*)$$

Le terme d'apparition $B(L)$ s'exprime par (Hounslow, 1990a et b):

$$(I-16) \quad B(L) = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta \left[(L^3 - \lambda^3)^{\frac{1}{3}}, \lambda \right] \Psi \left[(L^3 - \lambda^3)^{\frac{1}{3}} \right] \Psi(\lambda)}{(L^3 - \lambda^3)^{\frac{2}{3}}} d\lambda$$

et le terme de disparition $D(L)$ s'exprime par :

$$(I-17) \quad D(L) = \Psi(L) \int_0^{\infty} \beta(L, \lambda) \Psi(\lambda) d\lambda$$

Ces deux termes (issus de la théorie de Schmoluchowski) représentent l'influence des collisions entre particules sur la granulométrie finale. Cependant, il ne faut pas oublier de tenir compte de l'influence de la dispersion de croissance moléculaire due aux différentes particules formées par agglomération. Ce phénomène peut être pris en compte dans le terme de vitesse de croissance en posant que G dépend de la taille des particules. Toute la difficulté du problème réside ensuite dans le choix de l'expression de $G(L)$.

Cette stratégie de modélisation est très utilisée en cristallisation/précipitation et a permis de nombreuses avancées sur la compréhension du phénomène d'agglomération. Cependant, elle ne donne aucune indication sur la morphologie des cristaux. Bien sûr, des bilans de population à la fois sur la granulométrie et la morphologie (avec une densité de population Ψ dépendant à la fois de L et de plusieurs paramètres morphologiques) sont possibles, mais les connaissances actuelles sur la morphologie des cristaux ne permettent pas encore de développer ce type de modèle.

I.3.2. Simulation par analyse d'images : modélisation taille/forme

Il semble possible de réaliser une simulation de l'évolution de la taille et de la forme de particules lors d'une cristallisation/précipitation. Cette simulation doit rendre compte de trois phénomènes :

- Les collisions entre particules
- Le changement de morphologie d'un cristal lors d'une collision
- Le changement de morphologie d'un cristal entre deux collisions (par croissance moléculaire)

En ce qui concerne la simulation des collisions entre particules, il faut partir de données expérimentales et de modèles relatifs à la trajectographie. Il reste encore un travail important à fournir dans ce domaine. De même, le changement de morphologie des cristaux lors d'une collision n'a pas encore été étudié, il faut donc créer des modèles représentant ce phénomène et les confronter à l'expérience. Enfin, le changement de morphologie et de vitesse de croissance des cristaux entre deux collisions est bien souvent négligé dans les études de cristallisation/précipitation. De ce point de vue, l'analyse quantitative d'images peut être un outil de simulation puissant. En effet, la croissance des particules correspond à des dilatations successives des faces cristallines. L'évolution de la morphologie et de la taille d'une particule de forme quelconque peut donc être quantifiée et simulée par analyse d'images.

Prenons l'exemple de monocristaux d'oxalate de calcium dihydrate (Figure I-13a) qui ont une forme carrée. Imaginons une collision entre un monocristal et un agglomérat formant un nouvel agglomérat de forme quelconque (Figure I-14). Cet agglomérat va subir une phase de croissance moléculaire jusqu'à la prochaine collision. La croissance moléculaire de l'agglomérat a été simulée par analyse d'images (par des dilatations successives) et est représentée sur la Figure I-13c. La Figure I-13b permet de comparer la croissance de l'agglomérat avec celle d'un monocristal (du type de la Figure I-14) qui n'aurait pas subi de collision.

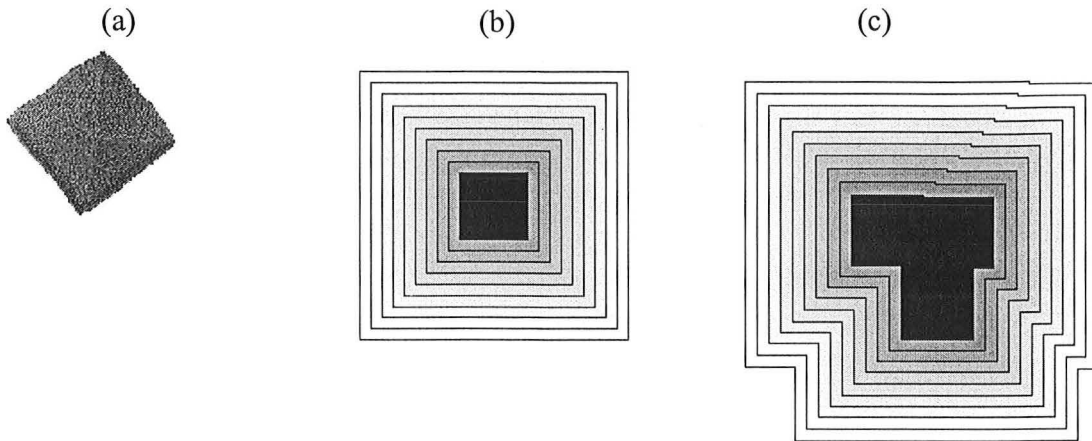


Figure I-13 : Croissance moléculaire par des dilations successives, (a) Monocristal d'oxalate de calcium dihydrate, (b) croissance moléculaire du monocristal, (c) croissance de l'agglomérat.

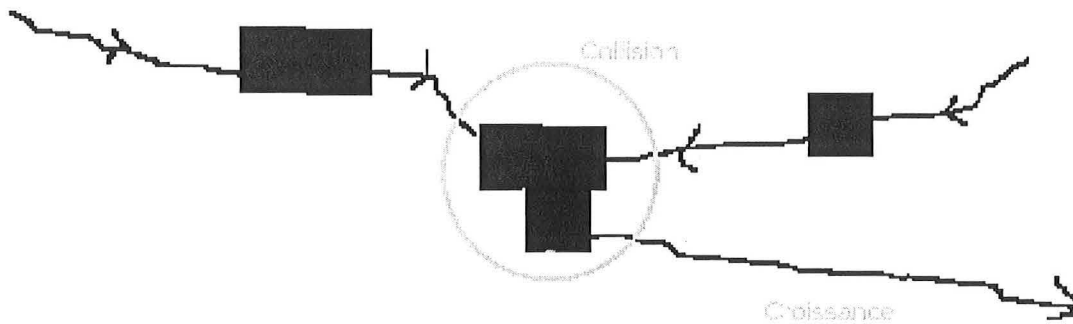
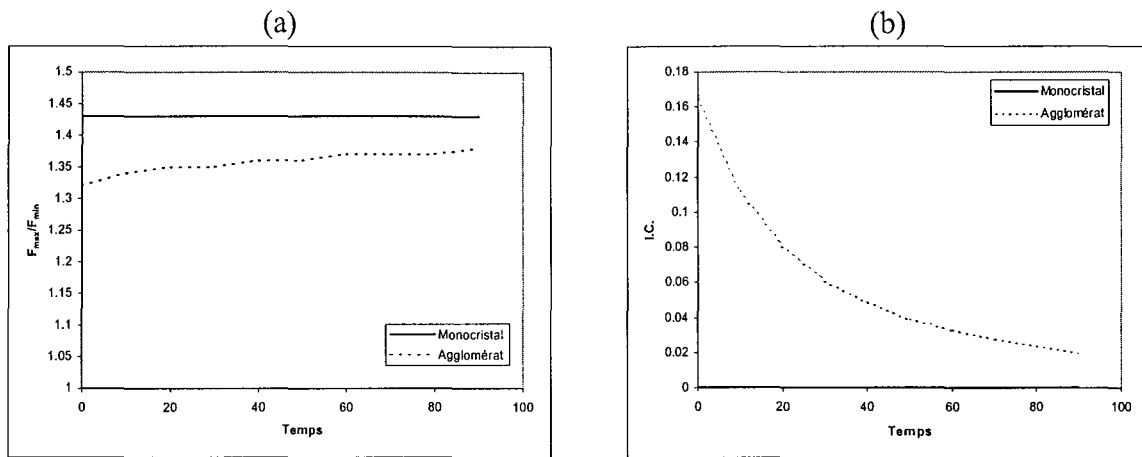
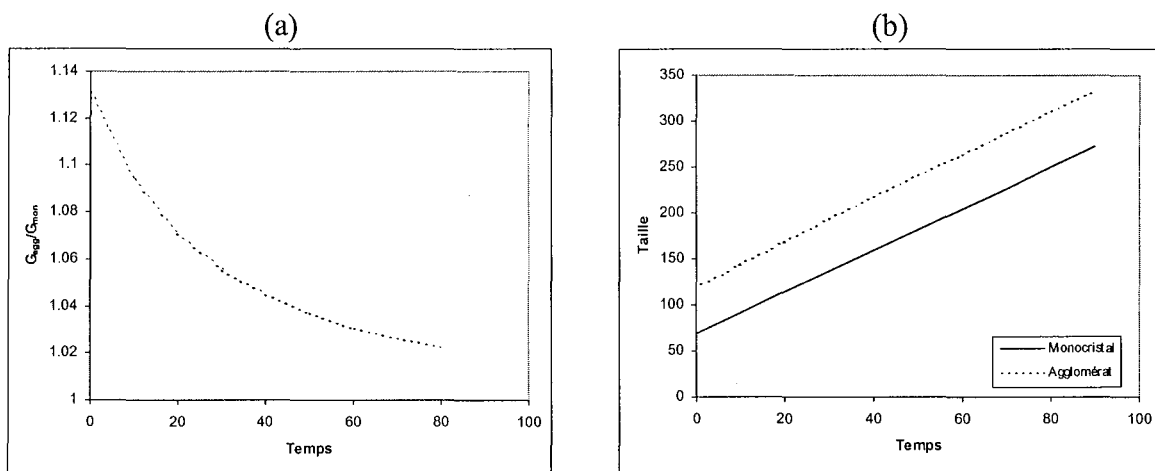


Figure I-14 : Collision d'un monocristal et d'un agglomérat.

La caractérisation de l'agglomérat étudié par les paramètres classiques d'analyse d'images permettent de quantifier l'évolution de la taille et de la forme de cet agglomérat au cours du temps. La simulation nous indique que l'allongement de l'agglomérat augmente (Figure I-15a) et que la concavité diminue (Figure I-15b) au cours de la phase de croissance (la forme de l'agglomérat redevient peu à peu celle d'un monocristal). En ce qui concerne l'information granulométrique, la simulation nous indique que la vitesse de croissance de l'agglomérat est très légèrement supérieure à celle d'un monocristal (Figure I-16a), mais qu'elle diminue au cours du temps pour atteindre peu à peu la vitesse de croissance monocristalline. La taille de l'agglomérat augmente à peu près de façon linéaire (Figure I-16b) et est décalée par rapport à celle d'un monocristal. Ce décalage est dû à l'augmentation de taille du cristal lors de la collision. Si la phase de croissance moléculaire durait encore beaucoup plus longtemps, l'agglomérat reprendrait la même forme et la même taille que le monocristal.


 Figure I-15 : Suivi morphologique des deux particules de la Figure I-13, (a) F_{max}/F_{min} , (b) I.C.

 Figure I-16 : Evolution (a) du rapport de vitesse G_{agg}/G_{mon} , (b) de la taille des particules.

Prenons maintenant l'exemple de deux agglomérats d'oxalate de calcium monohydrate (Figure I-17a et b). Le problème est légèrement plus complexe que dans le cas de l'oxalate de calcium dihydrate car les trois faces cristallines qui composent les monocristaux de ce type d'oxalate ont des vitesses de croissance différentes. Cette fois-ci, les dilatations doivent être différentes selon les faces cristallines pour représenter la croissance moléculaire de façon rigoureuse (Figure I-17c et d).

L'évolution des vitesses de croissance et des tailles des deux agglomérats peuvent être quantifiées au cours du temps (Figure I-18a et b). L'agglomérat 2 a une vitesse de croissance légèrement supérieure à celle de l'agglomérat 1, d'où une taille légèrement plus importante.

De même, l'évolution des six paramètres morphologiques classiques (Figure I-19) nous indiquent que l'allongement (F_{max}/F_{min}) des agglomérats formés évolue peu (l'agglomérat 1 reste toujours plus allongé que l'agglomérat 2), que la compacité (F_{max}/D_{eq}) augmente pour l'agglomérat 1 et reste constante pour l'agglomérat 2 (l'agglomérat 2 reste toujours plus compact que l'agglomérat 1), que la circularité (C) diminue pour les deux types d'agglomérats, que la robustesse (Ω_1) augmente pour l'agglomérat 2 mais diminue pour l'agglomérat 1 (l'agglomérat 2 devient même plus robuste que l'agglomérat 1 en fin de phase de croissance), que l'indice de concavité (I.C.) diminue pour l'agglomérat 1 mais reste constant pour

l'agglomérat 2, et que la plus grande concavité (Ω_2) diminue pour les deux types d'agglomérats.

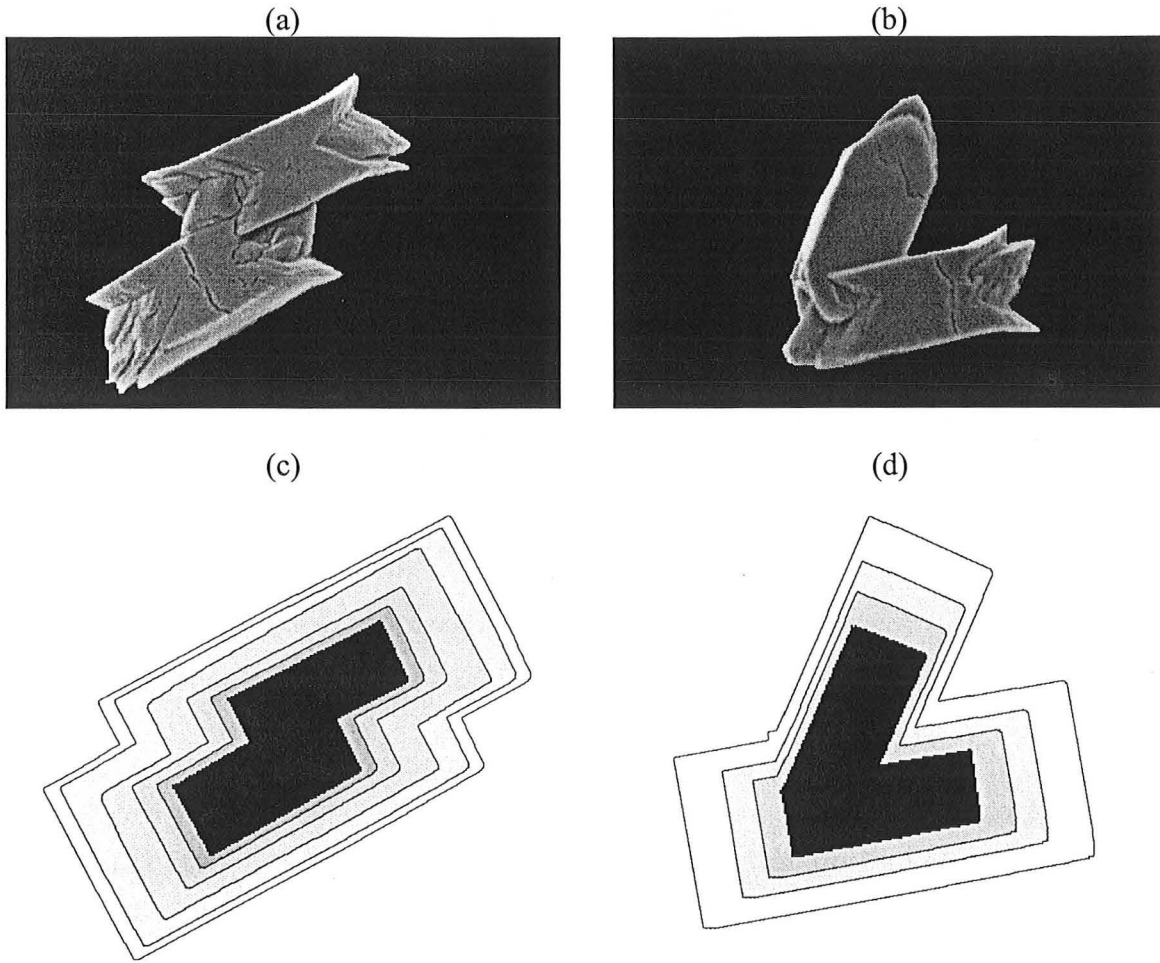


Figure I-17 : Oxalate de calcium monohydrate (a) Agglomérat 1, (b) Agglomérat 2, (c) Croissance moléculaire de l'agglomérat 1, (d) croissance moléculaire de l'agglomérat 2.

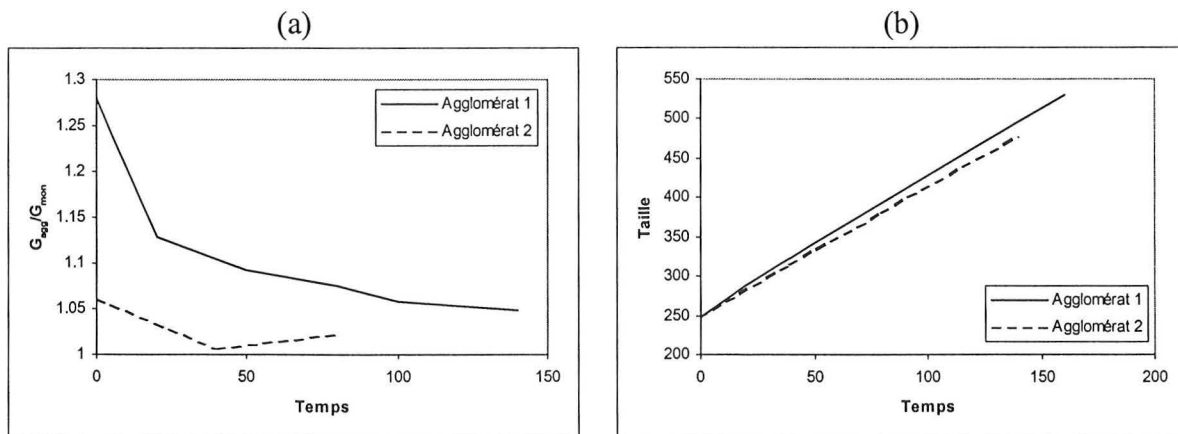


Figure I-18 : Evolution (a) du rapport G_{agg}/G_{mon} pour les deux agglomérats, (b) de la taille des deux agglomérats.

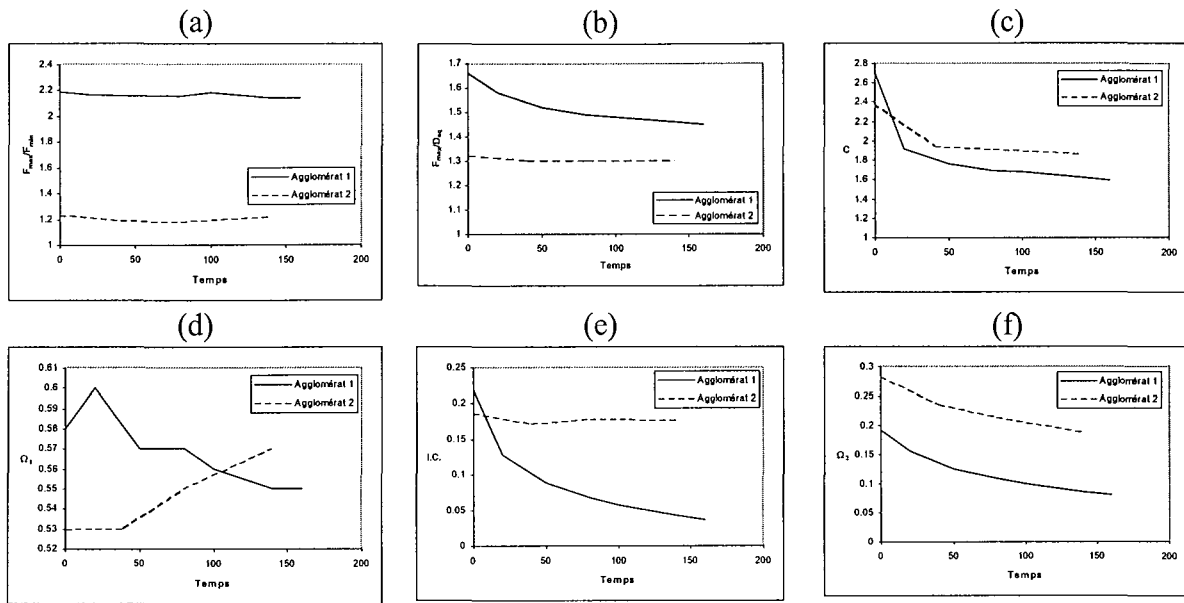


Figure I-19 : Evolution de la morphologie des deux agglomérats, (a) F_{max}/F_{min} , (b) F_{max}/D_{eq} , (c) Circularité, (d) Ω_1 , (e) I.C., (f) Ω_2 .

Ces exemples nous montrent bien que l'analyse quantitative d'images peut être un outil original de simulation de la croissance moléculaire des particules et des morphologies obtenues lors de collisions de particules. Il reste encore un énorme travail à fournir dans ce domaine, car les exemples choisis concernent des croissances bidimensionnelles. Cependant, il semble que ce soit une voie intéressante pour aboutir à une simulation à la fois granulométrique et morphologique de la cristallisation/précipitation.

1.3.3. Modélisation taille/état morphologique (monocristal/agglomérat)

Il nous faut commencer par une modélisation simple de la morphologie. Une simplification possible consiste à caractériser un cristal quelconque en tant que monocristal ou agglomérat, et à associer une vitesse de croissance moléculaire propre à chacun de ces deux groupes morphologiques (les monocristaux ont une vitesse de croissance G_{mon} et les agglomérats une vitesse de croissance G_{agg}). Chaque cristal est donc caractérisé par sa taille et sa forme (monocristal ou agglomérat). Il est alors possible de simuler l'évolution des caractéristiques des particules lors d'une cristallisation/précipitation. La Figure I-20 illustre les histoires possibles d'une particule lors d'une cristallisation. Lors de la seconde collision (située entre les étapes 1' et 2'), l'agglomérat peut prendre un infinité de formes théoriques. Cependant, du fait de notre simplification de l'information morphologique, nous n'avons besoin d'aucune connaissance précise sur la forme prise par l'agglomérat lors de cette phase.

La caractérisation de la taille des agglomérats permet de quantifier l'influence de l'agglomération sur la taille finale des cristaux. En effet, l'écart entre les tailles L_2 et L_2' est dû à deux phénomènes : les collisions entre particules, et la différence de croissance moléculaire entre les monocristaux et les agglomérats.

La stratégie de modélisation développée dans ce paragraphe permet uniquement de prédire l'évolution du pourcentage d'agglomérats et de l'influence de l'agglomération sur la taille des cristaux. Elle ne constitue donc qu'une première étape de modélisation. En effet, le pourcentage d'agglomérats est déjà un embryon d'information morphologique (la Figure I-21 met d'ailleurs en évidence qu'il existe une corrélation claire entre le pourcentage

d'agglomérats en masse et la morphologie des cristaux). Par la suite, des modèles plus complexes pourront être mis au point lorsque les phénomènes seront mieux compris.

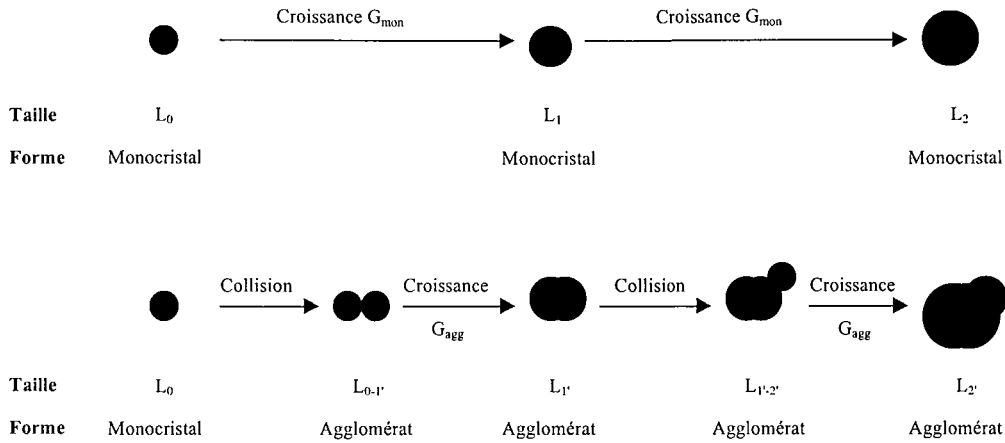


Figure I-20 : Histoires possibles d'un monocristal lors de la cristallisation.

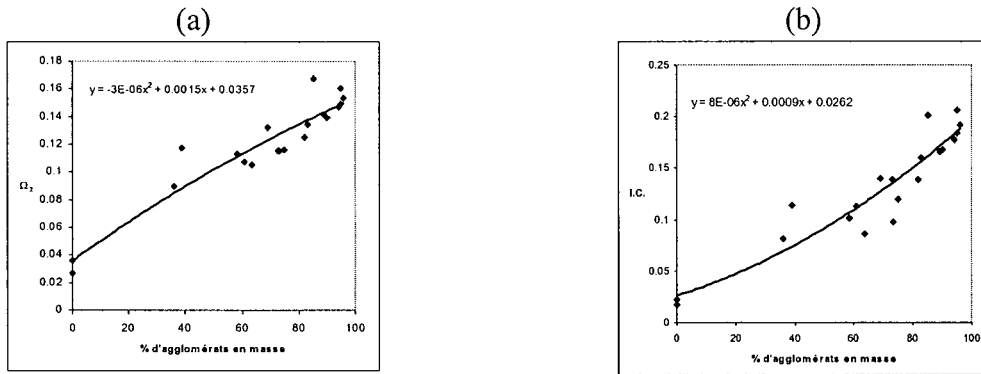


Figure I-21 : Lien entre la morphologie et le pourcentage d'agglomérats en masse pour des expériences réalisées sur le sulfate de cuivre pentahydrate, (a) $\Omega_2=f(X_{agg})$, (b) $I.C.=f(X_{agg})$.

II. SIMULATION DE LA CRISTALLISATION/PRECIPITATION

La stratégie de modélisation retenue dans notre étude est une modélisation de la granulométrie et d'un début d'information morphologique représenté par l'état morphologique des cristaux (monocristal ou agglomérat).

L'objectif de ce chapitre est de simuler des cristallisations/précipitation en réacteur fermé à l'aide de cette stratégie afin de nous donner des idées d'études à réaliser et de mieux comprendre les répercussions possibles de l'agglomération à la fois sur la taille et la forme des cristaux obtenus en fin de cristallisation/précipitation.

II.1. AGGLOMERATION PURE

II.1.1. Cristallisation/précipitation sans ensemencement

Ce modèle est très souvent utilisé lorsque l'agglomération est le phénomène clé du procédé, c'est à dire que la croissance des cristaux se fait principalement par collisions successives (Schaer, 1997). Ce modèle est plutôt représentatif des précipitations que des cristallisations. En effet, en précipitation, la sursaturation est souvent très élevée, ce qui entraîne une nucléation très importante. Cette nucléation crée des cristaux qui, de part leur petite taille, leur très grand nombre et la sursaturation ambiante élevée, s'agglomèrent énormément.

Le modèle part du principe que la phase de nucléation produit des monocristaux de taille L_0 (et de volume V_0). Par collisions successives, ces monocristaux forment peu à peu des agglomérats de degré d'agglomération de plus en plus important. Rappelons l'équation de Schmoluchowski :

$$(II-1) \quad R_A(k) = \frac{\partial N_k}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i+j=k}}^{k-1} \beta N_i N_j - N_k \sum_{i=1}^{\infty} \beta N_i$$

N_i est la concentration en nombre des particules de type i (i.e. de volume iV_0 et de degré d'agglomération i) par unité de volume de suspension. Pour la simulation, nous avons choisi $\beta=0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{no}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $N_1(t=0)=100 \text{ no} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $L_0=10 \text{ }\mu\text{m}$ et nous nous sommes intéressés aux premiers instants d'agglomération (l'étude sur un temps infini aboutirait à une particule unique constituée de toutes les particules initialement présentes dans le réacteur). Le degré d'agglomération 1 correspond au monocristal, 2 à un agglomérat composé de deux monocristaux etc... Les résultats des calculs se trouvent dans le Tableau II-1 qui permet de suivre l'évolution du degré d'agglomération des particules au cours du temps.

A partir du modèle, il est possible de suivre les évolutions du diamètre moyen, du pourcentage d'agglomérats, du facteur d'influence (en nombre et en masse) et de la concentration en nombre de particules en fonction du temps. Ces évolutions se trouvent sur la Figure II-1 (Taille moyenne, % d'agglomérats, facteur d'influence) et le Tableau II-2 (évolution de la concentration en nombre de particules).

		DEGRE D'AGGLOMERATION											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
TEMPS	0,01	90,7	4,32	0,21	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,02	82,64	7,51	0,68	0,06	0,01	0	0	0	0	0	0	0
	0,03	75,61	9,86	1,29	0,17	0,02	0	0	0	0	0	0	0
	0,04	69,44	11,57	1,93	0,32	0,05	0,01	0	0	0	0	0	0
	0,06	59,17	13,65	3,15	0,73	0,17	0,04	0,01	0	0	0	0	0
	0,08	51,02	14,58	4,16	1,19	0,34	0,1	0,03	0,01	0	0	0	0
	0,1	44,44	14,81	4,94	1,65	0,55	0,18	0,06	0,02	0,01	0	0	0
	0,15	32,65	14	6	2,57	1,1	0,47	0,2	0,09	0,04	0,02	0,01	0
	0,2	25	13	6,25	3,125	1,56	0,78	0,39	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
	0,3	16	9,6	5,76	3,46	2,07	1,24	0,75	0,45	0,27	0,16	0,1	0,06
	0,4	11,1	7,41	4,94	3,29	2,19	1,46	0,98	0,65	0,43	0,29	0,19	0,13
	0,5	8,16	5,83	4,16	2,97	2,12	1,52	1,08	0,77	0,55	0,4	0,28	0,2
	0,7	4,94	3,84	2,99	2,32	1,81	1,41	1,09	0,85	0,66	0,51	0,4	0,31
1	2,77	2,31	1,93	1,61	1,34	1,12	0,93	0,78	0,65	0,54	0,45	0,37	

Tableau II-1 : Evolution des concentrations en nombre (no/cm^3) des particules pour chacune des classes de degré d'agglomération en fonction du temps (min).

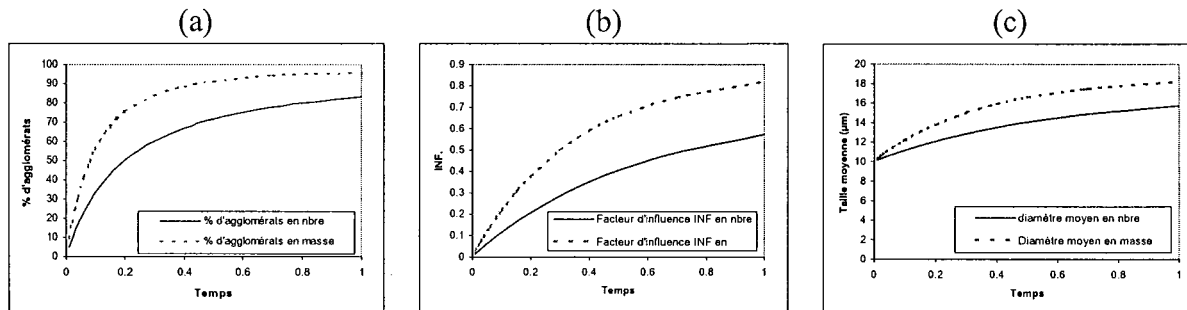


Figure II-1 : Evolutions (a) du % d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille moyenne.

T (min)	Concentration N ($\text{no}.\text{cm}^{-3}$)
0	100
0,01	95,24
0,02	90,91
0,03	86,96
0,04	83,33
0,06	76,92
0,08	71,43
0,1	66,67
0,15	57,14
0,2	50
0,3	40
0,4	33,33
0,5	28,57
0,7	22,22
1	16,67
2	9,09
4	4,8

Tableau II-2 : Evolution de la concentration en nombre de cristaux en fonction du temps.

On peut remarquer que le pourcentage d'agglomérats, le facteur d'influence et la taille moyenne augmentent lorsque le temps d'agglomération augmente. Rappelons la définition du facteur d'influence :

$$\text{II-2} \quad \bar{L} = L_{Mon} (1 + INF)$$

Dans ce cas, le facteur d'influence quantifie l'augmentation de taille des cristaux due à la croissance par collisions entre particules en comparaison avec la taille des monocristaux qui n'évolue pas (L_0). Il quantifie donc l'influence directe des collisions sur la taille des cristaux.

Nous nous sommes limités à l'étude des premiers instants d'agglomération, mais déjà il apparaît clairement que le phénomène d'agglomération a un effet beaucoup plus important sur la forme des cristaux que sur leur taille. En effet, après seulement une minute d'agglomération, le pourcentage d'agglomérats en nombre passe de 0 à 80%. Cette population d'agglomérats est constituée de particules à divers degrés d'agglomération (Tableau II-1), donc de morphologies diverses et variées. Pendant ce même temps, la taille moyenne en nombre n'est passée que de 10 à 15 μm , ce qui ne constitue pas une croissance énorme.

Lors de croissance par collisions, le temps d'agglomération est beaucoup plus important qu'une minute. Il est donc possible de parvenir à des tailles moyennes en masse de l'ordre de 100 μm . L'extension de la simulation à des temps plus importants aboutirait alors à des pourcentages d'agglomérats très proches de 100% et des facteurs d'influence très grands devant un. Ceci constitue donc un moyen de reconnaître de la croissance par agglomération pure lors d'expériences de précipitation.

II.1.2. Cristallisation/précipitation avec ensemencement

Le modèle part du principe que la précipitation est démarrée à l'aide de cristaux d'une taille L_c donnée, ceci afin d'éviter toute nucléation. Ce qui change par rapport au paragraphe précédent, c'est que l'ensemencement peut être constitué à la fois de monocristaux et d'agglomérats. L'influence du type d'ensemencement (% d'agglomérats au sein de la semence) sur la taille moyenne, le pourcentage d'agglomérats et le facteur d'influence est présentée sur les Figure II-2 (en nombre) et Figure II-3 (en masse).

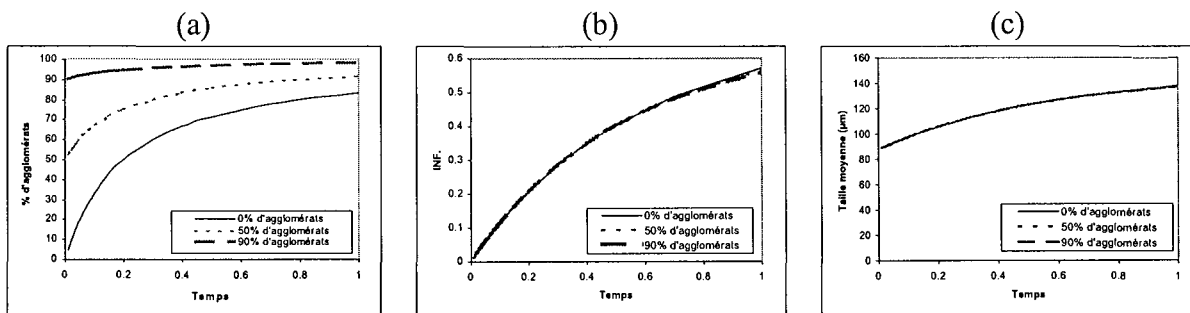


Figure II-2 : $L_c=87,5 \mu\text{m}$. Evolutions en nombre (a) du pourcentage d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille moyenne.

On peut remarquer que le type d'ensemencement joue uniquement sur l'évolution du pourcentage d'agglomérats en fonction du temps. A un temps donné, le type d'ensemencement permet d'aboutir à des cristaux de même taille moyenne mais de formes différentes (car de pourcentage d'agglomérats différent).

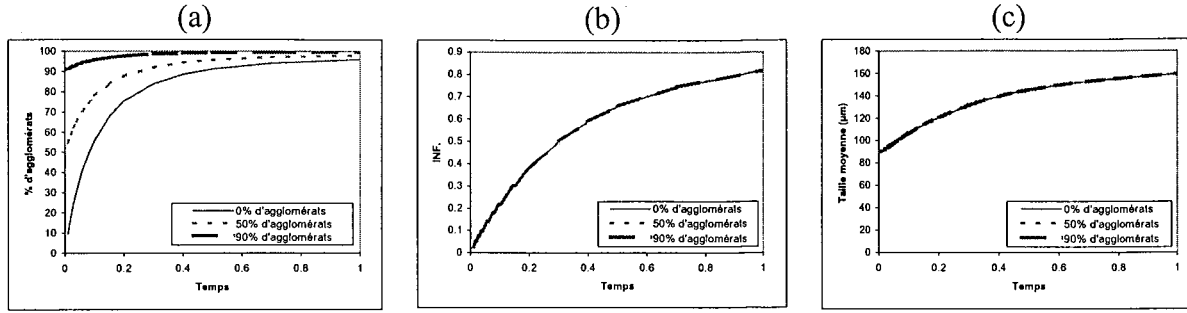


Figure II-3 : $L_c=87,5 \mu\text{m}$. Evolutions en masse (a) du pourcentage d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille moyenne.

II.2. CROISSANCE MOLECULAIRE PURE

Si l'agglomération est négligeable (ce qui est rare en cristallisation, et encore plus en précipitation) pendant la cristallisation/précipitation, seul le phénomène de croissance doit être pris en compte. C'est l'hypothèse que nous allons utiliser dans la suite de l'étude.

II.2.1. Cristallisation/précipitation sans ensemencement

Les germes créés par nucléation sont tous des monocristaux et l'on suppose qu'ils restent des monocristaux tout au long de la phase de croissance. Au cours de la cristallisation, on a donc des valeurs de pourcentage d'agglomérats et de facteur d'influence nulles. La croissance des cristaux se fait par croissance moléculaire monocristalline.

II.2.2. Cristallisation/précipitation avec ensemencement

Le modèle part du principe que la cristallisation est démarrée à l'aide de cristaux d'une taille L_c donnée, ceci afin d'éviter toute nucléation. Même si la croissance moléculaire est le seul phénomène intervenant pendant la cristallisation, l'agglomération intervient de façon indirecte dans le cas de la cristallisation avec ensemencement. En effet, l'ensemencement peut être constitué à la fois de monocristaux et d'agglomérats d'une taille L_c donnée. Or, les vitesses de croissance sont, à priori, différentes pour les monocristaux et les agglomérats (respectivement G_{mon} et G_{agg}). Ainsi, le type d'ensemencement (% d'agglomérats au sein de la semence) joue un rôle à la fois sur la taille et la forme des cristaux finaux obtenus.

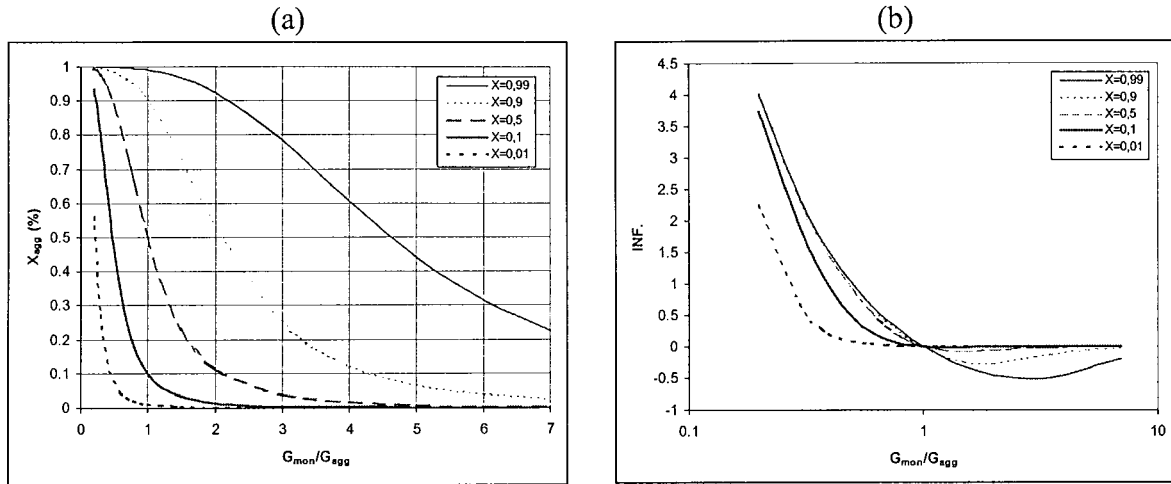
Soit X , le pourcentage d'agglomérats au sein de la semence. Lorsque la durée de la phase de croissance est importante, la taille L_c des cristaux d'ensemencement devient négligeable devant la taille des cristaux obtenus en fin de cristallisation. Le pourcentage d'agglomérats en masse (ou en volume) obtenu en fin de cristallisation/précipitation peut alors s'écrire :

$$(II-3) \quad X_{agg} = \frac{V_{agg}}{V_{agg} + V_{mon}} = \frac{XL_{agg}^3}{(1-X)L_{mon}^3 + XL_{agg}^3} = \frac{X}{(1-X)\left(\frac{G_{mon}}{G_{agg}}\right)^3 + X}$$

et le facteur d'influence en masse obtenu en fin de cristallisation/précipitation s'exprime par :

$$(II-4) \quad INF = X_{agg} \frac{L_{agg} - L_{mon}}{L_{mon}} = X_{agg} \left(\frac{G_{agg}}{G_{mon}} - 1 \right)$$

La Figure II-4 ci-jointe montre les influences à la fois de X et du rapport G_{mon}/G_{agg} sur le pourcentage d'agglomérats massique final et le facteur d'influence massique final.


 Figure II-4 : Evolution de (a) X_{agg} et de (b) $INF.$

Evolution du pourcentage d'agglomérats :

Pour un type d'ensemencement donné (X fixé), on peut remarquer que le pourcentage d'agglomérats en masse (X_{agg}) diminue lorsque le rapport des vitesses de croissance G_{mon}/G_{agg} augmente. Lorsque $G_{agg} > G_{mon}$, on se retrouve, en fin de cristallisation, avec plus d'agglomérats en masse qu'au départ ($X_{agg} > X$). Lorsque $G_{agg} = G_{mon}$, alors $X_{agg} = X$. Par contre, lorsque $G_{agg} < G_{mon}$, on se retrouve avec moins d'agglomérats en masse en fin de cristallisation qu'au moment de l'ensemencement.

A rapport de vitesse constant, le pourcentage d'agglomérats massique final X_{agg} augmente lorsque X augmente.

Tout ceci montre bien que, si l'on travaille sur des distributions en masse, la forme des cristaux obtenus en fin de cristallisation change lorsque l'on change de type d'ensemencement.

Evolution du facteur d'influence :

Pour un type d'ensemencement donné (X fixé), le facteur d'influence diminue (il prend même des valeurs négatives lorsque $G_{agg} < G_{mon}$), puis augmente légèrement, et enfin se stabilise à une valeur nulle en fonction du rapport de vitesses G_{mon}/G_{agg} .

Pour un rapport de vitesses constant, le facteur d'influence massique augmente lorsque X augmente pour $G_{agg} > G_{mon}$. Par contre, il diminue lorsque X augmente pour $G_{agg} < G_{mon}$. Lorsque $G_{agg} = G_{mon}$, le facteur d'influence est nul en fin de cristallisation/précipitation.

Considérons maintenant les effets du type d'ensemencement sur la taille finale des cristaux obtenus. La taille moyenne en masse des cristaux s'exprime par :

$$(II-5) \quad \bar{L} = L_{mon} \cdot (1 + INF.)$$

Pour une sursaturation et un temps de cristallisation donné, L_{mon} reste constant. Par contre, le facteur d'influence en masse change selon le type d'ensemencement (c'est ce que l'on a vu précédemment), donc \bar{L} change selon le type d'ensemencement utilisé.

Dans ce cas, le facteur d'influence quantifie l'augmentation ou la diminution de la taille des cristaux due à la différence de vitesse de croissance moléculaire entre monocristaux et agglomérats.

II.3. MODELE INTERMEDIAIRE

En cristallisation/précipitation, la croissance des particules ne se fait que très rarement uniquement par agglomération ou bien par croissance moléculaire. Elle se fait souvent à la fois par agglomération et croissance moléculaire. Il existe alors des phases où le phénomène d'agglomération est prépondérant, et d'autres pour lesquelles seule la croissance moléculaire est importante.

Selon Zumstein et Rousseau (1989a), l'agglomération se produit principalement entre cristaux de taille très inférieure à la maille du plus petit tamis (75 μm). Cette phase d'agglomération est ensuite suivie d'une phase de croissance moléculaire. Cette vision du phénomène d'agglomération s'explique par un noyau d'agglomération β qui devient nul à partir d'une certaine taille critique parce que la probabilité de collage β_2 devient quasiment nulle pour les gros cristaux (à cause des cisaillements liquides, voir paragraphe I.2.1 de cette partie).

II.3.1. Cristallisation/précipitation sans ensemencement

Le modèle part du principe que la phase d'agglomération se situe juste après la phase de nucléation et dure un temps Δt_{agg} . Lorsque les cristaux atteignent une certaine taille critique L_C (qui dépend de la sursaturation, de l'hydrodynamique, ...), la probabilité de collage entre les particules devient nulle et donc le phénomène d'agglomération s'arrête. Cette phase d'agglomération est ensuite suivie d'une phase de croissance moléculaire qui dure un temps Δt_{croiss} (avec une vitesse de croissance différente pour les monocristaux et les agglomérats, respectivement G_{mon} et G_{agg}). Pour la simulation, nous avons pris une évolution très simple de sursaturation (Figure II-5).

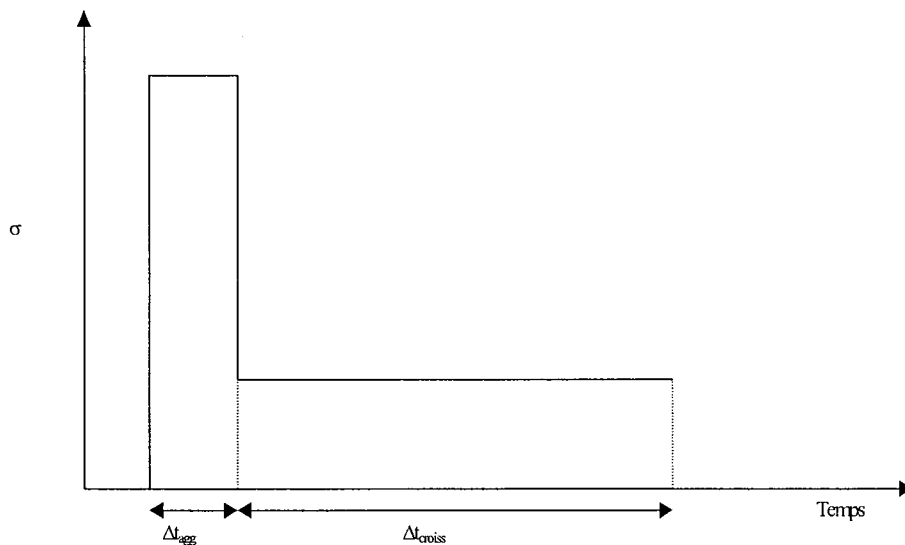


Figure II-5 : Evolution de la sursaturation en fonction du temps dans le cristalliseur.

Les paramètres utilisés pour la simulation sont les suivants :

- $\Delta t_{\text{agg}}=0,5 \text{ min}$
- $\Delta t_{\text{croiss}}=9,5 \text{ min}$
- $\beta=0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{no}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- $G_{\text{mon}}=100 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$

La phase de nucléation donne naissance à $N_{réel}$ monocristaux. Durant la phase d'agglomération, le nombre de particules diminue en fonction du temps. L'agglomération entraîne une augmentation du pourcentage d'agglomérats, du facteur d'influence, et de la taille moyenne des cristaux (voir Figure II-6 et Figure II-7). Une fois la phase d'agglomération terminée, le nombre de particules reste fixe (N_{app}) et le pourcentage d'agglomérats en nombre reste constant (X_f). Le seul phénomène à prendre en compte est alors la croissance moléculaire des particules. Selon le rapport de vitesses de croissance G_{mon}/G_{agg} , trois cas se distinguent.

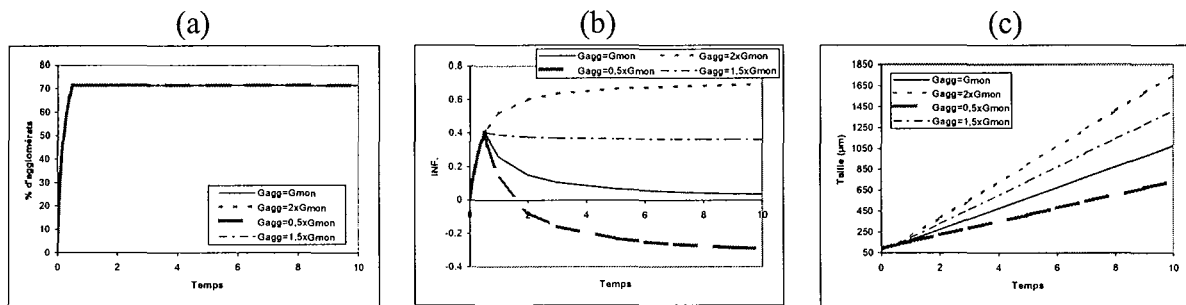


Figure II-6 : $L_0=87,5 \mu m$. Influence de la différence de vitesse de croissance monocristaux/agglomérats sur les évolutions en nombre (a) du % d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille moyenne.

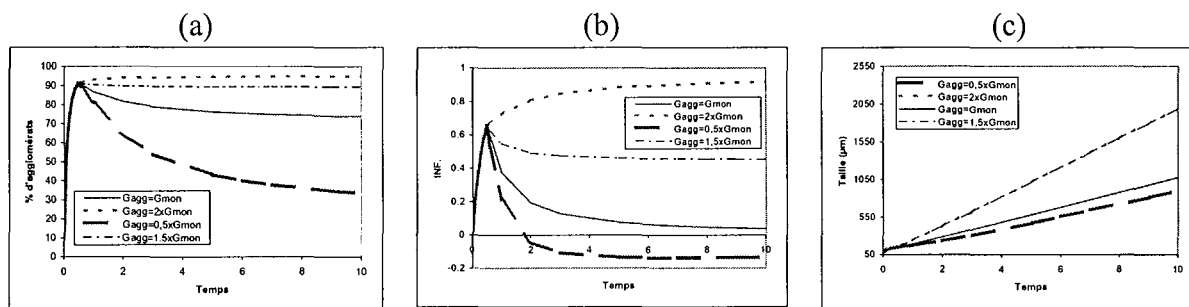


Figure II-7 : $L_0=87,5 \mu m$. Influence de la différence de vitesse de croissance monocristaux/agglomérats sur les évolutions en masse (a) du % d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille moyenne.

Cas 1 : $G_{mon} > G_{agg}$

A partir de la phase de croissance, les facteurs d'influence en nombre et en masse diminuent avec le temps. Si le temps de croissance est suffisant, ces facteurs prennent alors des valeurs négatives. Le pourcentage d'agglomérats en masse diminue avec le temps pour se stabiliser vers une valeur qui dépend de G_{mon}/G_{agg} et de X_f . Pour des grandes valeurs du rapport G_{mon}/G_{agg} , le facteur d'influence INF en masse et le pourcentage d'agglomérats X_{agg} en masse deviennent nuls.

Cas 2 : $G_{mon} = G_{agg}$

A partir de la phase de croissance, les facteurs d'influence en nombre et en masse diminuent avec le temps. Si le temps de croissance est suffisant, ces facteurs prennent alors des valeurs nulles. Le pourcentage d'agglomérats en masse diminue avec le temps pour se stabiliser vers la valeur X_f .

Cas 3 : $G_{mon} < G_{agg}$

A partir de la phase de croissance, les facteurs d'influence en nombre et en masse augmentent ou diminuent avec le temps selon les valeurs de X et G_{mon}/G_{agg} . Il en est de même en ce qui concerne le pourcentage d'agglomérats en masse.

Remarque

Lorsque les phénomènes pris en compte sont à la fois les phénomènes d'agglomération et de croissance, il est plus délicat de donner une signification au facteur d'influence. En effet, si après la phase d'agglomération, le temps de croissance moléculaire est grand (i.e. la taille moyenne atteinte par les cristaux est principalement due à de la croissance moléculaire), le facteur d'influence quantifie encore l'augmentation ou la diminution de taille due à la différence de vitesse de croissance entre monocristaux et agglomérats. Par contre, si la phase de croissance moléculaire n'est pas encore très importante (par exemple, pour $t=1$ minute dans le cas présent), alors le facteur d'influence quantifie l'augmentation ou la diminution de taille des cristaux due à la fois à l'agglomération et à la différence de vitesse de croissance moléculaire entre monocristaux et agglomérats. Il englobe donc deux phénomènes à la fois ce qui rend délicate l'interprétation des résultats.

II.3.2. Cristallisation/précipitation avec ensemencement

Le modèle part du principe que la phase d'agglomération se situe juste après la phase d'ensemencement et dure un temps Δt_{agg} . Cette phase d'agglomération est ensuite suivie d'une phase de croissance qui dure un temps Δt_{croiss} (avec une vitesse de croissance différente pour les monocristaux et les agglomérats, respectivement G_{mon} et G_{agg}). L'ensemencement peut être constitué à la fois de monocristaux et d'agglomérats (X % d'agglomérats au sein de la semence). Les paramètres utilisés pour la simulation sont les suivants :

- $\Delta t_{agg}=0,5$ min
- $\Delta t_{croiss}=9,5$ min
- $\beta=0,1$ cm³.no⁻¹.min⁻¹
- $G_{mon}=100$ $\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$

Cas 1 : $G_{mon} > G_{agg}$

Au niveau des pourcentages d'agglomérats en nombre et en masse (Figure II-8 et Figure II-9), ils augmentent lorsque X augmente. Par contre, les facteurs d'influence en nombre et en masse diminuent lorsque X augmente, et prennent assez rapidement des valeurs négatives (à partir d'environ deux minutes).

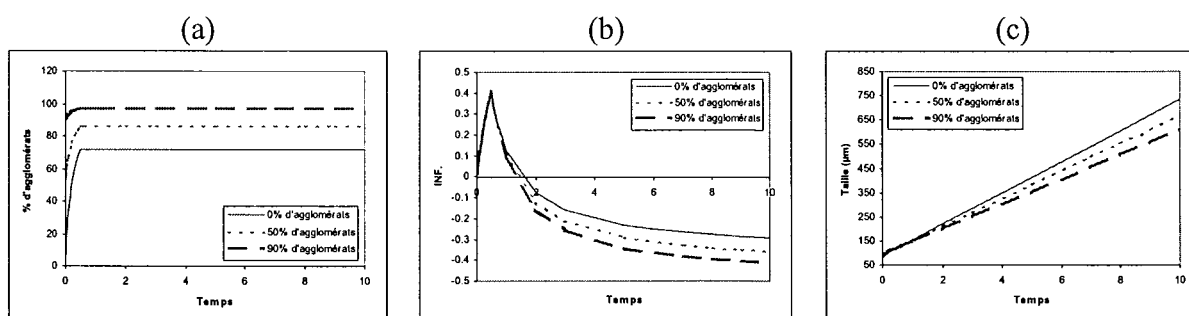


Figure II-8 : $L_c=87,5$ μm . Influence de la différence de vitesse de croissance monocristaux/agglomérats sur les évolutions en nombre (a) du % d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille moyenne.

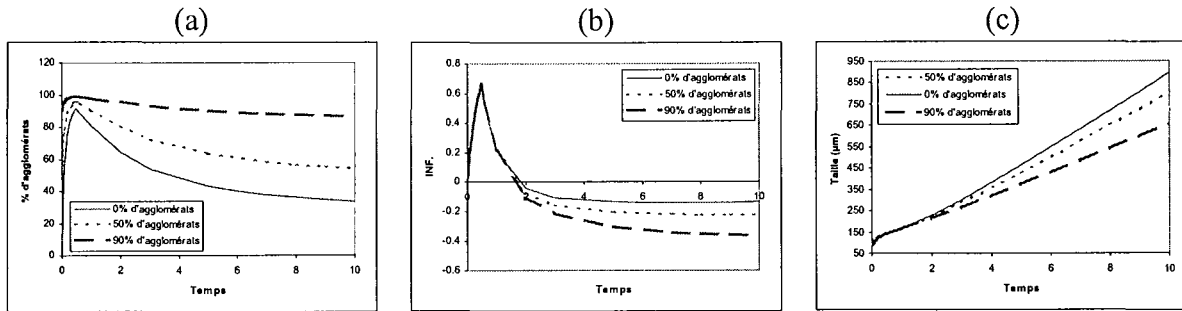


Figure II-9 : $L_c=87,5 \mu\text{m}$. Influence de la différence de vitesse de croissance monocristaux/agglomérats sur les évolutions en masse (a) du % d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille moyenne.

Cas 2 : $G_{\text{mon}}=G_{\text{agg}}$

Lorsque la vitesse de croissance est la même pour les monocristaux et les agglomérats (Figure II-10 et Figure II-11), le type d'ensemencement influence uniquement sur les pourcentages d'agglomérats en nombre et en masse qui augmentent lorsque X augmente.

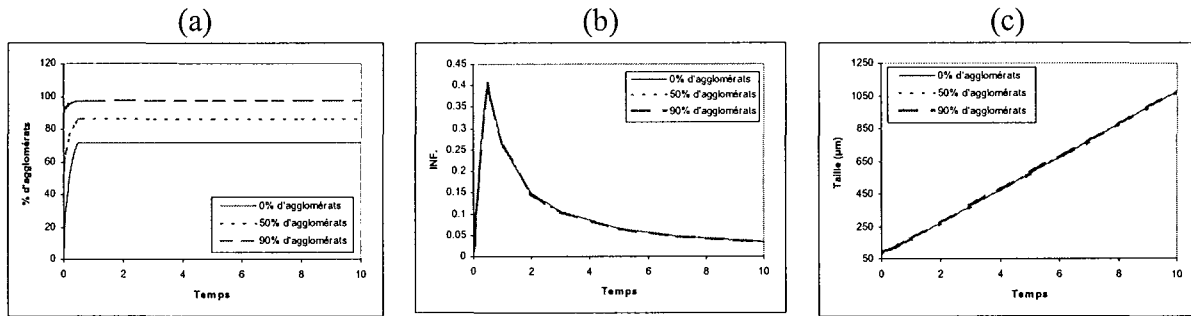


Figure II-10 : $L_c=87,5 \mu\text{m}$. Influence de la différence de vitesse de croissance monocristaux/agglomérats sur les évolutions en nombre (a) du % d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille moyenne.

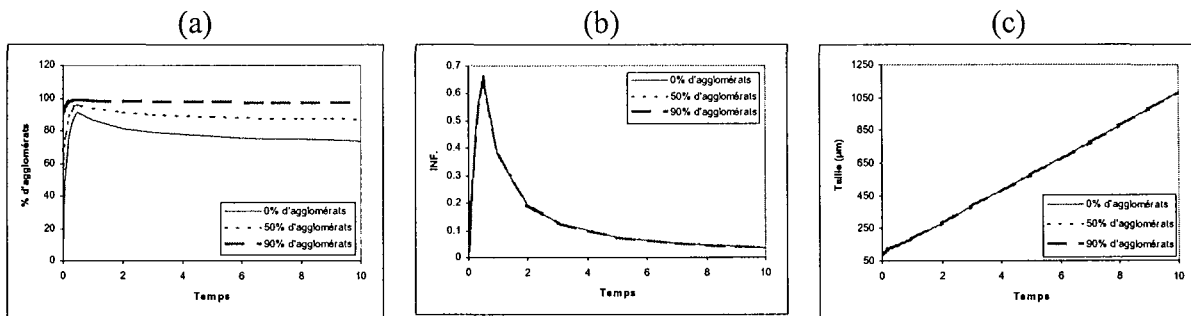


Figure II-11 : $L_c=87,5 \mu\text{m}$. Influence de la différence de vitesse de croissance monocristaux/agglomérats sur les évolutions en masse (a) du % d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille moyenne.

Cas 3 : $G_{\text{mon}} < G_{\text{agg}}$

Au niveau des pourcentages d'agglomérats en nombre et en masse (Figure II-12 et Figure II-13), ils augmentent lorsque X augmente. De même, les facteurs d'influence en nombre et en masse augmentent lorsque X augmente.

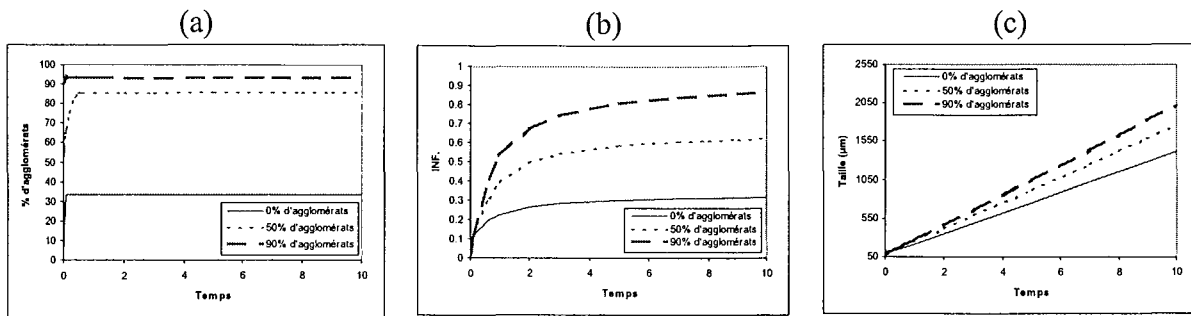


Figure II-12 : $L_e=87,5 \mu\text{m}$. Influence de la différence de vitesse de croissance monocristaux/agglomérats sur les évolutions en nombre (a) du % d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille moyenne.

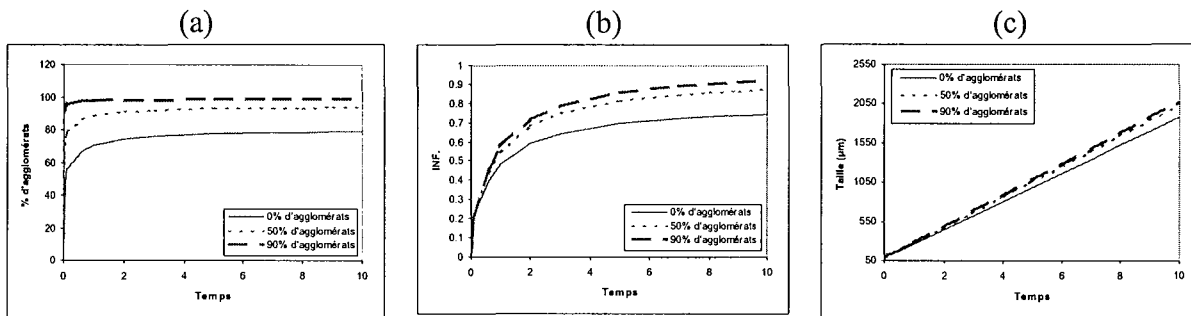


Figure II-13 : $L_e=87,5 \mu\text{m}$. Influence de la différence de vitesse de croissance monocristaux/agglomérats sur les évolutions en masse (a) du % d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille moyenne.

II.4. BILAN

Il ressort plusieurs idées de cette étude :

- Le type d'ensemencement (i.e. le pourcentage d'agglomérats au sein de la semence) qui n'est jamais étudié en cristallisation/précipitation semble pouvoir jouer un rôle à la fois au niveau de la taille et de la forme des cristaux obtenus en fin de cristallisation. Des expériences doivent donc être menées sur l'ensemencement (type et masse d'ensemencement).
- Un suivi de la cristallisation au cours du temps pourrait permettre de vérifier si les hypothèses de la simulation sont réalistes. Par exemple, une phase d'augmentation, suivie d'une phase de diminution du facteur d'influence nous renforcerait dans l'idée que notre modèle est cohérent.
- Il semble possible d'aboutir à des valeurs négatives du facteur d'influence. Ceci s'explique par une valeur de vitesse de croissance des agglomérats inférieure à celle des monocristaux durant la cristallisation.
- Ce modèle peut nous servir à interpréter nos résultats expérimentaux en terme d'agglomération et de croissance moléculaire. Nous l'utiliserons donc dans certaines de nos études ultérieures.

PARTIE D :
CRISTALLISATION DU SULFATE DE CUIVRE
PENTAHYDRATE

INTRODUCTION

-

REACTEUR FERME PAR REFROIDISSEMENT

-

**REACTEUR CONTINU A LIT FLUIDISE PAR
REFROIDISSEMENT**

-

REACTEUR FERME PAR EVAPORATION

-

COMPARAISON DES PROCEDES DE FABRICATION

TABLE DES MATIERES

I. INTRODUCTION	115
I.1. OBJECTIF	115
I.2. CLASSIFICATION AUTOMATIQUE	115
II. CRISTALLISEUR FERME PAR REFROIDISSEMENT	117
II.1. MATERIELS ET METHODES	117
II.2. LES EXPERIENCES REALISEES	119
II.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	119
II.3.1. Expérience 1: sans ensemencement	119
II.3.2. Expérience 2: avec ensemencement	120
II.3.3. Comparaison des deux expériences	212
III. CRISTALLISEUR CONTINU PAR REFROIDISSEMENT	123
III.1. DESCRIPTION DU CRISTALLISEUR ET MANIPULATION	123
III.2. LES EXPERIENCES REALISEES	124
III.3. REPETABILITE DES EXPERIENCES	125
III.4. CARACTERISATION GLOBALE TAILLE/FORME	125
III.5. RESULTATS	127
III.6. MODÉLISATION DU PROCÉDÉ	129
III.6.1. Choix de la modélisation du procédé	129
III.6.2. Choix du modèle d'agglomération	134
III.6.3. Choix du facteur de forme	134
III.6.4. Influence de l'outil de mesure sur l'ajustement	135
III.6.5. Choix de la stratégie d'ajustement	136
III.6.6. Bilan de l'étude	140
III.7. CONCLUSION	142
IV. CRISTALLISEUR FERME PAR EVAPORATION	143
IV.1. MATERIELS ET METHODES	143
IV.2. LES EXPERIENCES REALISEES	145
IV.3. ANALYSE GLOBALE TAILLE/FORME	145
IV.4. RESULTATS	146
IV.4.1. Evolution du nombre de cristaux	146
IV.4.2. Influences de la masse et du type d'ensemencement	148
IV.5. MODELISATION	152
IV.5.1. Modèle 1 : Croissance moléculaire pure	152
IV.5.2. Modèle 2 : modèle intermédiaire	154
V. COMPARAISON DES TROIS PROCEDES	156
V.1. POURCENTAGES D'AGGLOMÉRATS EN MASSE	156
V.2. ANALYSE GLOBALE TAILLE/FORME	156
V.3. CONCLUSION	158

I. INTRODUCTION

I.1. OBJECTIF

Les résultats de cette partie proviennent de collaborations avec Jeanjean (1996), Reyter (1997), et Mercier (1998) dans le cadre de leur DEA.

L'objectif principal de l'étude consiste à comparer la granulométrie et la morphologie des cristaux obtenus par trois types de cristalliseurs produisant du sulfate de cuivre pentahydrate. Tout d'abord, les trois cristalliseurs seront étudiés séparément afin de mieux comprendre leur fonctionnement. Ensuite, une synthèse des résultats puis une comparaison des différents procédés seront effectuées.

Le phénomène qui provoque les changements morphologiques les plus significatifs est le phénomène d'agglomération. Ce phénomène étant presque toujours présent dans les procédés de cristallisation, la maîtrise de la forme des cristaux passe par une meilleure compréhension de ce phénomène et de ses répercussions sur chacun des trois procédés.

I.2. CLASSIFICATION AUTOMATIQUE

L'influence de l'agglomération sur la granulométrie et la morphologie des cristaux sera étudié sur chacun des trois procédés. Afin de quantifier ce phénomène, nous devons développer et valider une classification automatique des cristaux. Nous avons donc fait l'acquisition de deux populations de référence (une de monocristaux et une d'agglomérats, Figure I-1). L'analyse Factorielle Discriminante, basée sur les six paramètres morphologiques classiques (C , F_{\max}/F_{\min} , F_{\max}/D_{eq} , Ω_1 , Ω_2 , I.C.), permet alors de classer une population inconnue.

Le Tableau I-1 montre clairement que les agglomérats se distinguent des monocristaux par un allongement moins important (F_{\max}/F_{\min} et F_{\max}/D_{eq} sont petits) et des concavités plus importantes (Ω_2 , I.C. et C sont grands).

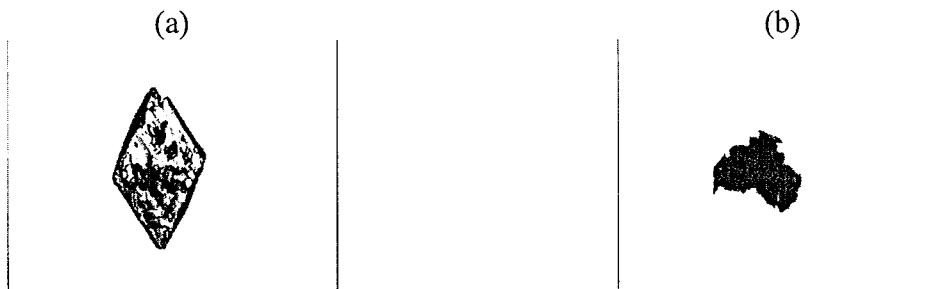


Figure I-1: (a) Monocristal et (b) Agglomérat.

	C	F_{\max}/F_{\min}	F_{\max}/D_{eq}	Ω_1	Ω_2	I.C.
Monocristal	1.49	1.89	1.51	0.69	0.036	0.022
Agglomérat	2.04	1.23	1.22	0.69	0.153	0.178

Tableau I-1 : Valeurs des paramètres morphologiques de cristaux de la Figure I-1.

Afin de vérifier la robustesse de la classification automatique par Analyse Factorielle Discriminante, celle-ci a été testée sur une population inconnue d'une centaine de cristaux :

9% des cristaux ont été mal classés. Les principales erreurs sont dues à des cristaux peu agglomérés dont la forme bidimensionnelle n'est pas affectée par l'agglomération (Figure I-2).

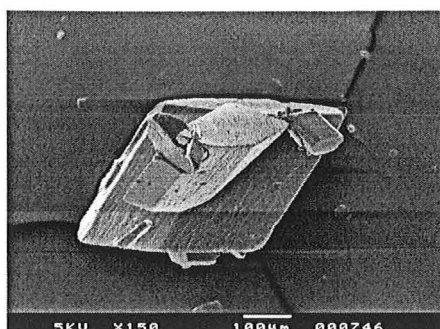


Figure I-2 : Exemple de cristal mal classé

La classification nous apporte déjà de nombreuses informations (pourcentage d'agglomérats, facteur d'influence, ...). Cependant, il peut être intéressant d'étudier de façon plus approfondie les caractéristiques des agglomérats. En effet, chaque agglomérat peut être caractérisé par un degré d'agglomération (c'est à dire le nombre de monocristaux formant cet agglomérat). Or, le paramètre de simplicité ξ , qui représente la complexité pseudo-tridimensionnelle d'une particule, peut quantifier directement le degré d'agglomération d'un cristal. La seule condition à remplir, c'est d'avoir des monocristaux ayant une surface lisse. Dans le cas du sulfate de cuivre, les monocristaux sont sans relief, le paramètre ξ quantifie donc directement le degré d'agglomération comme le montrent les figures suivantes (Figure I-3, Figure I-4).

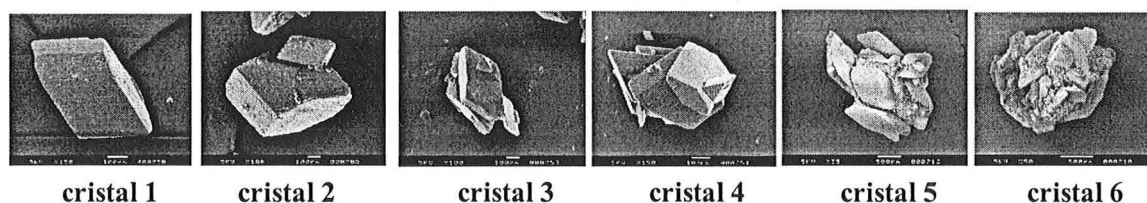


Figure I-3 : Images de cristaux plus ou moins agglomérés.

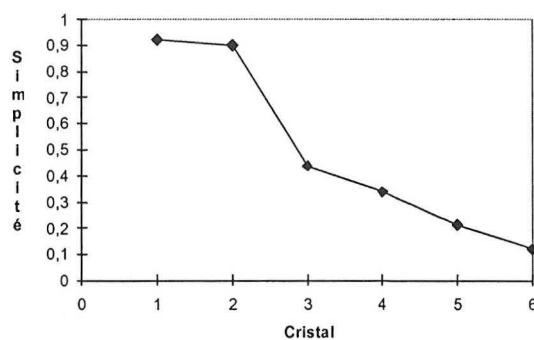


Figure I-4 : Evolution de la simplicité pour les cristaux de la Figure I-3.

II. CRISTALLISEUR FERME PAR REFROIDISSEMENT

II.1. MATERIELS ET METHODES

L'installation (Figure II-1) comporte un réacteur fermé de 10 litres, agité par une hélice (du type TTP d'un diamètre de 112 mm). La température et la conductivité (qui est directement reliée à la concentration) sont enregistrées en ligne. Le réacteur est refroidi ou réchauffé de deux façons, par une double enveloppe et par un serpentin. Le serpentin sert aussi de tube de guidage et permet de conserver un courant de recirculation uniforme et constant.

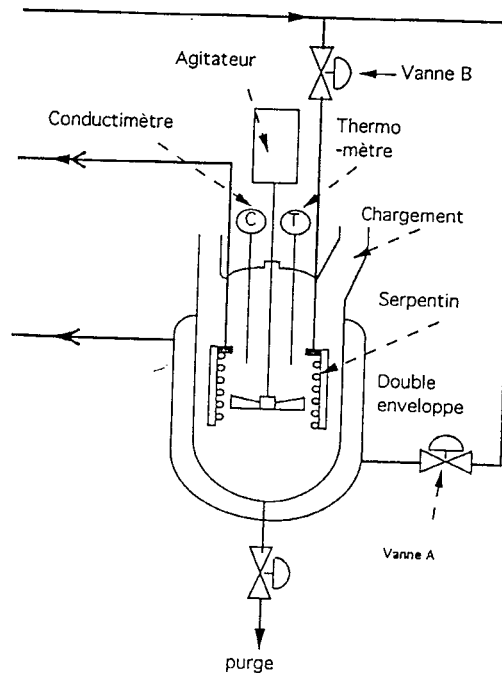


Figure II-1 : Cristalliseur détaillé.

Les autres éléments de l'installation servent à refroidir ou à réchauffer l'eau de circulation (Figure II-2). Il y a tout d'abord un circuit indépendant d'eau froide qui boucle sur le groupe frigorifique. Cette eau refroidit à travers un échangeur l'eau du deuxième circuit qui sort du serpentin et de la double enveloppe. L'eau du deuxième circuit est alors à nouveau réchauffée à l'aide d'une résistance chauffante et retourne vers le réacteur. La puissance du groupe frigorifique ne peut pas être modifiée. Seule la valeur de la puissance de chauffe est variable et c'est elle qui permet de régler la température dans le réacteur.

La température est asservie suivant une rampe dont les caractéristiques sont réglables sur un automate. La température doit diminuer linéairement en fonction du temps. A tout instant t , la différence ΔT entre la température de consigne et la température réelle doit rester proche de 0. La puissance de chauffe P est régulée à partir du signal d'erreur ΔT . La régulation est effectuée par action proportionnelle et intégrale (P.I.) :

$$(II-1) \quad P = k_p \Delta T + \frac{1}{T_{INTG}} \int \Delta T dt \quad \text{avec } k_p=1000 \text{ et } T_{INTG}=1000$$

Pour chaque expérience, le réacteur est rempli de 9 litres de solution saturée en sulfate de cuivre à 20 °C. Une quantité connue de cristaux est rajoutée dans le réacteur pour obtenir une solution qui serait saturée à T °C (T=57°C ou 60°C dans nos expériences). L'agitateur est alors mis en route à 500 tours/minutes. La solution ainsi préparée est chauffée jusqu'à 60°C. A 60 °C, le groupe de refroidissement est mis en route et la régulation commence de façon à asservir la température à une rampe. Un ensemencement peut avoir lieu lors de la descente en température (à 46 °C). Si c'est le cas, la température de l'ensemencement, la masse des cristaux et leur taille peuvent varier. La cristallisation est stoppée lorsque la température atteint 20°C. Le contenu du réacteur est vidangé, et le solide est récupéré sur un filtre de type Büchner. Les cristaux sont ensuite étalés sur papier filtre et sèchent à l'air pendant deux jours. Les cristaux secs sont alors tamisés en trois fois sur les tamis de diamètres suivants :

1^{ère} série : 1600, 1400, 1250, 1190, 900, 800, 710 (µm).

2^{ème} série : 600, 500, 450, 400, 355, 300 (µm).

3^{ème} série : 250, 200, 180, 125, 100, 75 (µm).

On trace ensuite la répartition granulométrique et la courbe donnant les fréquences cumulées (taille L des cristaux en abscisse et pourcentage en masse des cristaux de taille inférieure à L en ordonnée).

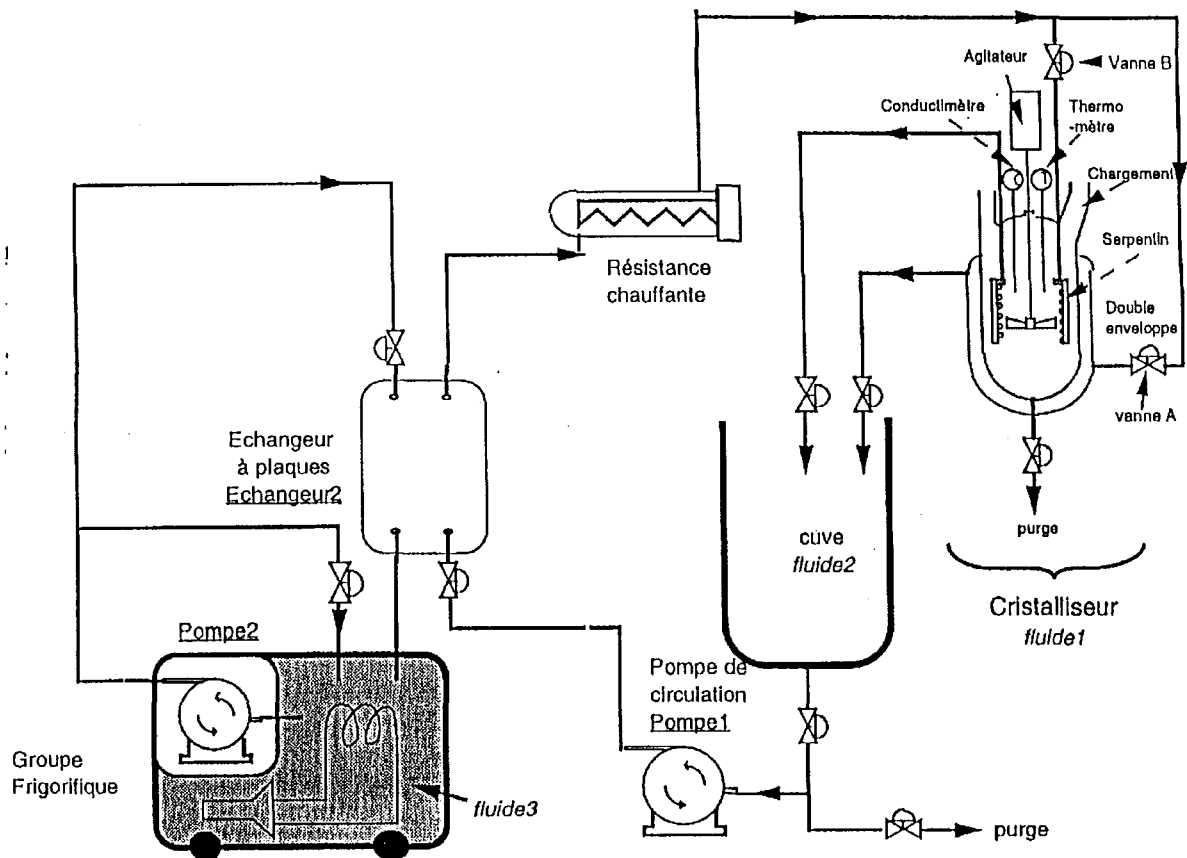


Figure II-2 : Schéma de l'installation.

La procédure pour l'étude morphologique est la suivante : des échantillons, prélevés dans chaque tamis sont ensuite analysés soit par microscopie optique soit par microscopie électronique. Dans chaque cas, environ 80 cristaux par tamis sont analysés. Une classification automatique en deux groupes morphologiques (monocristaux/agglomérats) est effectuée.

II.2. LES EXPERIENCES REALISEES

Afin d'étudier l'influence de l'ensemencement sur la taille et la forme des cristaux obtenus, deux types d'expérience ont été effectuées sur ce type de cristalliseur.

En ce qui concerne les expériences 1 et 1', le réacteur est rempli de 9 litres de solution saturée en sulfate de cuivre à 48°C. La vitesse d'agitation est de 500 tours par minute. La cristallisation dure 215 minutes et le réacteur n'est pas ensemencé. La température décroît linéairement de $T_{\text{initiale}}=57^{\circ}\text{C}$ à $T_{\text{finale}}=20^{\circ}\text{C}$. Dans ces conditions, la masse cristallisée doit être de 1722 g.

En ce qui concerne l'expérience 2, le réacteur est rempli de 9 litres de solution saturée en sulfate de cuivre à 50°C. La vitesse d'agitation est de 500 tours par minutes. La cristallisation dure 192 minutes et le réacteur est ensemencé en début de réaction. L'ensemencement est réalisé à partir de 5 g de cristaux de 63 à 75 μm . La température décroît linéairement de $T_{\text{initiale}}=60^{\circ}\text{C}$ à $T_{\text{finale}}=20^{\circ}\text{C}$. Dans ces conditions, la masse cristallisée doit être de 1904 g.

Un test de répétabilité a été effectué sur l'expérience 1. Du point de vue de la répartition granulométrique, les deux expériences sont identiques. Du point de vue de la forme, le test de Mann et Whitney donne des valeurs α (erreur de première espèce du test d'hypothèse) toutes supérieures à 1% : la répétabilité est donc satisfaisante du point de vue de la forme.

II.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.3.1. Expérience 1: sans ensemencement

Les résultats morphologiques (pourcentage d'agglomérats) et granulométriques de cette expérience réalisée sans ensemencement sont donnés dans la Figure II-3a.

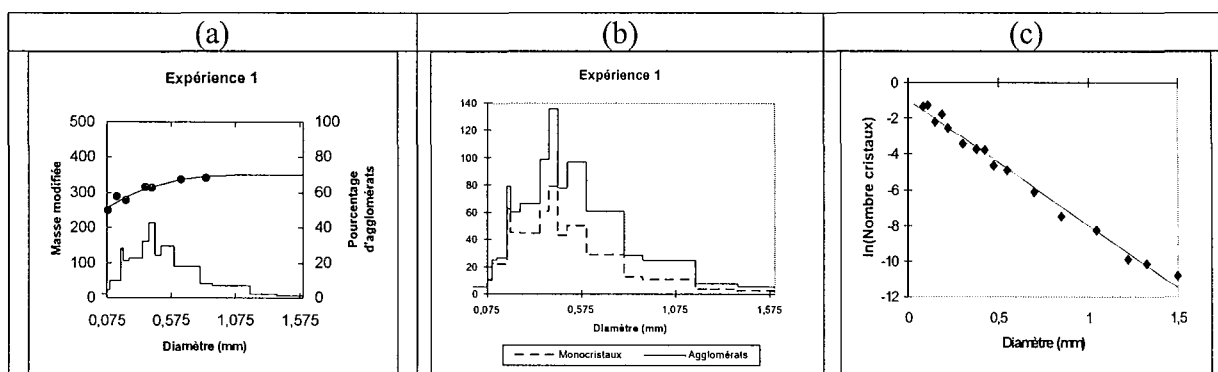


Figure II-3 : Distributions massiques et pourcentage d'agglomérats (a,b), Equation de Matuchova (c)

La distribution granulométrique est étalée. Le pourcentage d'agglomérats croît de 50% à 70% en fonction du diamètre avec une stabilisation à 70% lorsque l'on atteint les tamis de grande ouverture: l'agglomération n'est donc pas négligeable.

Le pourcentage d'agglomérats sur l'ensemble de la population cristalline (X_{agg}) est de 64% (en masse). Le diamètre moyen en masse total $L_{4,3}$ vaut 568,3 μm . Le diamètre moyen en masse des monocristaux est de 534,4 μm et celui des agglomérats est de 587,3 μm (Figure II-3b). Le facteur d'influence est de 0,06.

Selon Matuchova (1979), la distribution granulométrique en nombre dans un réacteur fermé sans agglomération peut être donnée par l'équation $\Psi = \Psi_0 e^{-(L-L_e)/Gt_c}$ (comme pour un réacteur continu) (Figure II-3c). Le diamètre en masse $L_{4,3}$ peut en être déduit: $L_{4,3} = 4Gt_c = 569 \mu\text{m}$, avec G la vitesse de croissance, t_c la durée de cristallisation, L_e la taille de l'ensemencement. Ce diamètre est très proche de celui trouvé expérimentalement.

A priori, les trois modèles développés dans la simulation du chapitre II de la partie C sont possibles pour interpréter les résultats de cette cristallisation sans ensemencement.

Hypothèse 1 : la croissance s'est faite par agglomération pure de 0 à 568 μm

Dans ce cas, le pourcentage d'agglomérats en masse obtenu en fin de cristallisation doit être très proche de 100% et le facteur d'influence en masse doit être très grand devant 1 (voir paragraphe C.II.1.1). Or, $X_{\text{agg}}=64\%$ et $\text{INF}=0,06$. On est très loin de ce type de modèle.

Hypothèse 2 : la croissance s'est faite par croissance moléculaire pure de 0 à 568 μm

Dans ce cas, le pourcentage d'agglomérats en masse et le facteur d'influence en masse doivent être nuls (voir paragraphe C.II.2.1). Or, $X_{\text{agg}}=64\%$, ce qui est loin d'être nul. Ce type de modèle n'est donc pas non plus adéquat.

Hypothèse 3 : la croissance s'est faite par agglomération, puis croissance moléculaire

Si la phase de croissance moléculaire est grande (ce qui est le cas ici puisque l'on atteint une taille d'environ 600 μm), on se retrouve dans le cas n°2 du paragraphe C.II.3.1 pour lequel les vitesses de croissance des monocristaux et des agglomérats sont égales. En fin de cristallisation, le facteur d'influence en masse doit devenir environ nul et le pourcentage d'agglomérats en masse doit se stabiliser vers une valeur qui dépend de l'importance de la phase d'agglomération initiale. Cette hypothèse se vérifie bien ici.

Ceci nous permet de mieux comprendre pourquoi le modèle de Matuchova, qui pourtant ne s'applique que lorsque l'agglomération est négligeable, s'applique bien dans le cas de cette expérience. En effet, la valeur nulle du facteur d'influence implique que l'agglomération a eu uniquement un effet sur la morphologie et sur la concentration totale en nombre (qui a diminué ici durant la phase d'agglomération) des cristaux, mais absolument pas sur la forme de la distribution granulométrique (qui reste une droite comme dans le cas idéal sans agglomération, voir Figure II-3c)

L'hypothèse 3 indique que la vitesse de croissance moléculaire des agglomérats est sensiblement égale à celle des monocristaux. Afin d'obtenir des informations supplémentaires, nous avons analysé des cristaux provenant uniquement de deux tamis au microscope électronique, l'un dans les petites tailles et l'autre dans les grandes tailles. Pour le tamis 400-450 μm (60% d'agglomérats), nous trouvons une simplicité moyenne de 0,41 pour les agglomérats et pour le tamis 800-900 μm (70% d'agglomérats), la simplicité moyenne est de 0,40. Les agglomérats semblent donc être à peu près semblables dans tous les tamis et ressemblent en moyenne au cristal 3 de la Figure I-3, lequel n'est pas très complexe. Ceci peut expliquer le fait que ces agglomérats (de type cristal 3) ont une vitesse de croissance à peine plus élevée que celle des monocristaux.

II.3.2. Expérience 2: avec ensemencement

La distribution granulométrique est plus resserrée dans cette expérience avec ensemencement (Figure II-4a). Du point de vue de la forme, la courbe de pourcentage d'agglomérats est totalement différente de la courbe de l'expérience 1. Si l'on excepte les petits

tamis, le pourcentage d'agglomérats croît fortement en fonction du diamètre et passe de 30% à 100% d'agglomérats. En séparant les répartitions granulométriques des monocristaux et des agglomérats, on remarque que les agglomérats ont une réelle influence sur la taille finale des cristaux (Figure II-4b). Les paramètres extraits sont les suivants :

$$X_{agg} = 63\%; L_{4,3} = 719,9 \mu\text{m}; L_{4,3mon} = 615,4 \mu\text{m}; L_{4,3agg} = 781,2 \mu\text{m}; INF = 0,17$$

Pour cette expérience, l'équation de Matuchova (1979) n'est pas adéquate (Figure II-4c) ce qui s'explique sans doute par la plus grande influence de l'agglomération.

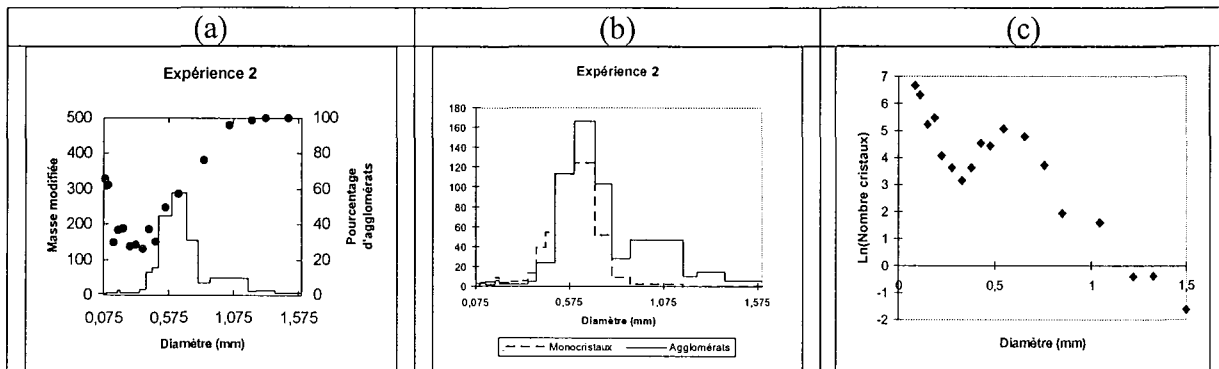


Figure II-4 : Distributions massiques et pourcentage d'agglomérats (a,b), Equation de Matuchova (c)

Sans détailler tout le raisonnement, cette cristallisation avec ensemencement peut être expliqué à la fois par le modèle de la croissance moléculaire pure (paragraphe C.II.2.2) et le modèle intermédiaire (cas n°3 du paragraphe C.II.3.2). Le manque d'information sur le type d'ensemencement (i.e. pourcentage d'agglomérats au sein de la semence) ne permet pas de trancher entre les deux modèles. De toute façon, ces deux modèles aboutissent à une conclusion commune qui interprète le facteur d'influence légèrement positif par une vitesse de croissance moléculaire des agglomérats plus grande que celle des monocristaux.

Deux tamis (un de petite taille et un de grande taille) ont également été analysés au microscope électronique. Pour le tamis 400-450 μm (40% d'agglomérats), la simplicité moyenne est de 0,47 (semblable à celle du cristal 3 de la Figure I-3) pour les agglomérats et pour le tamis 1400-1600 μm (100% d'agglomérats), elle est de 0,19 (semblable à celle du cristal 5 de la Figure I-3). Il existe des agglomérats beaucoup plus complexes que dans l'expérience 1 ce qui peut être à l'origine de la plus grande différence de vitesse de croissance moléculaire de ces agglomérats par rapport aux monocristaux et la non adéquation de l'équation de Matuchova.

II.3.3. Comparaison des deux expériences

Au niveau de la morphologie, les deux expériences aboutissent à la même valeur de pourcentage d'agglomérats en masse de 64%.

Au niveau de la granulométrie, on peut noter que les cristaux sont plus gros dans l'expérience 2 que dans l'expérience 1 (719,9 μm contre 568,3). Il y a trois raisons à cela :

- Lorsque l'on ensemence (expérience 2), la nucléation est fortement réduite. La croissance se fait donc principalement sur les grains d'ensemencement, d'où la taille moyenne est plus grande.

- Dans l'expérience 2, on part d'une solution saturée à 50°C alors que dans l'expérience 1, on part d'une solution saturée à 48°C. La masse de sulfate de cuivre pentahydrate à cristalliser dans l'expérience 2 est donc légèrement plus importante que dans l'expérience 1 (1904 g contre 1722 g).
- L'ensemencement renforce l'influence de l'agglomération dans l'expérience 2 (INF=0,17 contre 0,06), ce qui contribue aussi à augmenter la taille finale des cristaux obtenus.

III. CRISTALLISEUR CONTINU PAR REFROIDISSEMENT

III.1. DESCRIPTION DU CRISTALLISEUR ET MANIPULATION

L'installation (Figure III-1) de cristallisation comprend principalement :

- un réacteur cylindrique et à base tronconique traversé par un tube de recirculation (1) de type Kristal-Oslo.
- un circuit de recirculation fonctionnant à l'aide d'une pompe Vortex (6,7,8)
- une réserve cylindrique à double enveloppe (2)
- un circuit d'alimentation fonctionnant à l'aide d'une pompe péristaltique (4,5)

Le réacteur est maintenu en température vers 10°C grâce à un refroidissement de la recirculation du fluide. La réserve est maintenue à une température de 55°C grâce à de l'eau chaude passant dans la double enveloppe. Les débits de recirculation Q et d'alimentation Q_A sont fixés sur les deux pompes en début de manipulation et restent constants jusqu'à la fin des opérations. Ce sont les deux paramètres que nous ferons varier au cours des différentes manipulations.

La première opération consiste à verser 15 kg de solution saturée à température ambiante de sulfate de cuivre dans la réserve. Le circuit d'eau chaude est ensuite mis en marche. On remplit ensuite le système cristalliseur/circuit de recirculation avec de la solution saturée de sulfate de cuivre. On met en marche la pompe de recirculation et on complète le niveau de solution saturée jusqu'à un repère correspondant à un volume de 15 litres. Une fois que la température a atteint 55°C dans la réserve, on y dissout 3 kg de sulfate de cuivre solide. On obtient alors une solution saturée à 55°C. On met en marche le circuit de refroidissement du cristalliseur pour que la température descende jusqu'à 10°C dans le cristalliseur. Lorsque les 10°C sont atteints, onensemence le cristalliseur avec une masse donnée de sulfate de cuivre de granulométrie comprise entre 100 et 125 μm . La pompe péristaltique est alors mise en route pour alimenter le cristalliseur avec la solution saturée à 55°C de la réserve.

Du fait de la température élevée du courant d'alimentation, la température dans le cristalliseur augmente légèrement pour se stabiliser vers 11-12°C selon la valeur du débit d'alimentation. L'alimentation élève le niveau de liquide dans le cristalliseur jusqu'à un flotteur qui déclenche l'ouverture automatique d'une vanne de soutirage. A cause de l'existence d'un régime transitoire, les premiers cristaux soutirés ne sont pas pris en compte pour l'étude granulométrique et morphologique. Seuls les six ou huit derniers soutirages sont exploités. Le temps compris entre deux soutirages est mesuré afin de pouvoir calculer la masse m_v de cristaux par litre de suspension soutirée. Ainsi, à partir du temps total t_s correspondant aux soutirages étudiés de masse totale de cristaux m_s , et en considérant que le débit traversant le cristalliseur est constant et égal à Q_A , on a :

$$(III-1) \quad m_v = \frac{m_s}{Q_A \cdot t_s}$$

La suspension plus ou moins chargée qui est soutirée du cristalliseur est filtrée, lavée à l'acétone (le sulfate de cuivre n'étant pas soluble dans ce solvant) afin d'entraîner les restes de solution mère, et essorée sur un Büchner. Les cristaux sont alors séchés sur du papier filtre avant d'être tamisés. La filtration et le séchage ne doivent pas casser les cristaux ou générer

des agglomérats autres que ceux formés dans le cristalliseur (mottage). D'autres études effectuées sur le sulfate de cuivre (Zumstein & Rousseau, 1989a et b; Price, 1993) suivent un mode opératoire similaire et réussissent à réduire fortement les problèmes de mottage.

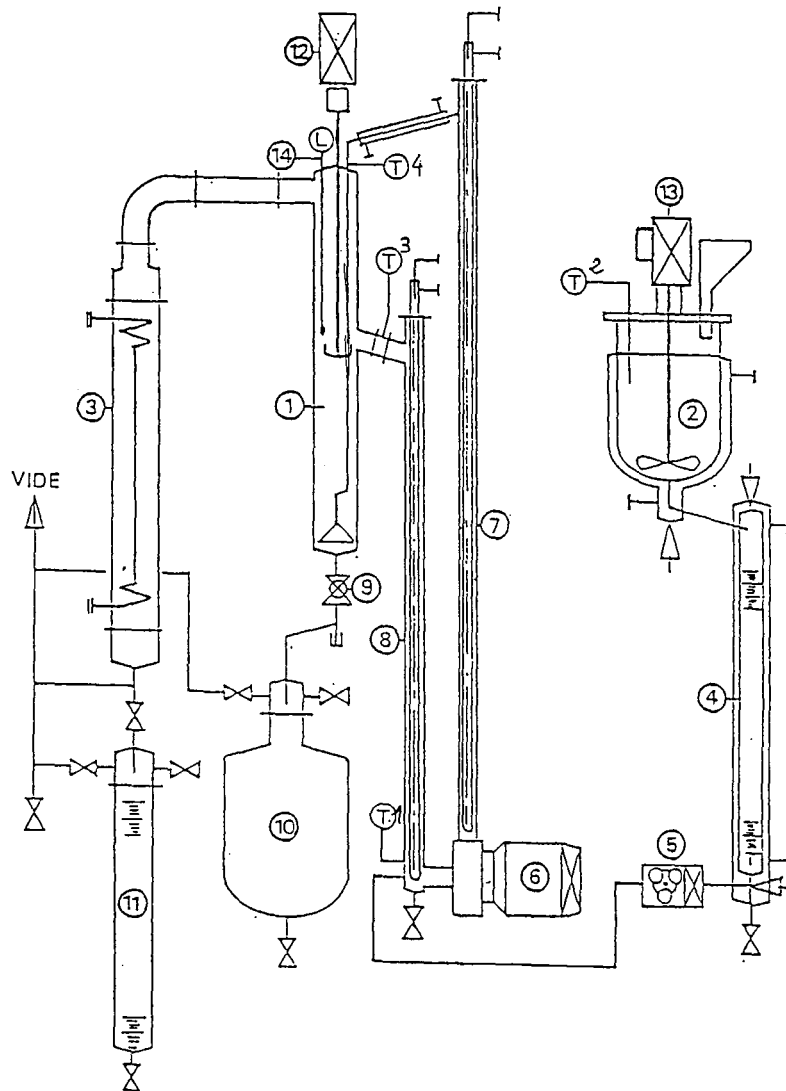


Figure III-1 : Schéma de l'installation.

III.2. LES EXPERIENCES REALISEES

Les deux paramètres opératoires que nous faisons varier sur cette installation sont le débit de recirculation Q et le débit d'alimentation Q_a . Pour étudier l'influence de ces paramètres sur la taille et la forme des cristaux, nous avons suivi un programme d'expériences sur deux débits d'alimentation et quatre débits de recirculation. Certaines expériences ont été effectuées plusieurs fois (Tableau III-1).

Expérience	Débit de recirculation Q (l/h)	Débit d'alimentation Q _a (l/h)
1	590	10,18
2	985	10,32
3	750	10,30
4	1200	10,47
5	1200	5,70
6	750	5,66
6bis	750	5,7
7	590	5,70
8	985	5,70

Tableau III-1 : Conditions opératoires des différentes expériences.

III.3. REPETABILITE DES EXPERIENCES

Les manipulations 6 et 6bis ont été conduites dans les mêmes conditions opératoires. Le tracé des fréquences cumulées de distribution massique sur un même graphe montre bien que la répétabilité est convenable, les deux courbes sont presque identiques. Ceci prouve la stabilité du cristalliseur et la pertinence des résultats obtenus.

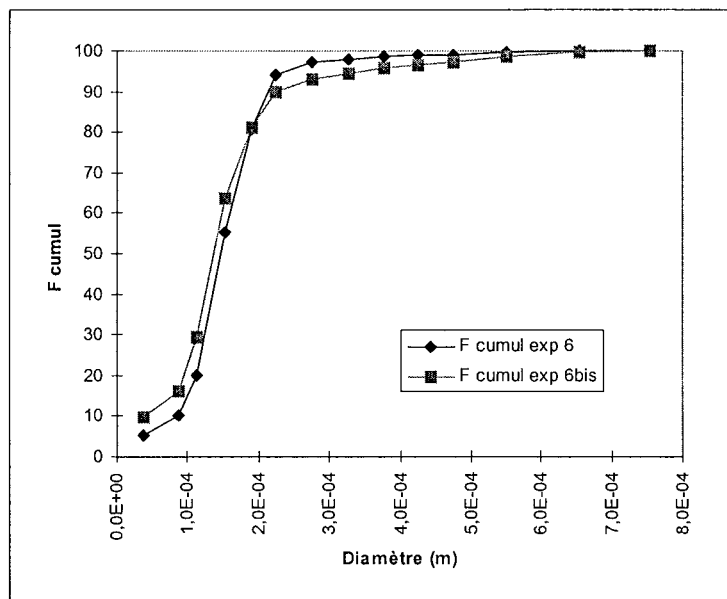


Figure III-2 : Répétabilité sur les expériences 6 et 6bis.

III.4. CARACTERISATION GLOBALE TAILLE/FORME

En ce qui concerne la granulométrie, le tamisage permet d'accéder à la distribution massique de chaque échantillon. A partir de cette distribution, nous pouvons ensuite calculer le diamètre moyen en masse et l'écart-type (Tableau III-2). Nous pouvons remarquer que les différentes conditions opératoires donnent une gamme de diamètres compris entre 148 μm et 224 μm .

En ce qui concerne l'étude morphologique, pour chaque tamis, 80 cristaux sont traités par analyse quantitative d'images. Ceci permet d'accéder aux valeurs moyennes en masse des six paramètres morphologiques classiques (C , $F_{\text{max}}/F_{\text{min}}$, $F_{\text{max}}/D_{\text{eq}}$, Ω_1 , Ω_2 , I.C.) utilisés pour

l'étude. L'analyse globale donne alors une vision à la fois granulométrique (Figure III-3) et morphologique (par ACP, voir Figure III-4) du produit final obtenu.

Expérience	Diamètre (μm)	Ecart-type (μm)
1	224	87
2	190	71
3	212	86
4	181	79
5	148	66
6	169	73
7	174	101
8	154	69

Tableau III-2 : Diamètres et écarts-types.

Les expériences 4 et 7 donnent des cristaux de même taille (environ 180 μm). Cependant, l'information morphologique révèle que les cristaux produits par l'expérience 7 sont plus complexes du point de vue de la forme (agglomération plus importante) que ceux de l'expérience 4. Les expériences 2 et 8 donnent des cristaux de même forme mais de tailles différentes (190 et 154 μm).

Lorsque le débit de recirculation augmente, la taille des cristaux diminue et la morphologie devient moins irrégulière (C , Ω_2 , I.C.) et plus allongée ($F_{\text{max}}/F_{\text{min}}$, $F_{\text{max}}/D_{\text{eq}}$, Ω_1). Lorsque le débit d'alimentation augmente, la taille des cristaux augmente. Au niveau de la morphologie, les résultats sont plus délicats à interpréter. En effet, pour certains débits de recirculation ($Q_r=590$ l/h i.e. expériences 1 et 7, $Q_r=985$ l/h i.e. expériences 2 et 8), le débit d'alimentation est sans effet sur la morphologie (points contigus sur le graphique). Par contre, pour d'autres débits de recirculation ($Q_r=750$ l/h et $Q_r=1200$ l/h), le débit d'alimentation a une légère influence la morphologie des cristaux obtenus.

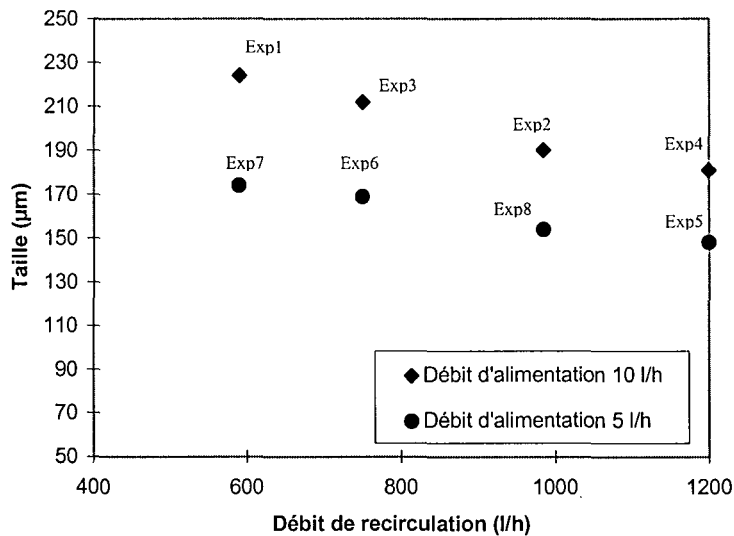


Figure III-3 : Taille moyenne en masse pour les expériences du Tableau III-2.

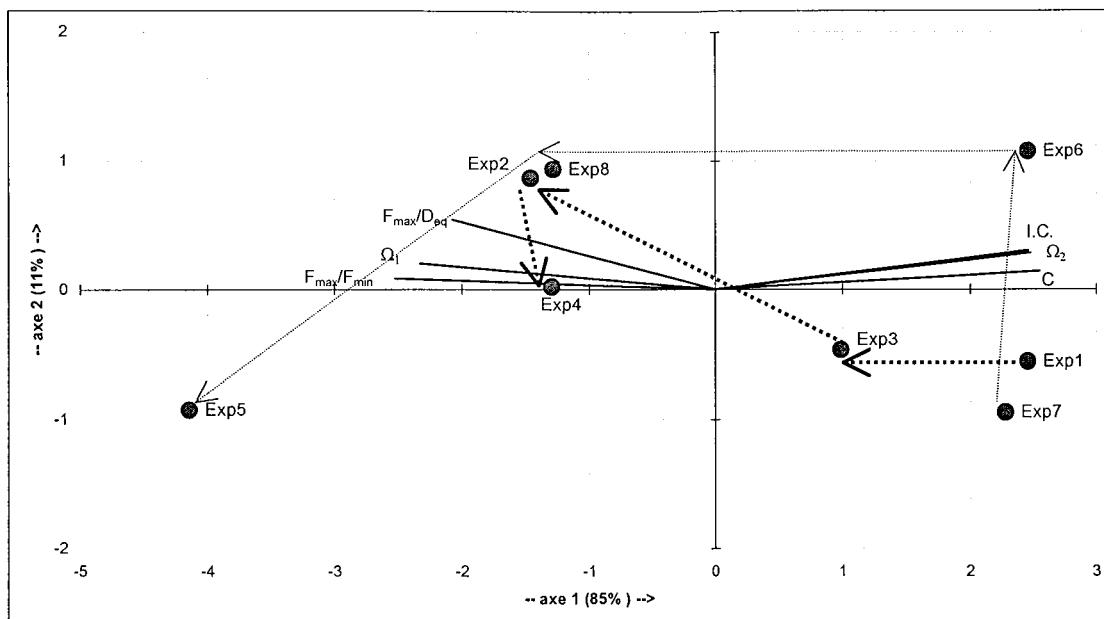


Figure III-4 : Morphologie moyenne en masse par ACP, (a) expériences du Tableau III-1, \longrightarrow $Q_a=5,7$ l/h, $\cdots\longrightarrow$ $Q_a=10$ l/h, (b) position des paramètres morphologiques.

III.5. RESULTATS

Les résultats globaux pour chaque expérience sont rassemblés dans le Tableau III-3. Pour chaque expérience, la fraction massique d'agglomérats atteint des valeurs très élevées et est toujours supérieure à 0,7 (Figure III-5). De ce fait, nous pouvons dire que l'agglomération est un phénomène important dans ce type de cristalliseur.

Expérience	\bar{L} (μm)	L_{mon} (μm)	L_{agg} (μm)	X_{agg}	INF
1	224	150	227	0,96	0,49
2	190	144	195	0,90	0,31
3	212	138	217	0,94	0,54
4	181	187	180	0,83	-0,03
5	148	160	148	0,75	-0,06
6	169	127	174	0,95	0,35
7	174	118	181	0,95	0,50
8	154	135	160	0,89	0,17

Tableau III-3 : Récapitulatif des résultats pour chaque expérience.

Pour un même débit d'alimentation (10 l/h ou 5 l/h), la fraction massique décroît lentement lorsque le débit de recirculation augmente (Figure III-5). Cette tendance est un peu plus marquée pour le plus petit débit d'alimentation (5 l/h). Ainsi, plus le débit de recirculation augmente, plus l'on forme des monocristaux.

Le facteur d'influence de l'agglomération décroît très nettement lorsque le débit de recirculation augmente. De plus, les valeurs obtenues sont plus faibles pour le débit d'alimentation à 5 l/h (Figure III-6).

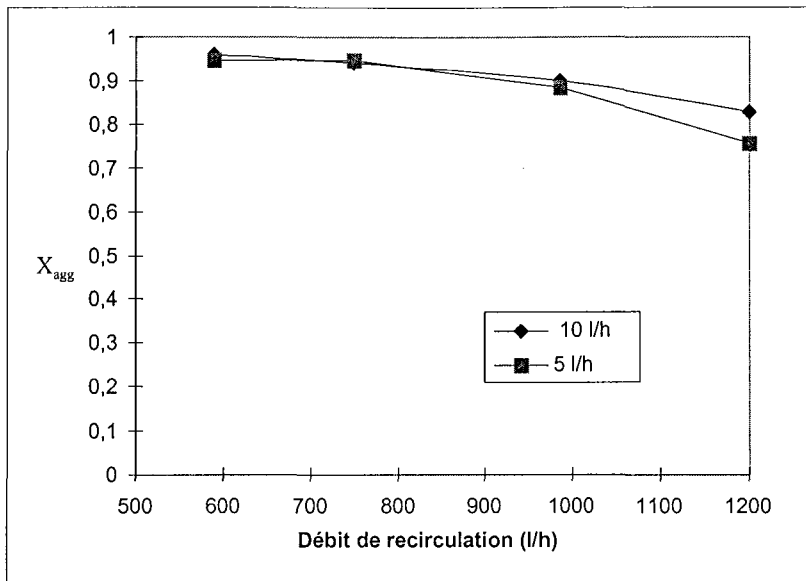


Figure III-5 : Pourcentage d'agglomérats en fonction des conditions opératoires.

En ce qui concerne les valeurs obtenues (pour les deux débits d'alimentation) au débit de recirculation à 1200 l/h, il est intéressant de remarquer que l'influence de l'agglomération devient légèrement négative alors que la valeur de la fraction massique d'agglomérats est encore élevée (0,83 et 0,75). Dans ce cas, l'agglomération n'a plus d'influence sur la taille des cristaux (Cas n°1 du paragraphe C.II.3.1). Par contre, elle a encore une influence sur leur forme. D'autre part, pour les plus faibles débits de recirculation, l'influence de l'agglomération est très importante, si bien que la taille finale des cristaux est principalement déterminée par les agglomérats, et non plus par les monocristaux.

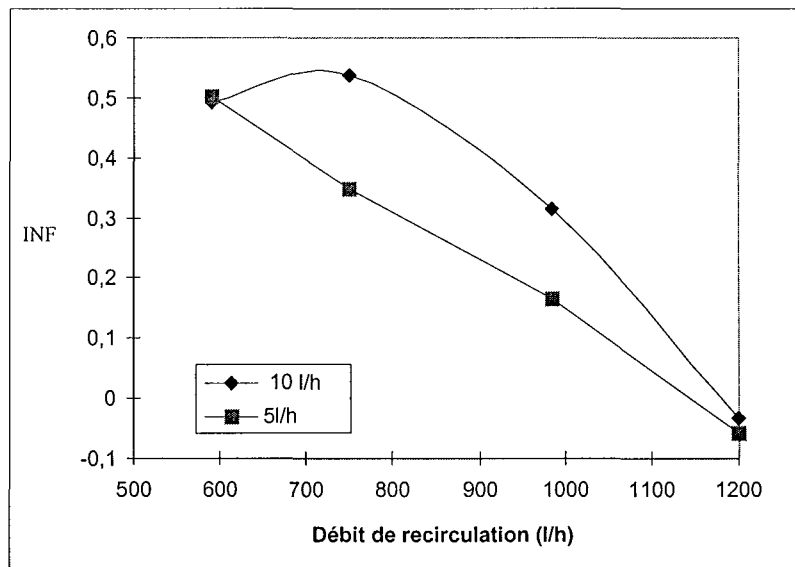


Figure III-6 : Facteur d'influence en fonction des conditions opératoires.

Quel que soit le débit d'alimentation, la taille des agglomérats diminue régulièrement lorsque le débit de recirculation augmente (Figure III-7). En ce qui concerne les monocristaux, la tendance générale indique que le diamètre augmente lorsque le débit de recirculation augmente, bien que pour le débit d'alimentation de 10 l/h, une légère décroissance est enregistrée pour les faibles débits de recirculation.

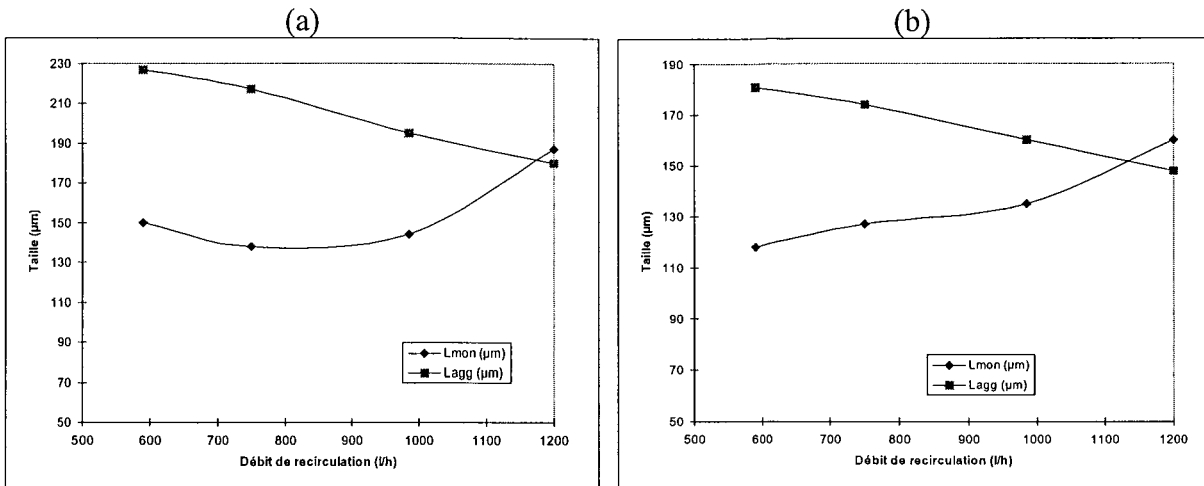


Figure III-7 : Taille des monocristaux et des agglomérats, (a) Débit d'alimentation = 10 l/h, (b) Débit d'alimentation = 5 l/h.

III.6. Modélisation du procédé

III.6.1. Choix de la modélisation du procédé

III.6.1.1. Modèle 1 : théorie du lit fluidisé

La taille moyenne des cristaux peut être estimée par des calculs hydrodynamiques. En effet, une particule en croissance est fluidisée tant que sa vitesse de chute (qui évolue en fonction de sa taille) est inférieure à la vitesse ascensionnelle du liquide. Lorsque la vitesse de chute est supérieure à la vitesse ascensionnelle, la particule n'est plus fluidisée, elle redescend et sédimente dans le fond du cristalliseur. On peut alors formuler l'hypothèse que la particule atteint sa taille finale lorsque la vitesse de chute est égale à la vitesse ascensionnelle du liquide, car, au fond du réacteur, elle est soulevée par la vanne. Avant toute chose, il faut préciser que la fluidisation du cristalliseur est obtenue grâce à une recirculation importante en pied du cristalliseur. Le débit de recirculation Q est alors un paramètre qui a une influence notable sur la taille des cristaux d'après les équations suivantes.

Soient

- u_a la vitesse ascensionnelle de la suspension
- Ω la section de passage de la suspension
- D_i le diamètre intérieur du cristalliseur (150 mm)
- d_e le diamètre extérieur du tube de recirculation dans le cristalliseur (21 mm)

on a

$$(III-2) \quad Q_r = \Omega u_a$$

$$(III-3) \quad \Omega = \frac{\pi}{4} (D_i^2 - d_e^2)$$

d'où

$$(III-4) \quad u_a = \frac{Q_r}{\frac{\pi}{4} (D_i^2 - d_e^2)}$$

En appliquant l'hypothèse $u_i = u_a$, pour une particule de taille L_c supposée sphérique, le Reynolds est :

$$(III-5) \quad Re = \frac{\rho_L u_a L_c}{\mu}$$

où la viscosité μ peut être approchée par celle de l'eau (10^{-3} Pa.s).

Le rapport du coefficient de traînée sur le Reynolds est indépendant de L_c

$$(III-6) \quad \frac{C_x}{Re} = \frac{4}{3} \frac{\mu g (\rho_c - \rho_L)}{\rho_L^2 u_a^3}$$

où

- ρ_c est la masse volumique des cristaux (2280 kg/m^3)
- ρ_L est approchée par la masse volumique de l'eau (1000 kg/m^3)

Deux corrélations en régime de Van Allen ($4,4 \cdot 10^{-4} < C_x/Re < 27,6$) permettent de déterminer Re à partir de C_x/Re (Midoux, 1994) et ainsi d'accéder à la valeur du diamètre L_c :

1-Formule approchée

$$(III-7) \quad Re = \frac{6,19}{\left(\frac{C_x}{Re}\right)^{0,625}}$$

2-Formule précise

$$(III-8) \quad Re = \left(\frac{24}{C_x / Re}\right)^{\frac{1}{2}} (1 + 0,15 Re^{0,687})^{\frac{1}{2}}$$

Alors,

$$(III-9) \quad L_c = \frac{Re \cdot \mu}{\rho_L u_a}$$

Le tamisage permet de déterminer le diamètre moyen en masse des cristaux pour chaque expérience. Il est intéressant de comparer ce diamètre à celui prévu par les calculs hydrodynamiques sur un cristalliseur à lit fluidisé (Tableau III-4, Figure III-8). Immédiatement, on remarque que les valeurs des diamètres prévus par l'hydrodynamique sont très différentes de celles des diamètres moyens en masse (pour l'expérience 1, l'erreur relative par défaut est de 55%). Pour chaque débit d'alimentation, le diamètre moyen en masse diminue lorsque le débit de recirculation augmente. Au contraire, le diamètre prévu par l'hydrodynamique augmente régulièrement lorsque le débit de recirculation augmente. Il faut signaler que les diamètres prévus par l'hydrodynamique résultent de plusieurs hypothèses de calcul (le modèle suppose en effet que la particule est isolée) et qu'il faut compter une erreur de l'ordre de 20%. Cependant, cette erreur ne remet pas en cause l'évolution du diamètre en fonction du débit de recirculation. En effet, même avec une correction des valeurs ou l'utilisation d'un modèle plus élaboré, l'hydrodynamique prévoit que le diamètre des particules augmente avec le débit de recirculation. De plus, dans notre cas, le débit d'alimentation a une influence sur le diamètre des cristaux, alors que dans un cristalliseur à lit fluidisé le diamètre

ne dépend que de la recirculation. Le modèle hydrodynamique du lit fluidisé ne semble donc pas un modèle adapté à notre procédé.

Expérience	Diamètre moyen en masse expérimental (μm)	Diamètre prévu par l'hydrodynamique (μm)
1	224	101
2	190	158
3	212	125
4	181	188
5	148	188
6	169	125
7	174	101
8	154	158

Tableau III-4 : Diamètres moyens en masse et diamètres prévus par l'hydrodynamique

Il nous faut maintenant expliquer pourquoi le modèle du lit fluidisé ne représente pas le fonctionnement du réacteur. La Figure III-5 met en évidence l'importance du phénomène d'agglomération au sein du procédé. La Figure III-6 montre que c'est principalement l'influence de l'agglomération qui détermine la taille finale des cristaux, et non pas l'influence de la fluidisation contrairement à ce qui était prévu au départ de l'étude du cristalliseur à lit fluidisé. Néanmoins, la fluidisation n'est pas absente du procédé. En effet, la Figure III-7 témoigne de sa présence au sein du réacteur car l'évolution de la taille des monocristaux suit la théorie de la fluidisation.

La présence importante d'agglomération au sein du réacteur rend difficile la maîtrise de la taille finale des cristaux obtenus. En fait, le cristalliseur peut être séparé en deux zones : une zone cylindrique, qui constitue la partie supérieure du réacteur, et une zone conique, qui constitue la partie basse et où est injecté le débit de recirculation. Les concentrations en cristaux des deux zones ont été estimées pour deux débits de recirculation (Expérience 5 et Expérience 6). La concentration en cristaux de la zone conique est égale à la concentration de sortie (obtenue par pesée des soutirages et estimation du volume de sortie par rapport au débit d'alimentation et au temps écoulé entre deux soutirages). La concentration en cristaux dans la zone cylindrique est mesurée lors de la vidange du cristalliseur, lorsque toute la réserve a été consommée. Les cristaux se trouvant dans l'installation sont filtrés puis pesés secs, leur masse étant rapportée au volume du cristalliseur. Les résultats se trouvent dans le Tableau III-5.

Lorsque le débit de recirculation est faible (Figure III-9), les cristaux sédimentent rapidement (d'où des monocristaux de petite taille). La concentration dans la partie conique est alors très élevée, l'agitation est faible, ce qui entraîne une agglomération très importante (ce qui peut expliquer les valeurs importantes du pourcentage d'agglomérats et du facteur d'influence).

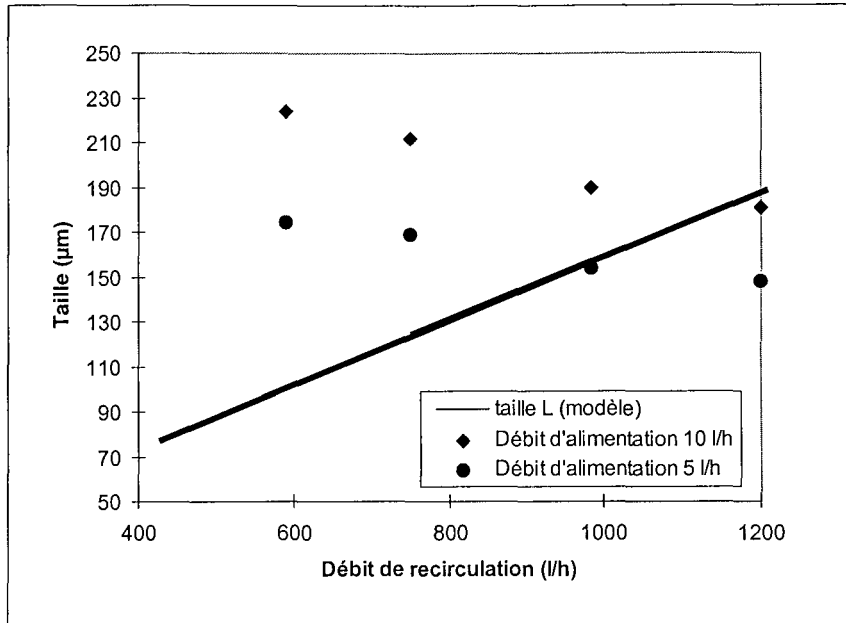


Figure III-8: Comparaison du modèle avec les résultats expérimentaux.

Débit de recirculation (l/h)	Concentration zone conique (kg/m ³)	Concentration zone cylindrique (kg/m ³)
750	300	20
1200	190	130

Tableau III-5 : Concentrations de cristaux à l'intérieur du cristalliseur.

Par contre, lorsque le débit de recirculation est élevé, les cristaux ont plus de difficultés à sédimenter (d'où des monocristaux de grande taille) : ils sont alors répartis de façon plus uniforme sur l'ensemble du cristalliseur. La concentration en cristaux dans la zone conique est alors plus faible, l'agitation est importante, ce qui n'est plus en faveur de l'agglomération (on se rapproche dans ce cas d'un réacteur parfaitement agité). Ceci peut expliquer les valeurs faibles prises par le facteur d'influence pour ces débits de recirculation.



Faibles débits de recirculation (<1000 l/h)

Débits de recirculation élevés (>1000 l/h)

Figure III-9 : Mouvements de solides dans le cristalliseur en fonction du débit de recirculation

III.6.1.2. Modèle 2

Le modèle du paragraphe précédent n'est pas adéquat car il va à l'encontre des résultats expérimentaux obtenus (Figure III-8). Un autre modèle, plus simple, est représenté sur la Figure III-10. Il sépare bien le réacteur en deux zones 1 et 2. La zone 2 est la zone de fluidisation, et la zone 1, qui se comporte comme un réacteur parfaitement agité, contient les cristaux sédimentés. Lorsque le débit de recirculation augmente, la zone parfaitement agitée augmente de volume pour atteindre, pour les grands débits (>1000 l/h), le volume total du réacteur (15 l). Ce modèle semble en accord avec nos observations expérimentales (concentration en cristaux uniforme pour $Q_r=1200$ l/h).

Une étude hydrodynamique du cristalliseur (Ramshaw et Parker, 1973) met en évidence l'existence de phénomènes hydrodynamiques complexes au sein du réacteur (effets de parois, ...). Pour cette raison, le diamètre de coupure L_c est difficile à déterminer (la théorie de fluidisation du paragraphe précédent n'est plus adéquate).

L'hypothèse simplificatrice du modèle 2 consiste à dire que, quelque soit le débit de recirculation, les cristaux de la zone 2 sédimentent très rapidement dans la zone 1 (i.e. $L_c(Q_r)$ est petit). La majorité de la croissance s'effectue donc dans la zone parfaitement agitée. On peut donc alors modéliser le fonctionnement du réacteur par un réacteur parfaitement agité de volume variable V_1 dépendant du débit de recirculation (Figure III-10). Dans ce modèle, l'information relative à la fluidisation se trouve dans $V_1=f(Q_r)$.

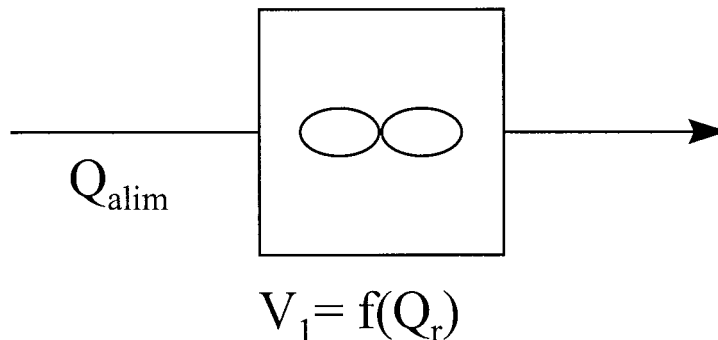


Figure III-10 : Modèle simplifié du cristalliseur continu à lit fluidisé.

Reprenons nos résultats expérimentaux. Tout d'abord, en ce qui concerne les monocristaux, leur diamètre augmente lorsque le débit de recirculation augmente (Figure III-7). Ceci peut s'expliquer par le fait que V_1 augmente lorsque Q_r augmente, d'où le temps de passage augmente, ainsi que la taille finale des monocristaux. En ce qui concerne les agglomérats, leur diamètre diminue lorsque le débit de recirculation augmente (Figure III-7). Là encore, ce résultat est en accord avec le modèle si celui-ci prend en compte le phénomène d'agglomération dans le bilan de population.

La littérature (Ramshaw et Parker, 1973) permet de préciser les valeurs du volume V_1 en fonction du débit de recirculation : pour les petits débits de recirculation ($Q_r < 1000$ l/h), V_1 est environ égal au volume de la partie conique (1,2 l dans notre cas). Pour des débits plus importants ($Q_r > 1000$ l/h), V_1 est le volume total du réacteur (15 l).

III.6.1.3. Conclusion

Nous savons que le phénomène d'agglomération joue un rôle important dans notre cristalliseur. C'est principalement lui, et non la fluidisation, qui détermine la taille finale des cristaux. Si l'on néglige l'agglomération, le modèle n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux, qui traduisent que la taille des cristaux diminue quand le débit de recirculation augmente. Le modèle 2 est un modèle simple, qui tient compte à la fois de la fluidisation du réacteur et de l'agglomération des cristaux. C'est donc ce modèle du réacteur parfaitement agité de volume variable ($V=f(Q_r)$) avec agglomération que nous allons utiliser dans la suite de l'étude.

III.6.2. Choix du modèle d'agglomération

Il existe de nombreux modèles tenant compte de l'agglomération en réacteur parfaitement continu. Parmi ces modèles, nous avons plus particulièrement sélectionné le modèle mixte (détaillé dans l'annexe A) qui permet de prévoir à la fois la granulométrie et la morphologie (pourcentage d'agglomérats) des cristaux.

III.6.3. Choix du facteur de forme

Nous savons que le choix du facteur de forme a des répercussions lors de la phase d'ajustement du modèle. L'hypothèse la plus intéressante est de considérer que la population est constituée de monocristaux ($\Phi_{v_{mon}}$) et d'agglomérats ($\Phi_{v_{agg}}$).

Nous avons utilisé le tamisage pour déterminer les répartitions granulométriques. La taille caractéristique L est donc la largeur des cristaux. Les agglomérats ont une morphologie qui se rapproche de la forme sphérique dès que leur degré d'agglomération est important. On peut donc considérer que $\Phi_{v_{agg}} = \pi/6 = 0,52$. Les monocristaux ont une morphologie proche de celle de la Figure III-11. Le calcul du facteur de forme donne la valeur $\Phi_{v_{mon}} = 0,44$, ce qui est assez proche de celle des agglomérats. Pour simplifier les calculs, nous pouvons donc prendre $\Phi_v = \pi/6$ pour tous les cristaux.

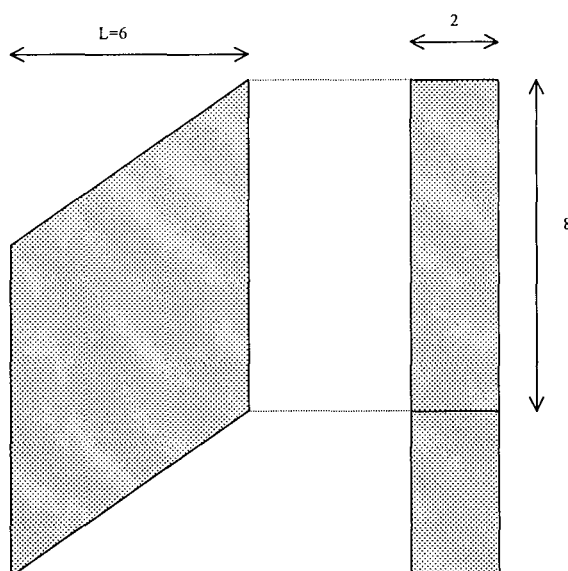


Figure III-11 : Morphologie des monocristaux.

III.6.4. Influence de l'outil de mesure sur l'ajustement

La confrontation d'un modèle à l'expérience constitue l'étape la plus délicate d'une étude de cristallisation/précipitation comme l'illustre l'exemple suivant d'un échantillon de sulfate de cuivre analysé à la fois par tamisage et par diffractométrie. Au niveau de la mesure de la granulométrie par tamisage, nous savons qu'elle n'est pas très précise. Cette imprécision est due au nombre limité de tamis utilisés, et à de nombreux problèmes possibles tels que le colmatage. Au niveau de la mesure de la granulométrie par diffractométrie, nous savons que les problèmes sont nombreux lorsque l'on s'éloigne d'une forme sphérique.

Pour notre échantillon, nous avons obtenu les distributions granulométriques en nombre représentées sur la Figure III-12. On peut observer que le tamisage donne quasiment une droite alors que le diffractomètre donne une courbe incurvée. Ajustons un modèle simple de cristallisation (Liao et Hulburt, 1992), basé sur les moments des distributions (voir annexe A pour plus de détails), aux deux types d'analyses (Tableau III-6). Au niveau de la vitesse de nucléation B_0 , on voit que la valeur est beaucoup plus importante pour l'ajustement par rapport au diffractomètre (ceci est certainement dû aux particules "fantômes"). Au niveau de la vitesse de croissance G , la valeur est cinq fois plus petite pour le cas du diffractomètre. Enfin, en ce qui concerne l'agglomération, on peut remarquer qu'elle est inexistante pour le cas du tamisage ($I_{agg} = -0,04$) et très importante pour le cas du diffractomètre ($I_{agg}=0,86$ la valeur maximale possible pour l'indice d'agglomération étant 1). Il est donc clair que le choix de l'instrument de mesure influe fortement sur les paramètres cinétiques obtenus lors de l'ajustement.

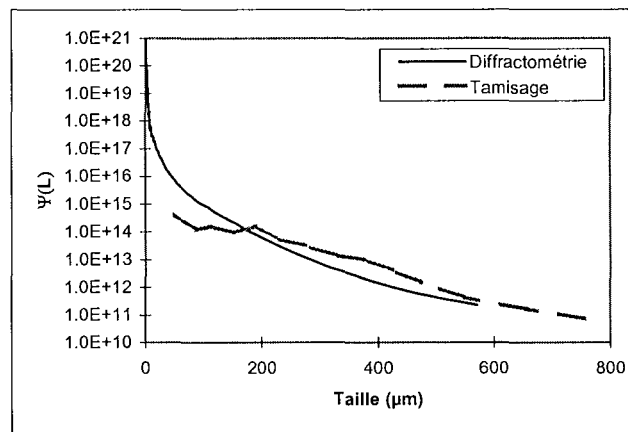


Figure III-12 : Cristaux de sulfate de cuivre analysés par tamisage et par Malvern.

	B_0	G	β_0	I_{agg}
Tamisage	8,31E+7	1.05E-7	-1,53E-15	-0,04
Diffractométrie	2,27E+13	2,17E-8	6,7E-18	0,86

Tableau III-6 : Résultats du modèle pour le tamisage et le Malvern. B_0 =vitesse de nucléation, G =vitesse de croissance, β_0 =fréquence de collisions, I_{agg} =indice d'agglomération.

Cet exemple met en évidence qu'aucun outil de mesure n'est parfait, surtout en ce qui concerne la caractérisation granulométrique (voir le chapitre I de la partie A pour plus de détails). Les répercussions sur la détermination des paramètres cinétiques d'un modèle peuvent donc être très importantes lors de la phase d'ajustement.

III.6.5. Choix de la stratégie d'ajustement

III.6.5.1. L'approche classique

L'approche classique consiste à tenir uniquement compte de l'information granulométrique donnée par le tamisage (ou tout autre instrument de mesure de taille). Pour chacune des expériences, on tente de minimiser $\sum_i \{\ln[\Psi_{th.}(L_i)] - \ln[\Psi_{exp.}(L_i)]\}^2$ (par la méthode du complexe de Box) (Einax *et al.*, 1997). Le modèle mixte semble s'ajuster aux distributions granulométriques expérimentales (voir Figure III-13 et annexe B). De plus, les diamètres moyens en masse obtenus par la théorie sont proches des diamètres moyens en masse expérimentaux (Figure III-14).

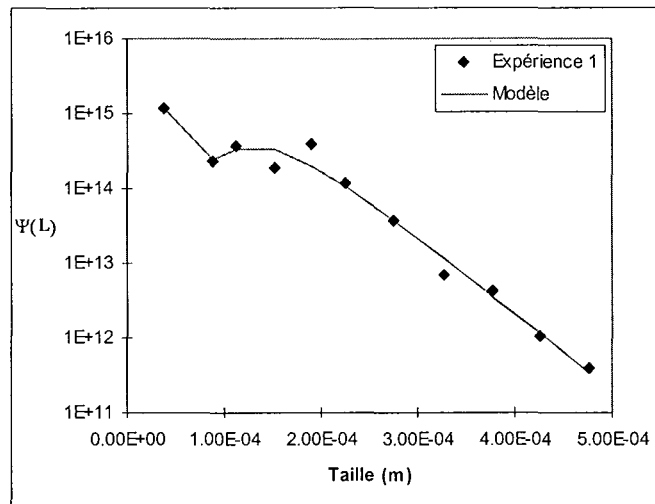


Figure III-13 : Ajustement du modèle mixte à la distribution granulométrique de l'expérience 1.

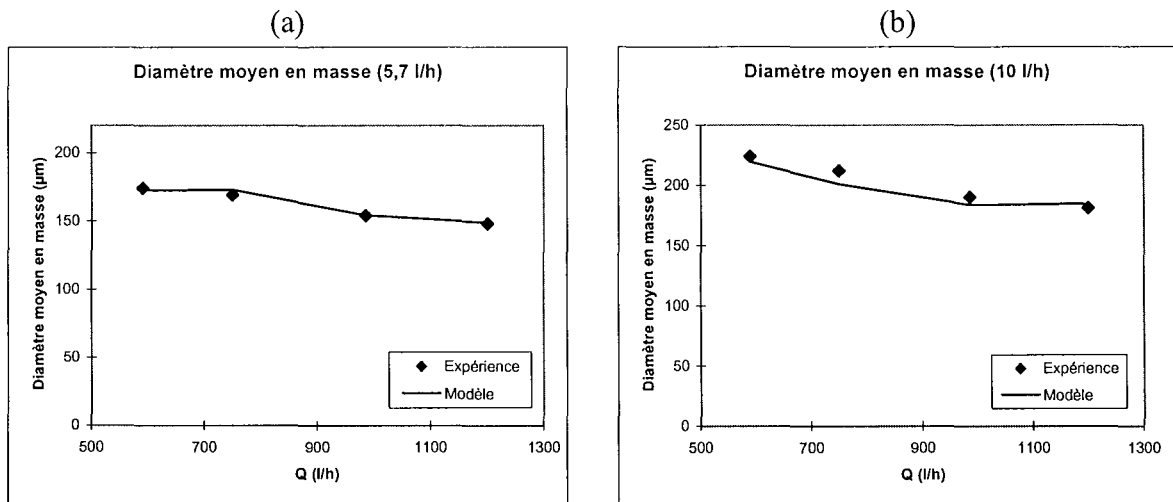


Figure III-14 : Comparaison du diamètre moyen en masse théorique avec le diamètre moyen en masse expérimental, (a) $Q_{alim}=5,7$ l/h, (b) $Q_{alim}=10$ l/h.

III.6.5.2. Les problèmes de l'approche classique

L'approche classique développée dans le paragraphe précédent montre que le modèle mixte s'ajuste plutôt bien aux résultats expérimentaux lorsque l'information se limite à une information granulométrique. Confrontons maintenant ces résultats à l'information

morphologique recueillie par l'analyse quantitative d'images. Le premier paramètre intéressant à étudier est le pourcentage d'agglomérats en masse (Figure III-15).

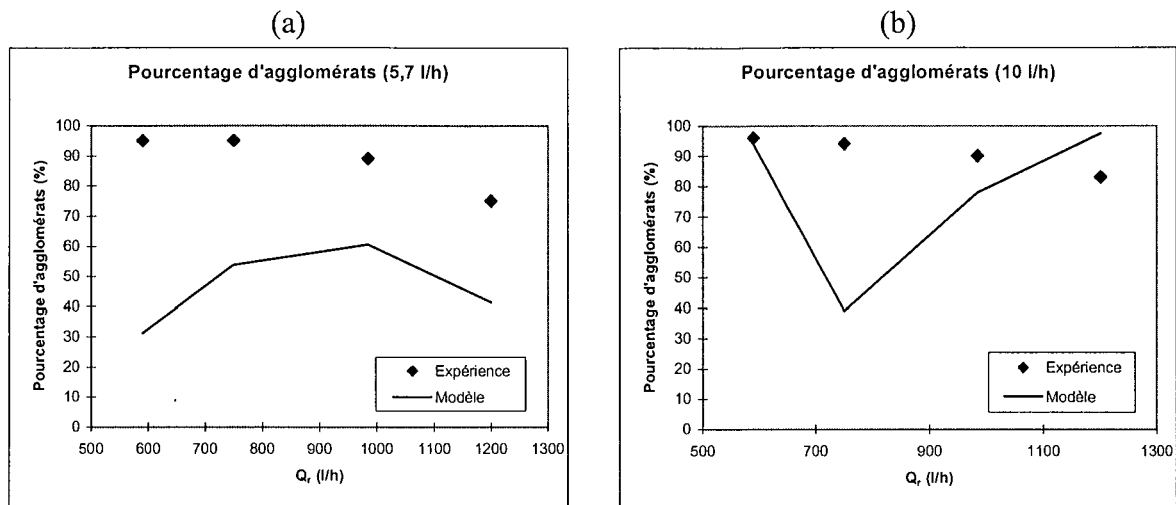


Figure III-15 : Comparaison du pourcentage d'agglomérats en masse théorique avec le pourcentage expérimental, (a) $Q_{alim}=5,7$ l/h, (b) $Q_{alim}=10$ l/h.

Il est clair que le modèle mixte ne s'ajuste pas bien aux résultats expérimentaux (voir Figure III-16 et l'annexe B pour les autres évolutions du pourcentage d'agglomérats en fonction de la taille).

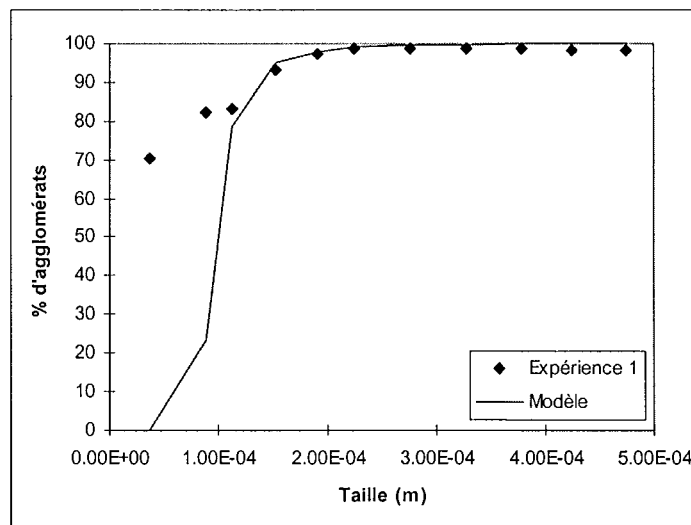


Figure III-16 : Confrontation du modèle mixte avec les résultats expérimentaux au niveau de l'évolution du pourcentage d'agglomérats pour l'expérience 1.

Confrontons maintenant les résultats à un autre paramètre : le facteur d'influence (Figure III-17). Les résultats ne sont pas meilleurs que pour le pourcentage d'agglomérats. On pourrait encore confronter les résultats à de nombreux autres paramètres (diamètre des monocristaux, diamètre des agglomérats, ...), mais ces deux paramètres suffisent à mettre en évidence que les paramètres cinétiques obtenus lors de la phase d'ajustement ne représentent pas les phénomènes mis en jeu lors du processus d'agglomération.

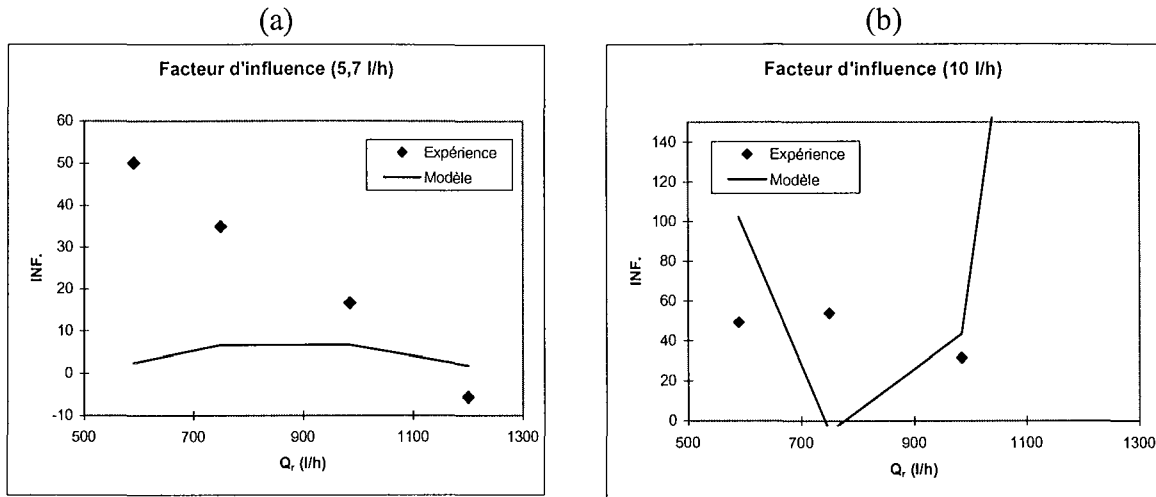


Figure III-17 : Comparaison du facteur d'influence en masse théorique avec le facteur d'influence expérimental, (a) $Q_{alim}=5,7$ l/h, (b) $Q_{alim}=10$ l/h.

A partir de cette étude, nous pouvons conclure que la méthode d'ajustement par rapport aux seules distributions granulométriques n'est pas une bonne méthode. Les raisons sont les suivantes :

- Les distributions mesurées sont approximatives. En effet, tous les appareils de mesure de distributions granulométriques (tamisage, Malvern, ...) ont des problèmes non négligeables, surtout quand la forme des cristaux est irrégulière (voir chapitre I de la partie A).
- Le modèle du procédé est approximatif. En effet, simplifier le fonctionnement d'un procédé de cristallisation complexe en un réacteur parfaitement agité n'est qu'une approximation grossière de la réalité.
- Le modèle d'agglomération est approximatif. En effet, les mécanismes mis en jeu ne sont pas encore bien compris.

La question qui se pose est donc la suivante. Vaut-il mieux essayer d'ajuster les modèles à la seule information granulométrique, ou bien à un maximum d'informations de nature différente (quantifiant les phénomènes mis en jeu) ? L'ajustement multi-critères semble une méthode adaptée dès lors que l'on dispose de plusieurs informations.

III.6.5.3. L'ajustement multi-critères

L'ajustement multi-critères s'effectue pour le modèle mixte par rapport aux distributions granulométriques des monocristaux et des agglomérats par minimisation de $\sum_i \{\ln[\Psi_{th.}(L_i)] - \ln[\Psi_{exp.}(L_i)]\}^2$ (méthode du complexe de Box) sur chacune de ces deux distributions. La Figure III-18 montre bien que, cette fois-ci, l'accord est correct à la fois du point de vue de la distribution granulométrique et de l'évolution du pourcentage d'agglomérats. L'évolution du pourcentage d'agglomérats correspondant à chacune des expériences se trouve dans l'annexe B.

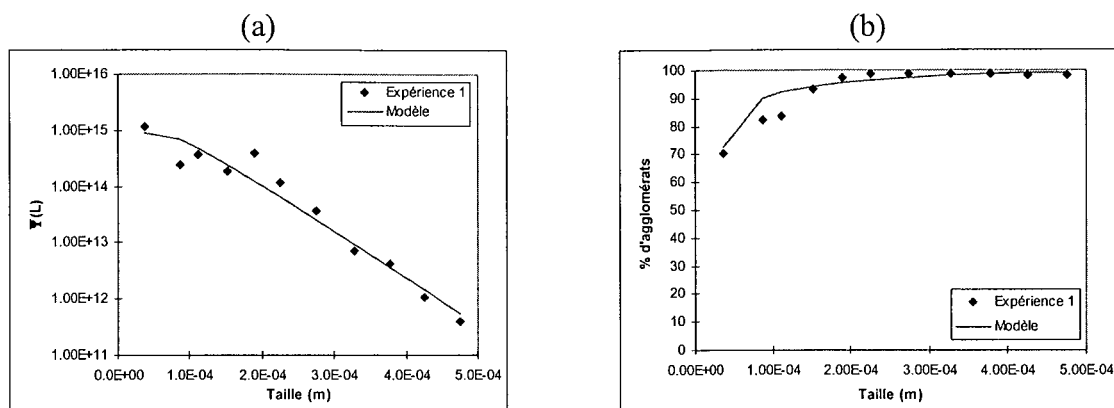


Figure III-18 : Confrontation du modèle mixte avec les résultats expérimentaux, (a) Au niveau des distributions granulométriques, (b) Au niveau de l'évolution du pourcentage d'agglomérats.

La comparaison des diamètres moyens en masse théoriques et expérimentaux concernant le modèle mixte se trouvent sur la Figure III-19. Les résultats sont plutôt corrects, mais ils sont meilleurs pour l'alimentation 10 l/h que pour l'alimentation 5,7 l/h. L'évolution des pourcentages d'agglomérats théoriques et expérimentaux se trouvent sur la Figure III-20 : le modèle semble en accord avec les résultats expérimentaux. Enfin, en ce qui concerne l'évolution des facteurs d'influence (Figure III-21), les résultats théoriques et expérimentaux sont en adéquation pour la plupart des expériences (mis à part pour l'expérience 7 qui correspond aux débits d'alimentation et de recirculation minimaux).

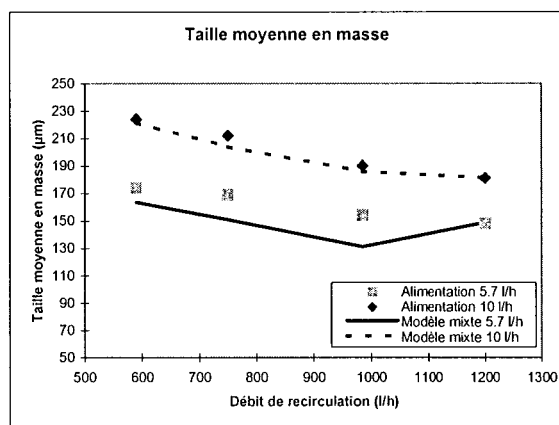


Figure III-19 : Comparaison des diamètres théoriques et expérimentaux.

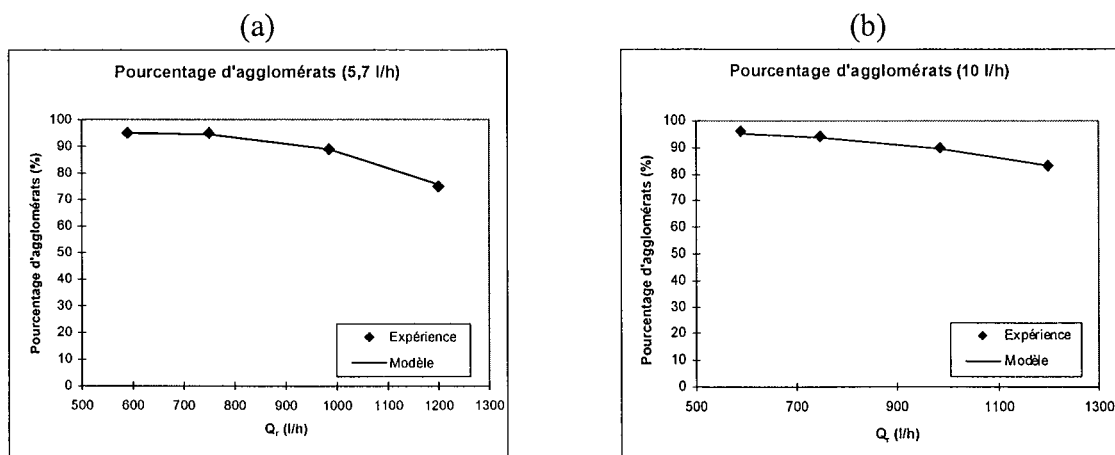


Figure III-20 : Comparaison des évolutions du pourcentage d'agglomérats théoriques et expérimentaux, (a) $Q_{\text{alim}}=5,7$ l/h, (b) $Q_{\text{alim}}=10$ l/h.

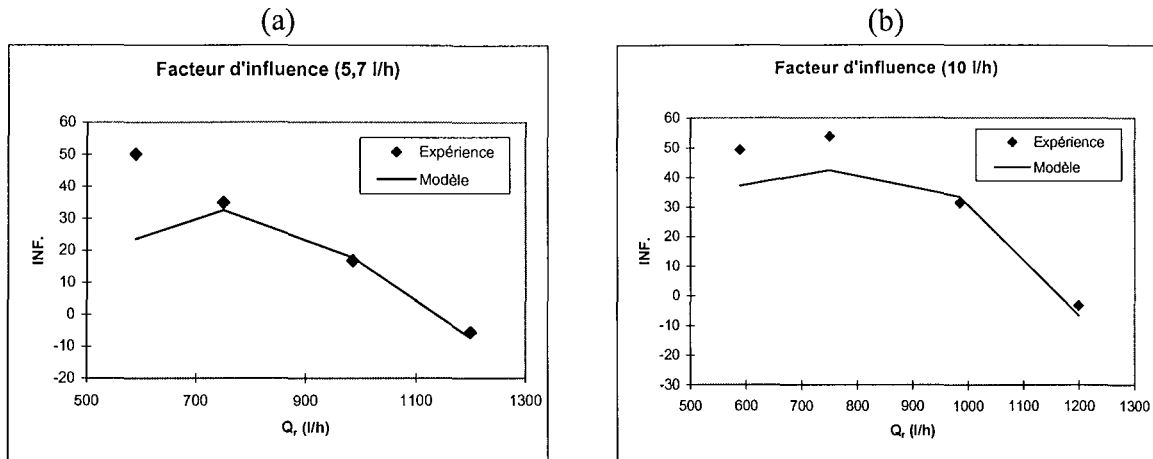


Figure III-21 : Comparaison des facteurs d'influence théoriques et expérimentaux, (a) $Q_{alim}=5,7$ l/h, (b) $Q_{alim}=10$ l/h.

D'autres modèles d'agglomération ont été confrontés à nos résultats expérimentaux. Cependant, ils n'ont pas été intégrés dans ce paragraphe pour ne pas surcharger l'étude. Plus que l'adéquation parfaite à un modèle particulier, c'est la méthodologie d'ajustement prenant en compte à la fois l'information granulométrique et morphologique qui est à retenir ici.

III.6.6. Bilan de l'étude

Le modèle retenu pour le cristalliseur continu à lit fluidisé est le modèle du réacteur parfaitement agité de volume variable $V=f(Q_r)$ avec agglomération. L'étude de plusieurs modèles d'agglomération (dont les résultats ne sont pas présentés dans ce travail) nous a permis de retenir le modèle de Zumstein et Rousseau (voir annexe A) comme étant le plus représentatif des phénomènes mis en jeu. L'ajustement du modèle s'est fait par rapport à plusieurs informations (distributions des monocristaux et des agglomérats) Les paramètres cinétiques de ce modèle sont B_0^{Mon} , B_0^{Agg} , G_{Mon} , G_{Agg} . Il reste maintenant à exprimer ces paramètres cinétiques en fonction des caractéristiques du cristalliseur.

On sait que la vitesse de croissance des monocristaux et des agglomérats s'expriment par :

$$(III-10) \quad G_{Agg} = k_{Agg} \times \sigma^{n_{Agg}}$$

$$(III-11) \quad G_{Mon} = k_{Mon} \times \sigma^{n_{Mon}}$$

Donc, il existe une relation entre G_{Agg} et G_{Mon} du type :

$$(III-12) \quad G_{Agg} = k \times G_{Mon}^n$$

Afin de déterminer k et n , nous avons tracé $\ln(G_{Agg})$ en fonction de $\ln(G_{Mon})$. Les résultats de la régression se trouvent sur la Figure III-22a. G_{Agg} s'exprime en fonction de G_{Mon} par la formule :

$$(III-13) \quad G_{Agg} = 24,5 \times G_{Mon}^{1.17}$$

La Figure III-22b, qui compare G_{Agg} expérimental à G_{Agg} obtenu par l'équation (III-13), montre la pertinence des coefficients k et n obtenus.

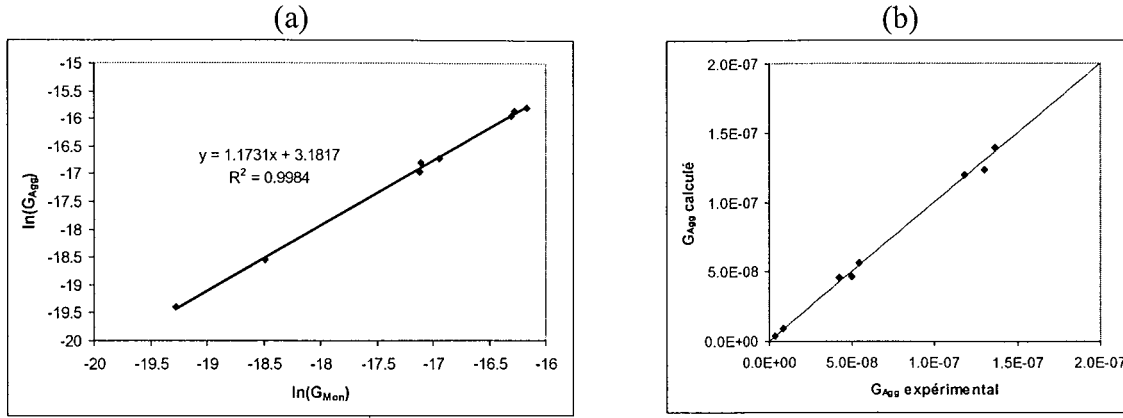


Figure III-22 : (a) Régression de $\ln(G_{Agg})=f(\ln(G_{Mon}))$, (b) Comparaison de G_{Agg} expérimentale à G_{Agg} calculée par l'équation (III-13).

Il reste maintenant à exprimer B_0^{Mon} et B_0^{Agg} . Dans chacun de ces deux termes, deux phénomènes interviennent :

- La nucléation.
- L'agglomération i.e. la fréquence de collisions entre germes.

Pour trouver l'expression de ces deux paramètres cinétiques, il faut donc à la fois s'inspirer des modèles utilisés pour représenter la nucléation secondaire et l'agglomération. Tavare (1992) exprime la nucléation secondaire par :

$$(III-14) \quad B_0 = K \varepsilon^i G^j M_T^k$$

et la fréquence de collision β (représentant l'agglomération) par :

$$(III-15) \quad \beta = K_\beta G^h B_0^p \tau^q$$

Il semble donc possible d'exprimer B_0^{Mon} et B_0^{Agg} par :

$$(III-16) \quad B_0^{Mon} = K_{Mon} \times \varepsilon^{i_{Mon}} \times G_{Mon}^{j_{Mon}} \times M_T^{k_{Mon}} \times \tau^{q_{Mon}}$$

$$(III-17) \quad B_0^{Agg} = K_{Agg} \times \varepsilon^{i_{Agg}} \times G_{Mon}^{j_{Agg}} \times M_T^{k_{Agg}} \times \tau^{q_{Agg}}$$

ε représente l'agitation dans le cristalliseur. Dans notre cas, l'agitation est déterminée par le débit de recirculation Q_r .

Une optimisation sur les paramètres K , i , j , k , q nous donne les expressions suivantes :

$$(III-18) \quad B_0^{Mon} = 4108 \times Q_r^{0,94} \times G_{Mon}^{-2,37} \times M_T^{0,13} \times \tau^{-3,39}$$

$$(III-19) \quad B_0^{Agg} = 4,49E - 5 \times Q_r^{-0,52} \times G_{Mon}^{-2,88} \times M_T^{0,13} \times \tau^{-3,53}$$

La confrontation des valeurs expérimentales aux valeurs calculées par les expressions précédentes se trouve sur la Figure III-23. Les résultats semblent cohérents.

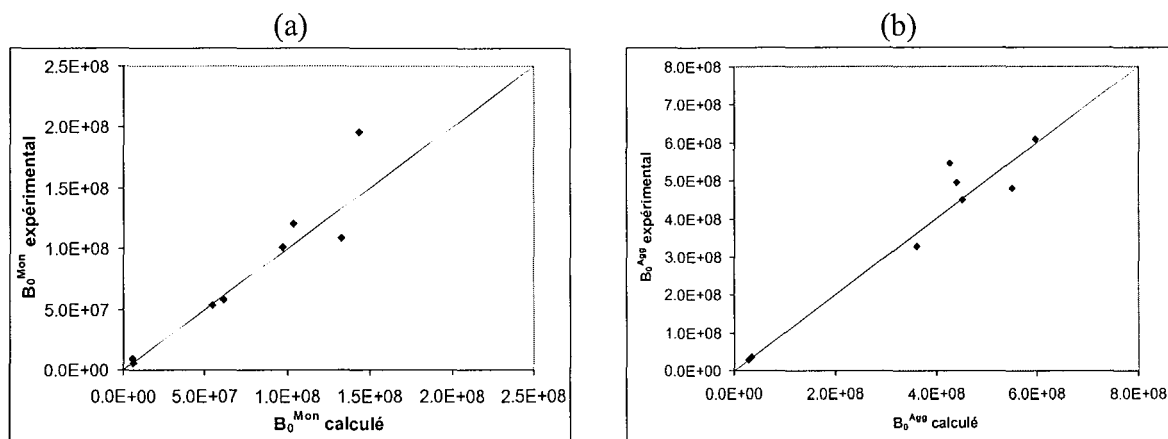


Figure III-23 : (a) Comparaison de B_0^{Mon} expérimental à B_0^{Mon} calculé, (b) Comparaison de B_0^{A99} expérimental à B_0^{A99} calculé.

Le cristalliseur continu à lit fluidisé est donc totalement décrit par un modèle simple tenant compte de tous les phénomènes mis en jeu dans ce cristalliseur au fonctionnement plutôt complexe. Le modèle permet de prévoir la distribution granulométrique obtenue en fonction des conditions opératoires du procédé, mais il permet aussi de prévoir une information morphologique : le pourcentage d'agglomérats en masse.

III.7. CONCLUSION

La caractérisation à la fois granulométrique et morphologique a montré que des populations cristallines obtenues dans des conditions opératoires différentes mais possédant des tailles moyennes très proches peuvent correspondre à des morphologies différentes. Ceci autorise un large choix de conditions opératoires en fonction des propriétés requises pour des applications ultérieures du produit.

La quantification de l'agglomération a permis de mettre en évidence que ce n'est pas la fluidisation qui détermine la taille finale des cristaux dans ce procédé, mais plutôt le phénomène d'agglomération.

Plusieurs modèles de procédé ont été étudiés. Le modèle qui a été finalement choisi est un modèle très simplifié du réacteur, mais qui tient compte de tous les phénomènes mis en jeu (fluidisation et agglomération).

Plusieurs modèles d'agglomération ont été confrontés aux résultats expérimentaux tant au niveau de la granulométrie qu'au niveau de l'information morphologique (pourcentage d'agglomérats, facteur d'influence). Cette confrontation a mis en évidence que l'ajustement des modèles par rapport à la seule information granulométrique mène à des informations morphologiques éloignées de la morphologie obtenue expérimentalement. L'ajustement multi-critères (i.e. par rapport à la taille, le pourcentage d'agglomérats, ...) permet d'aboutir à des paramètres cinétiques à la fois en accord avec l'information morphologique et granulométrique. C'est ce type d'ajustement qui a été retenu dans la suite de l'étude.

L'ajustement multi-critères de plusieurs modèles d'agglomération a permis de choisir le modèle représentatif des résultats expérimentaux. Une modélisation complète du procédé a alors permis de relier la granulométrie et la morphologie des cristaux (pourcentage d'agglomérats) aux conditions opératoires du procédé.

IV. CRISTALLISEUR FERME PAR EVAPORATION

L'objectif consiste ici à étudier les influences de la masse et du type d'ensemencement sur la granulométrie et la morphologie des cristaux obtenus lors la cristallisation du sulfate de cuivre par évaporation dans un réacteur fermé agité. Pour cela, différentes manipulations ont été réalisées à partir de diverses populations de semences.

IV.1. MATERIELS ET METHODES

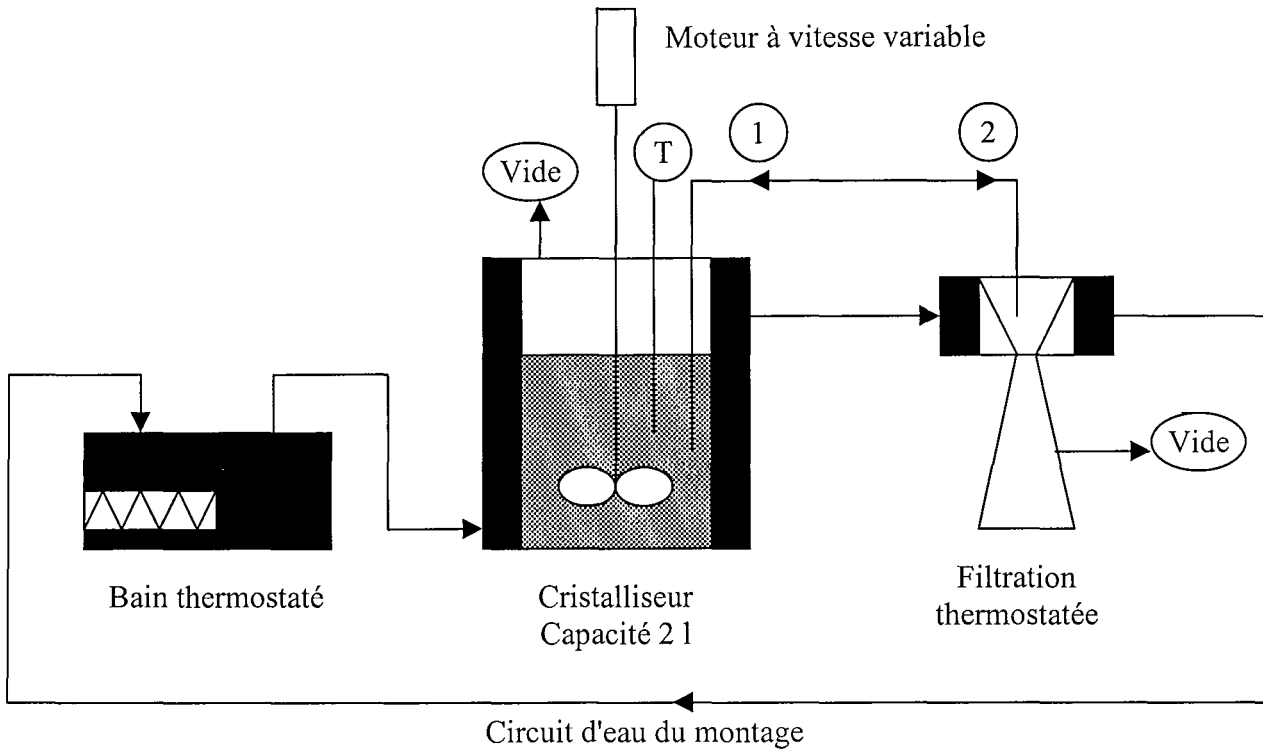
Le montage comprend (Figure IV-1):

- Un réacteur en inox de capacité maximale 2 litres à double - enveloppe:
 - diamètre interne: 13,5 cm.
 - diamètre externe: 14,5 cm.
 - hauteur de la surface d'échange: 14 cm.
 - mobile d'agitation: hélice à quatre pales inclinées.
 - thermomètre.
 - canne d'aspiration sous vide reliée à un système de mise sous pression réduite.
 - prélèvement des échantillons par aspiration au moyen d'une seringue.
- Une trompe à eau et régulateur pour ajuster la pression réduite.
- Un filtre calorifugé à double enveloppe pour la prise d'échantillon.
- Un circuit d'eau dont la température est maintenue constante par un bain thermostaté.

On prépare une solution saturée de sulfate de cuivre à la température d'ébullition du solvant souhaitée :

- A $T_{eb} = 86,6^{\circ}\text{C}$:
La concentration de la solution saturée est de $C = 60,5$ g sel anhydre/100 g eau.
La solution initiale contient 1304,7 g de sulfate de cuivre pentahydrate et 0,91 litres d'eau.
- A $T_{eb} = 73^{\circ}\text{C}$:
La concentration de la solution saturée vaut $C = 32,4$ g sel anhydre/100 g eau, soit 1056,15 g de sulfate de cuivre pentahydrate et 1,03 litres d'eau.

La solution est chauffée par un bain thermostaté pour atteindre la température $T_{\text{bain ther.}}$ (2 ou 3 °C supérieure à T_{eb}). Le réacteur est alors mis sous pression réduite afin d'obtenir la température T_{eb} . Au bout de deux minutes (temps nécessaire pour qu'une légère sursaturation apparaisse), la semence est introduite dans le réacteur. La cristallisation dure 30 minutes. En fin de manipulation, la dépression est supprimée (on revient à pression atmosphérique) et le bain thermostaté est fixé à T_{eb} . La prise d'échantillon est rapidement effectuée sous thermostatation complète à T_{eb} . Environ 500 cristaux par échantillon sont analysés. L'analyse quantitative d'images permet alors d'accéder aux distributions granulométriques et morphologiques en nombre et en masse.



- ① Chargement de la semence ② Prise d'échantillon

Figure IV-1 : Schéma du montage.

Comme le montrent les deux diagrammes suivants (Figure IV-2 et Figure IV-3), certains cristaux sont totalement détachés du reste de la distribution. Nous avons choisi d'éliminer ces cristaux de la distribution granulométrique.

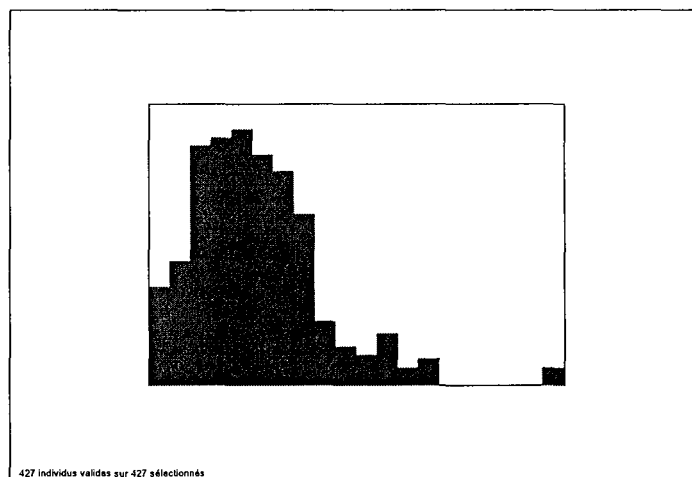


Figure IV-2 : Distribution granulométrique en nombre de l'expérience 7.

Dans l'expérience 7, le cristal isolé représente 11 % en fréquence de la distribution de taille en masse, ce qui contribue à augmenter fortement la taille moyenne (499 µm au lieu de 409 µm).

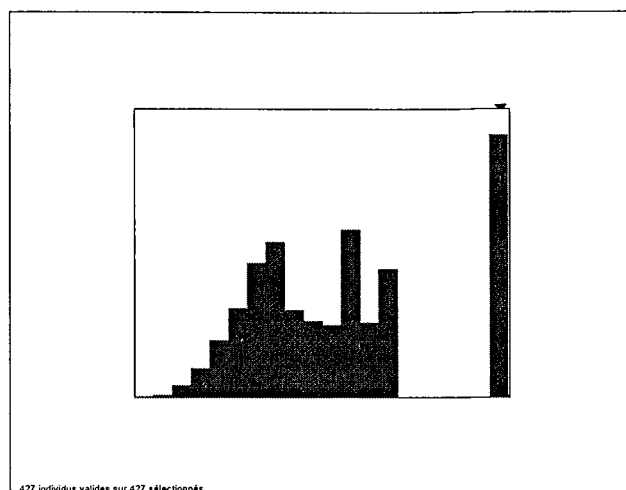


Figure IV-3 : Distribution granulométrique en masse de l'expérience 7.

IV.2. LES EXPERIENCES REALISEES

Les deux paramètres étudiés sont la quantité et le type (pourcentage d'agglomérats au sein de l'ensemencement) de semence. Les cristallisations ont été effectuées à deux températures d'ébullitions différentes (73°C et 87°C). Les différents paramètres expérimentaux sont présentés dans le Tableau IV-1 :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P (bar)	0,6	0,38	0,6	0,6	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
T_{eb} (°C)	86,6	73	86,6	86,6	73	73	73	73	73
T_{bain ther.} (°C)	90	100	90	90	75	75	75	75	75
V (l)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Temps (min) de cristallisation	30	30	30	30	30	30	30	30	30
C (g_{anhy.}/100g_{eau})	60,5	32,4	60,5	60,5	32,4	32,4	32,4	32,4	32,4
N (t/min)	3000	300	285	330	300	300	300	300	300
m_{semences} (g)	0	0	1,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,4	0,6
X			?*	?*	50	50	90	90	90
Taille des semences (µm)			100-125	100-125	75-100	75-100	75-100	75-100	75-100
Temps (min) d'introduction			2	2	2	2	2	2	2

Tableau IV-1 : Conditions opératoires des différentes expériences réalisées. *? = valeur inconnue. X = pourcentage d'agglomérats au sein de la semence.

IV.3. ANALYSE GLOBALE TAILLE/FORME

Les paramètres morphologiques obtenus pour les différentes expériences se trouvent dans le Tableau IV-2 (73°C). Les tailles moyennes en masse se trouvent sur la Figure IV-4.

	semences	C	I.C.	F _{max} /F _{min}	F _{max} /D _{eq}	Ω ₁	Ω ₂
1	sans	1,78	0,113	1,99	1,52	0,6	0,107
2	sans	1,73	0,114	1,82	1,47	0,629	0,117
3	1,2 g	1,85	0,081	2,61	1,66	0,559	0,09
4	0,2 g	1,85	0,139	1,74	1,43	0,637	0,115
5	0,4 g (X=50%)	1,67	0,102	1,88	1,48	0,636	0,113
6	0,2 g (X=50%)	1,83	0,14	1,9	1,52	0,62	0,132
7	0,2 g (X=90%)	1,68	0,098	1,85	1,45	0,65	0,115
8	0,4 g (X=90%)	2,13	0,201	1,71	1,483	0,61	0,167
9	0,6 g (X=90%)	1,86	0,139	1,76	1,44	0,65	0,125

Tableau IV-2 : Moyenne des paramètres morphologiques à T = 73°C

Le procédé par évaporation permet d'obtenir des cristaux de forme variée (Figure IV-5). Les deux axes principaux de l'ACP permettent de représenter 97% de la variance de l'échantillon, d'où la quasi totalité de l'information morphologique.

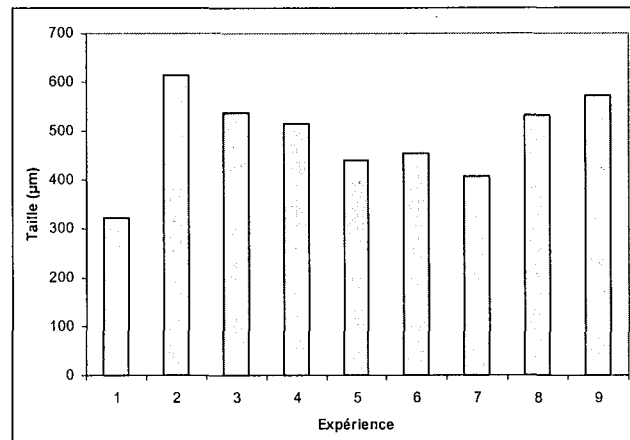


Figure IV-4 : Taille moyenne en masse pour les différentes expériences réalisées.

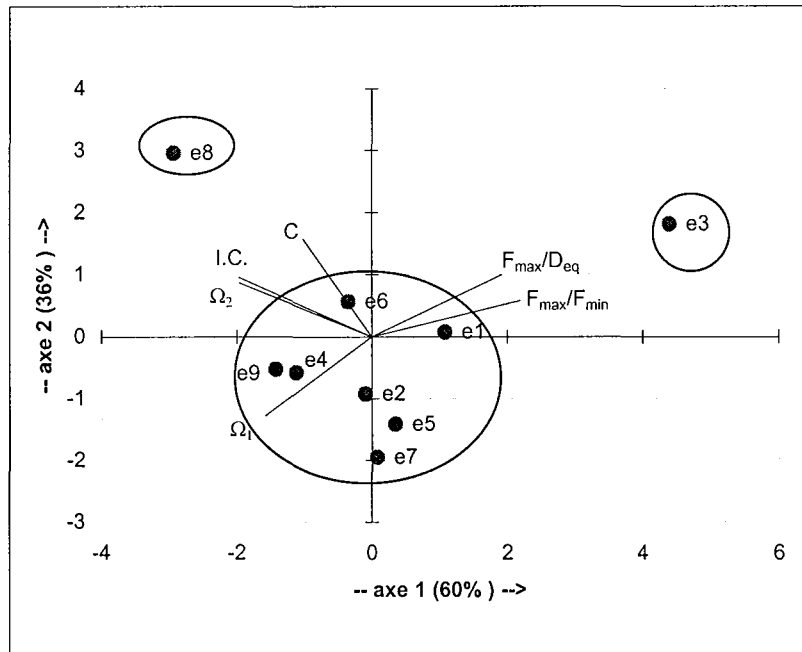


Figure IV-5 : Morphologies obtenues pour les différentes expériences.

Deux expériences se distinguent : l'expérience 3 qui offre des cristaux plus allongés (F_{\max}/D_{eq} et F_{\max}/F_{\min} grands, Ω_1 petit) que les autres expériences, et l'expérience 8 qui permet d'obtenir des cristaux plus complexes et concaves (C, I.C. et Ω_2 grands). Ces deux expériences donnent des cristaux formes plutôt différentes, mais de tailles sensiblement égales (550 μm environ).

IV.4. RESULTATS

IV.4.1. Evolution du nombre de cristaux

L'objectif de l'ensemencement est d'éviter toute nucléation spontanée, et ainsi de favoriser la croissance des cristaux. Cependant, cet objectif n'est pas toujours simple à atteindre. En effet, la quantité d'ensemencement ainsi que l'instant choisi pour ensemencher la solution sont deux paramètres difficiles à régler. Le but de ce paragraphe est d'essayer

d'estimer si la nucléation spontanée a pu être évitée dans les cristallisations réalisées avec ensemencement.

La connaissance du nombre final de cristaux obtenus N_f , et la comparaison avec le nombre de cristaux ensemencés N_e , peut nous renseigner sur l'importance de la nucléation. En effet, supposons que la brisure soit négligeable. Alors, le nombre de cristaux N_f en fin de cristallisation s'exprime par :

$$(IV-1) \quad N_f = N_e + N_n - N_a$$

avec N_n : nombre de particules créées par nucléation
 N_a : nombre de particules disparues par agglomération.

Si $N_f \gg N_e$ (i.e. $N_n - N_a \gg N_e$), il est certain que le phénomène de nucléation n'a pu être évité. Soient m_e la masse d'ensemencement et m_f la masse de cristaux obtenue par unité de volume de suspension.

Notons V_i le volume de solution initiale,
 V_f le volume de liquide après évaporation,
 C_s la concentration (en kg) en pentahydrate par litre d'eau à saturation,
 ρ_c la masse volumique des cristaux,
 M la masse molaire de pentahydrate,
 N_e le nombre de cristaux de l'ensemencement,
 m_e la masse de semence,
 Φ_v le facteur de forme volumique. Il vaut $\pi/6$.

Le nombre de cristaux de l'ensemencement est :

$$(IV-2) \quad N_e = \frac{m_e}{\rho_c \Phi_v L_e^3}$$

L_e désigne la taille moyenne des cristaux.

A la fin de la réaction, le volume d'eau évaporé vaut $(V_i - V_f)$. La masse de cristaux de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ qui s'est formée vaut :

$$(IV-3) \quad m_f = C_s (V_i - V_f)$$

La connaissance de la distribution granulométrique normée $f(L)$ des cristaux en fin de cristallisation nous permet de déduire le nombre de cristaux obtenu N_f en fin d'expérience.

$$(IV-4) \quad m_f = \rho_s \Phi_v N_f \int_0^{\infty} f(L) L^3 dL$$

A $T=73^\circ\text{C}$, une solution saturée contient 32,4 g de sel anhydre pour 100 g d'eau, d'où

$C_s = 0,62$ kg hydrate /kg eau.

$V_i = 1,5$ l,

$V_f = 1,357$ l,

$\rho_c = 2286$ kg/m³,

$\Phi_v = \pi/6$.

Le Tableau IV-3 permet d'accéder au nombre de cristaux de l'ensemencement N_e et au nombre de cristaux en fin de cristallisation (N_f).

	5	6	7	8	9
L_e (μm)	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5
m_e (g)	0,4	0,2	0,2	0,4	0,6
N_e	4,99E+05	2,49E+05	2,49E+05	4,99E+05	7,48E+05
m_f (kg)	0,08866	0,08866	0,08866	0,08866	0,08866
N_f	1,83E+06	2,52E+06	2,89E+06	1,25E+06	2,20E+06

Tableau IV-3 : Comparaison entre le nombre de cristaux en fin de cristallisation et le nombre de cristaux de l'ensemencement.

Le Tableau IV-4 permet de comparer le rapport N_f/N_e . Il montre clairement que la nucléation n'a pu être totalement évitée lors de nos expériences. Le nombre de cristaux en fin de cristallisation N_f est très grand devant le nombre de cristaux de l'ensemencement N_e pour les expériences 6 et 7. La nucléation semble donc particulièrement élevée pour ces expériences.

	5	6	7	8	9
N_f/N_e	3,66	10,10	11,59	2,51	2,94

Tableau IV-4 : rapport nombre de cristaux en fin de cristallisation/nombre de cristaux de l'ensemencement.

IV.4.2. Influences de la masse et du type d'ensemencement

Expérience	semences	\bar{L} (μm)	L_{mon} (μm)	L_{agg} (μm)	X_{agg}	INF
1	sans	322,4	279,1	350,15	60,95	0,16
3	1,2 g	536,4	507,4	587,6	36,15	0,06
4	0,2 g	515	406	555,3	73	0,27
2	sans	615,05	504,8	787,45	39	0,22
5	0,4g (X=50%)	440,6	449,75	434,1	58,54	-0,02
6	0,2 g (X=50%)	453,95	371,2	491,1	69,03	0,22
7	0,2g (X=90%)	408,1	352,1	428,6	73,2	0,16
8	0,4g (X=90%)	533,2	619,55	518,23	85,23	-0,14
9	0,6g (X=90%)	571,6	372,8	615,24	82	0,53

Tableau IV-5 : Résultats bruts.

Le coefficient de variation permet de juger de l'étroitesse d'une distribution en taille de cristaux (répartition lâche : $CV_w > 50$, répartition serrée : $CV_w < 30$). Le coefficient de variation en masse s'exprime par:

$$(IV-5) \quad CV_w = s / \bar{L}$$

avec s : écart type de la distribution en masse.

\bar{L} : taille moyenne en masse.

L'ensemencement n'a pas eu l'effet souhaité. En effet, les coefficients de variation ne sont pas réduits par l'ensemencement (Tableau IV-6). La population finale n'est pas ciblée.

Expériences:	CV _w
Expérience 1, sans ensemencement	32
Expérience 4 avec 0,2 g de semence	32
Expérience 3 avec 1,2 g de semence	35
Expérience 2, sans ensemencement	39
Expérience 5, 0,4 g d'ensemencement (X=50%)	32
Expérience 6, 0,2 g d'ensemencement (X=50%)	32
Expérience 7, 0,2 g d'ensemencement (X=90%)	32
Expérience 8, 0,4 g d'ensemencement (X=90%)	28
Expérience 9, 0,6 g d'ensemencement (X=90%)	58

Tableau IV-6 : Coefficients de variation en fonction de la masse de semences.

L'expérience 9 offre une distribution de taille plus étalée (C.V.w > 30). Ce qui est en désaccord avec notre volonté de réduire le coefficient de variation par ensemencement.

IV.4.2.1. Influence du type d'ensemencement

Les différentes formes de cristaux obtenues pour les cristallisations réalisées avec une semence de type connu se trouvent sur la Figure IV-6. Les deux axes principaux permettent d'expliquer 99% de la variance de l'échantillon. On a indiqué le type de population de semence (X=50% et X=90%) utilisé. On distingue deux grands types de formes :

- Le premier groupe (expériences 6 et 5) correspond aux cristallisations ensemencées avec 50% de monocristaux (X = 50%). Les cristaux obtenus sont allongés (Ω_1 petit, F_{\max}/F_{\min} et F_{\max}/D_{eq} grands).
- Le second groupe (expériences 7, 8, 9) correspond aux réactions ensemencées avec beaucoup d'agglomérats (X = 90%). Les cristaux sont moins allongés.

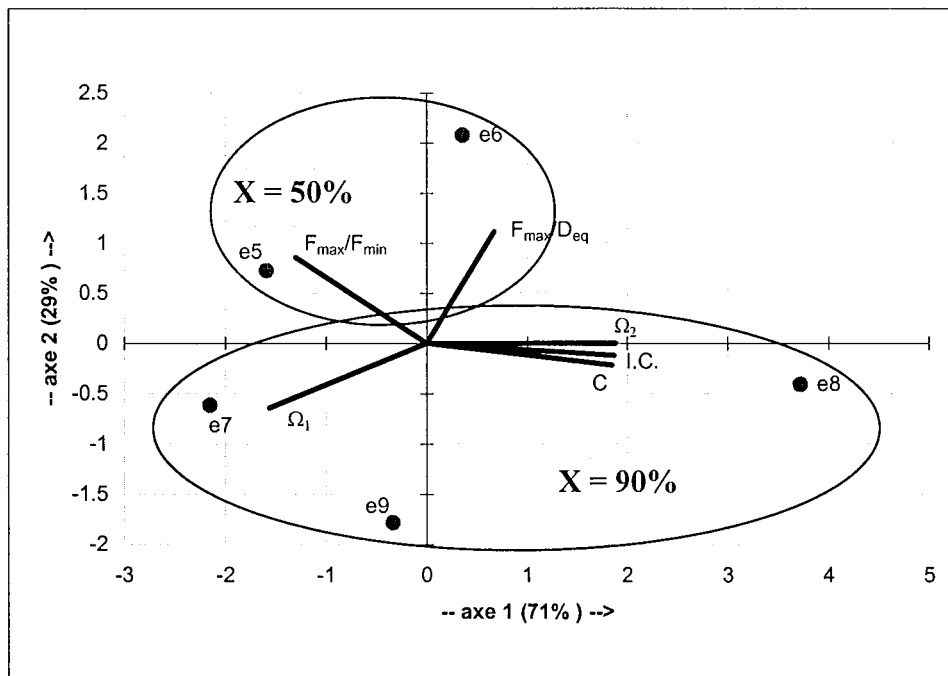


Figure IV-6 : Influence de la masse et du type d'ensemencement sur la morphologie des cristaux.

Nous allons étudier en particulier les cristallisations du Tableau IV-7. D'après l'étude réalisée sur l'évolution du nombre de cristaux au cours de la cristallisation, on a observé que

lors des cristallisations 6 et 7 réalisées avec 0,2 g de semence, il y avait formation de nombreux petits cristaux. L'influence du type d'ensemencement sur la taille finale des cristaux n'est pas visible dans ce cas (Figure IV-7), sans doute masqué par la forte nucléation. Par contre, on constate une légère augmentation de la taille avec le pourcentage d'agglomérats introduits lors de l'ensemencement pour une masse de 0,4 g. La quantité de semence est suffisante pour diminuer la nucléation.

	50 % d'agglomérats	90 % d'agglomérats
0,2 g de semences	Exp 6	Exp 7
0,4 g de semences	Exp 5	Exp 8

Tableau IV-7 : Conditions opératoires des expériences réalisées.

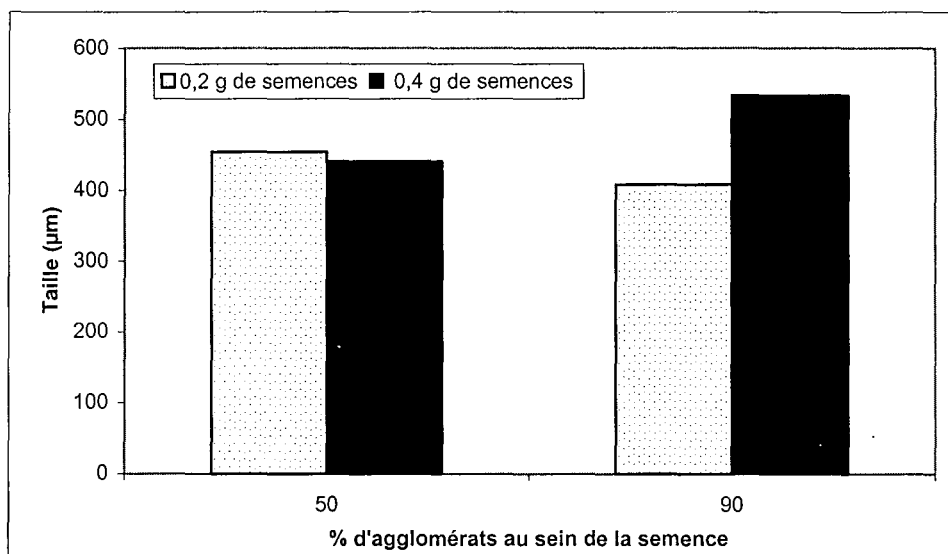


Figure IV-7 : Influence du type de semence sur la taille moyenne en masse.

Lorsque la masse d'ensemencement est suffisante (on évite la nucléation spontanée), le pourcentage d'agglomérats augmente quand on ensemence avec un maximum d'agglomérats, le pourcentage d'agglomérats obtenu étant d'ailleurs à peu près le même que le pourcentage d'agglomérats de la semence (Figure IV-8).

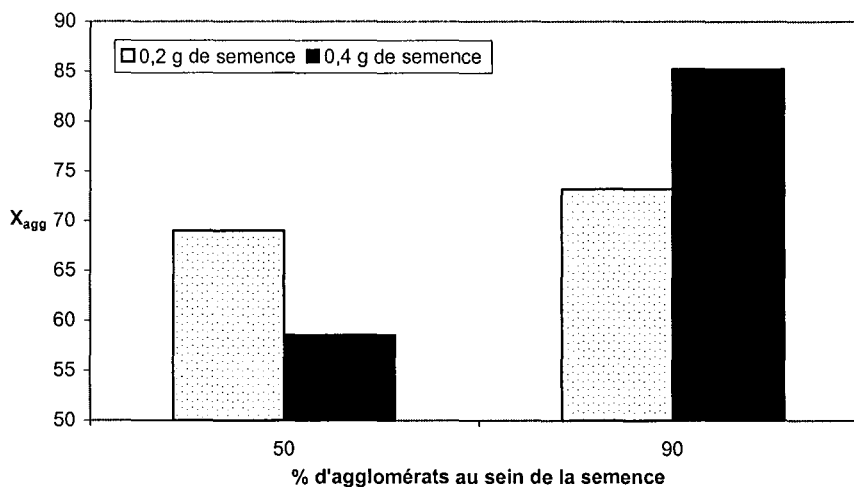


Figure IV-8 : Influence du type d'ensemencement sur le pourcentage d'agglomérats en masse final.

Le facteur d'influence diminue lorsque le pourcentage d'agglomérats présents dans la semence augmente (Figure IV-9). On peut noter que les facteurs d'influences sont négatifs pour une masse d'ensemencement de 0,4 g. Ces valeurs négatives signifient que la vitesse de croissance des agglomérats est inférieure à celle des monocristaux dans ces expériences (voir simulation du chapitre II de la partie C).

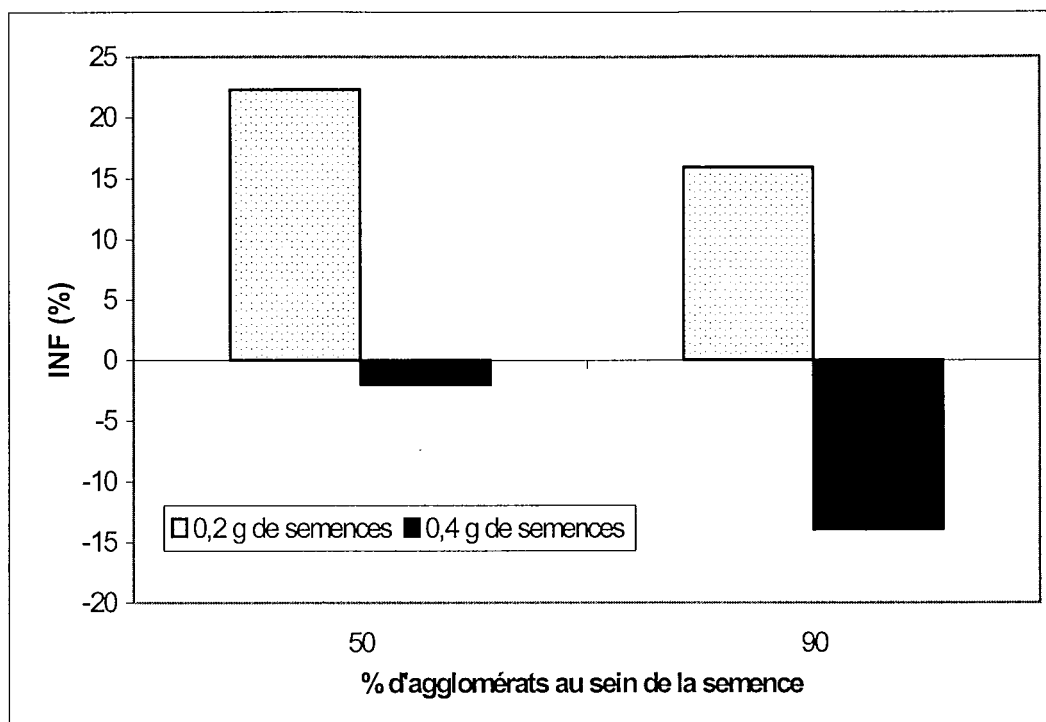


Figure IV-9 : Influence du type de semence sur le facteur d'influence INF.

IV.4.2.2. Influence de la masse d'ensemencement

Nous allons étudier l'influence de la quantité de semence pour les conditions opératoires du Tableau IV-8.

	C.O. 1	C.O. 2	C.O.3
T_{eb} (°C)	86,6	73	73
X (%)	Inconnu	50	90
Expériences	1, 3 et 4	5 et 6	7, 8 et 9

Tableau IV-8 : Conditions opératoires.

L'expérience 1 (sans ensemencement) présente une taille finale de cristaux faible (Figure IV-10). D'une manière générale, on observe deux phases : la première voit la taille augmenter avec la masse de semence, la deuxième est une phase de stabilisation. Cette dernière intervient plus ou moins rapidement selon le type d'ensemencement.

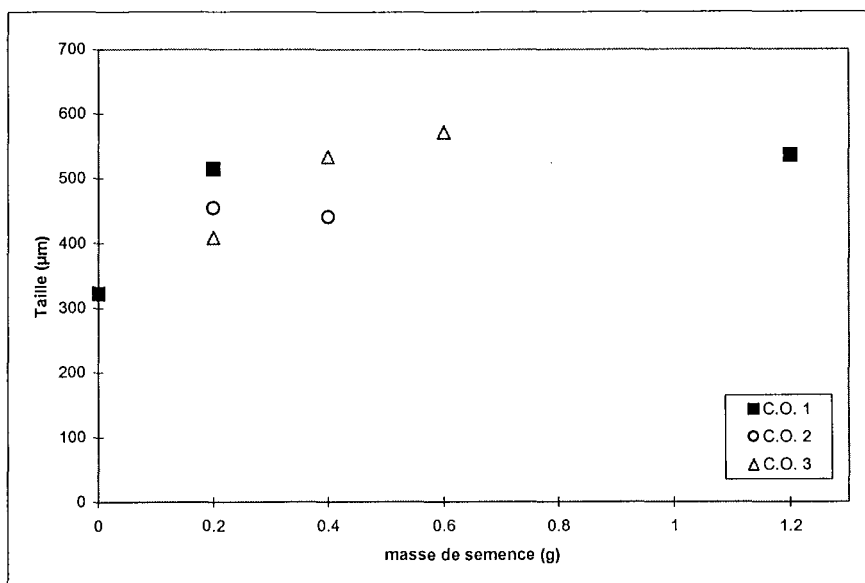


Figure IV-10 : Influence de la masse d'ensemencement sur la taille moyenne en masse finale.

Du point de vue de l'évolution du pourcentage d'agglomérats, on observe deux phases (Figure IV-11) : une phase d'augmentation variable selon le type de semence puis une phase de diminution du pourcentage d'agglomérats obtenus.

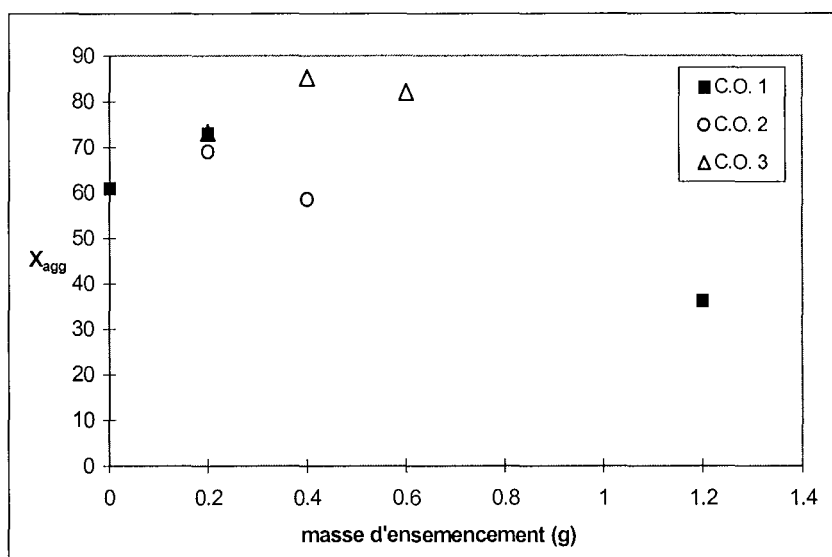


Figure IV-11 : Influence de la masse d'ensemencement sur le pourcentage d'agglomérats en masse finale.

IV.5. MODELISATION

IV.5.1. Modèle 1 : Croissance moléculaire pure

Le but de ce paragraphe est d'interpréter qualitativement les résultats obtenus en utilisant le modèle présenté dans le paragraphe II.2 de la partie C. Le modèle est basé sur le fait qu'il n'y a pas d'agglomération au cours de la cristallisation. L'influence de l'agglomération se situe donc uniquement dans le terme de vitesse de croissance moléculaire des agglomérats ensemencés (pour les expériences avec ensemencement).

Le principe de l'ajustement du modèle est le suivant : on détermine les vitesses de croissance moyennes \bar{G}_{mon} et \bar{G}_{agg} nécessaires pour atteindre les tailles L_{mon} et L_{agg} :

$$(IV-6) \quad \bar{G}_{agg} = \frac{L_{agg} - L_e}{t_c} \text{ et } \bar{G}_{mon} = \frac{L_{agg} - L_e}{t_c}$$

avec t_c temps de cristallisation
 L_e taille de la semence

Ensuite, on calcule la valeur de $X_{agg}^{modèle}$ par la formule suivante :

$$(IV-7) \quad X_{agg}^{modèle} = \frac{X \cdot L_{agg}^3}{(1 - X) \cdot L_{mon}^3 + X \cdot L_{agg}^3}$$

avec X, le pourcentage d'agglomérats au sein de la semence. Le facteur d'influence déterminé par le modèle s'exprime par :

$$(IV-8) \quad INF^{modèle} = X_{agg}^{modèle} \frac{L_{agg} - L_{mon}}{L_{mon}}$$

Il faut écarter les expériences 6 et 7. En effet, le paragraphe 4.1 concernant le calcul du nombre de cristaux finaux a clairement montré que, malgré les 0,2 grammes d'ensemencement, la nucléation spontanée était encore très importante. Les résultats de l'ajustement se trouvent sur le Tableau IV-9 en ce qui concerne les cinq expériences étudiées.

Exp.	\bar{G}_{mon}	\bar{G}_{agg}	$\bar{G}_{mon} / \bar{G}_{agg}$
1	$1,55 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	0,79
2	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$4,37 \cdot 10^{-7}$	0,64
5	$2,01 \cdot 10^{-7}$	$1,93 \cdot 10^{-7}$	1,04
8	$2,96 \cdot 10^{-7}$	$2,39 \cdot 10^{-7}$	1,24
9	$1,59 \cdot 10^{-7}$	$2,93 \cdot 10^{-7}$	0,54

Tableau IV-9 : Résultats de l'ajustement du modèle.

Les pourcentages d'agglomérats théoriques, ainsi que les facteurs d'influence théoriques, sont assez proches des résultats expérimentaux pour les expériences avec ensemencement (expériences 5, 8, et 9 de la Figure IV-12). Les différences peuvent s'expliquer par la présence de phénomènes tels que la nucléation, la brisure, et l'agglomération qui interviennent dans nos expériences mais qui sont négligés dans notre modèle.

Par contre, en ce qui concerne les expériences sans ensemencement, les résultats ne sont pas satisfaisants. En effet, le modèle néglige l'agglomération. Or, après la phase de nucléation, le phénomène d'agglomération semble très présent à la vue des pourcentages d'agglomérats en fin de cristallisation. Il faut donc utiliser un modèle plus évolué prenant en compte à la fois la différence de vitesse de croissance moléculaire agglomérats/monocristaux et la croissance par agglomération.

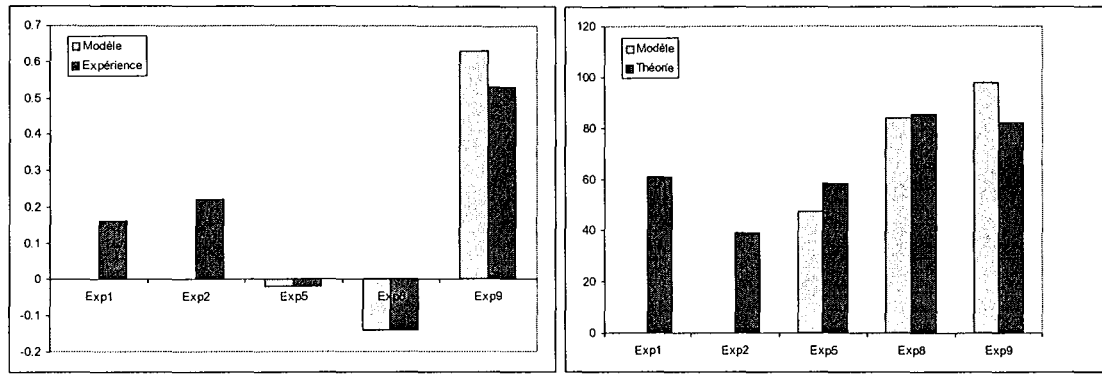


Figure IV-12 : Comparaison du modèle aux résultats expérimentaux, (a) Facteur d'influence INF, (b) pourcentage d'agglomérats en masse

IV.5.2. Modèle 2 : modèle intermédiaire

Le modèle émet l'hypothèse d'une phase d'agglomération très courte juste après la phase de nucléation ou d'ensemencement, plus ou moins forte selon les expériences. Cette phase d'agglomération est suivie d'une phase de croissance importante (30 minutes dans le cas de nos expériences). Ce modèle a été développé dans le paragraphe II.3 de la partie C.

L'ajustement du modèle se fait de la façon suivante. On choisit une valeur pour β . On en déduit donc le pourcentage d'agglomérats en masse X_M en fin de phase d'agglomération (1 minute). Ensuite, on fixe les valeurs de \bar{G}_{mon} et \bar{G}_{agg} de telle sorte que $L_{mon}^{exp.} = L_{mon}^{modèle}$ et $L_{agg}^{exp.} = L_{agg}^{modèle}$. Il est alors possible d'extraire la valeur de $X_{agg}^{modèle}$ à partir du modèle. On compare alors $X_{agg}^{modèle}$ à $X_{agg}^{exp.}$. Si les valeurs sont très différentes, on change la valeur de β . On continue à procéder ainsi jusqu'à ce que la différence $X_{agg}^{exp.} - X_{agg}^{modèle}$ atteigne un minimum. Les paramètres extraits de l'ajustement sont :

- L'indice d'agglomération I_{agg} .
- La vitesse de croissance moyenne des monocristaux \bar{G}_{mon} .
- La vitesse de croissance moyenne des agglomérats \bar{G}_{agg} .

L'indice d'agglomération quantifie l'importance de l'agglomération. Pour de la nucléation spontanée, la définition est :

$$(IV-9) \quad I_{agg} = 1 - \frac{N_{app.}}{N_{nucléé}}$$

Pour de la cristallisation avec ensemencement, la définition est :

$$(IV-10) \quad I_{agg} = 1 - \frac{N_{app.}}{N_{ensemencé}}$$

avec $N_{app.}$ = nombre de cristaux restants après la phase aggrégative.
 $N_{nucléé}$ = nombre de cristaux nucléés
 $N_{ensemencé}$ = nombre de cristaux ensemencés

Les résultats de l'ajustement du modèle se trouvent sur le Tableau IV-9, la Figure IV-13 et la Figure IV-14. On peut remarquer que l'agglomération de particules est plus importante pour l'expérience 1 (sans ensemencement) que pour les autres expériences.

Exp.	I_{agg}	\bar{G}_{mon} (m/s)	\bar{G}_{agg} (m/s)	$\bar{G}_{mon} / \bar{G}_{agg}$
1	0,43	$1,49.10^{-7}$	$1,87.10^{-7}$	0,8
2	0,13	$2,75.10^{-7}$	$4,3.10^{-7}$	0,64
5	0,23	$2,01.10^{-7}$	$1,86.10^{-7}$	1,08
8	0,09	$2,96.10^{-7}$	$2,39.10^{-7}$	1,24
9	0	$1,58.10^{-7}$	$2,93.10^{-7}$	0,54

Tableau IV-10 : Résultats de l'ajustement du modèle.

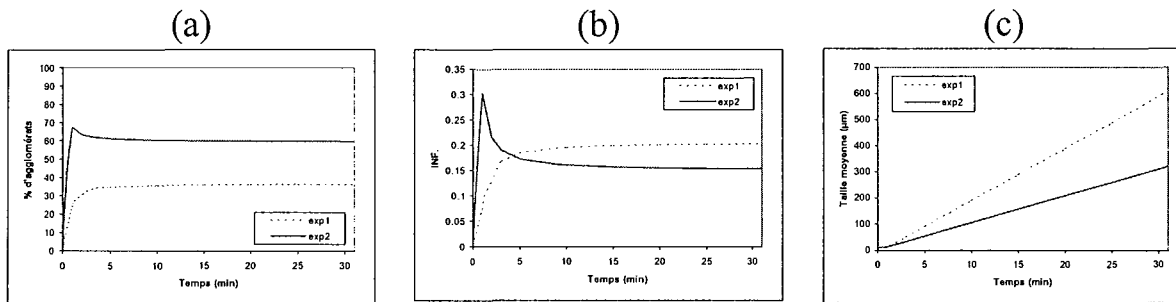


Figure IV-13 : Evolutions en masse (a) du % d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille des cristaux.

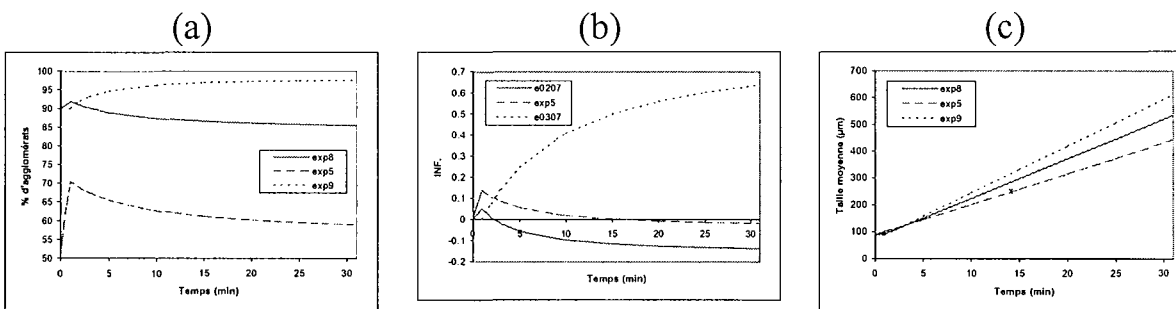


Figure IV-14 : Evolutions en masse (a) du % d'agglomérats (b) du facteur d'influence (c) de la taille des cristaux.

Les facteurs d'influence et les pourcentages d'agglomérats théoriques sont proches des résultats expérimentaux (Figure IV-15) pour toutes les expériences. Ceci permet de montrer que ce modèle plus complet représente mieux les phénomènes mis en jeu, surtout en ce qui concerne les cristallisations sans ensemencement.

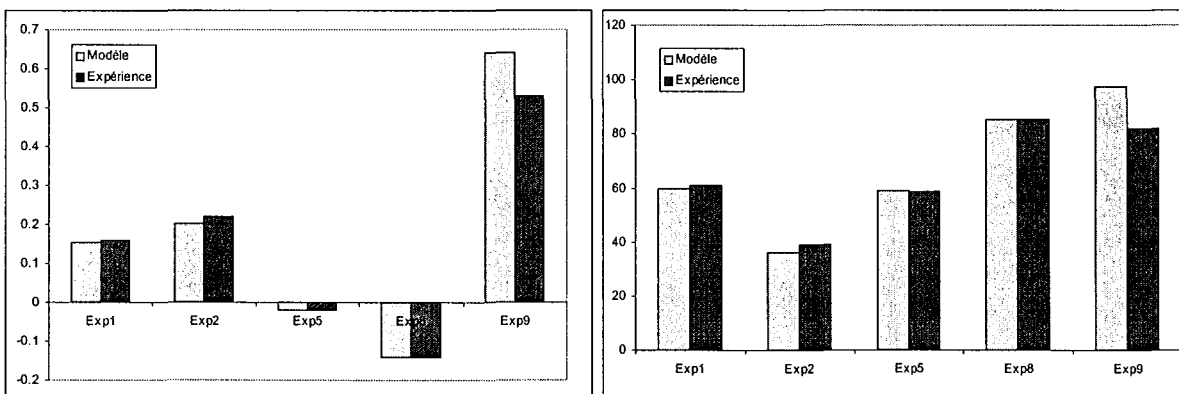


Figure IV-15 : Comparaison du modèle aux résultats expérimentaux, (a) Facteur d'influence INF, (b) pourcentage d'agglomérats en masse.

V. COMPARAISON DES TROIS PROCÉDES

Ce paragraphe fait la synthèse des différents résultats obtenus sur les trois procédés de fabrication du sulfate de cuivre (i.e. en réacteur continu à lit fluidisé par refroidissement, en réacteur fermé par refroidissement et en réacteur fermé par évaporation). Un préfixe a été ajouté pour distinguer les différents types de procédés (LF pour le lit fluidisé, RFE pour le réacteur fermé par évaporation et RFR pour le réacteur fermé par refroidissement).

V.1. Pourcentages d'agglomérats en masse

Les pourcentages d'agglomérats obtenus pour les différentes expériences des différents procédés se trouvent dans le Tableau V-1. Il apparaît que les pourcentages d'agglomérats sont plus importants dans le cristalliseur à lit fluidisé que dans les deux autres types de cristalliseur.

	% d'agglomérats
LF1	96
LF2	90
LF3	94
LF4	83
LF5	75
LF6	95
LF7	95
LF8	89
RFE1	60,95
RFE2	39
RFE3	36,15
RFE4	73
RFE5	58,54
RFE6	69,03
RFE7	73,2
RFE8	85,23
RFE9	82
RFR1	64
RFR2	63

Tableau V-1 : Pourcentage d'agglomérats en masse pour les différentes expériences.

V.2. ANALYSE GLOBALE TAILLE/FORME

Les valeurs moyennes en masse des paramètres morphologiques sont présentées dans le Tableau V-2. La mise en commun de tous les résultats et leur analyse par ACP (Figure V-1) met en évidence trois zones correspondant aux trois types de procédés :

- La zone 1 correspond aux expériences de cristallisation en réacteur fermé par évaporation. Les cristaux obtenus sont plus allongés (F_{\max}/F_{\min} , F_{\max}/D_{eq} , Ω_1) et moins irréguliers (Indice de Concavité, Circularité, Ω_2) que pour la

cristallisation en lit fluidisé. Par contre, ils sont légèrement plus allongés et irréguliers que pour la cristallisation en réacteur fermé par refroidissement.

- La zone 2 correspond aux expériences de cristallisation en lit fluidisé par refroidissement. Les cristaux obtenus sont plus irréguliers et moins allongés que pour les deux autres types de procédés (le phénomène d'agglomération étant très important).
- La zone 3 correspond à la cristallisation en réacteur fermé par refroidissement.

	C	I.C.	F_{\max}/F_{\min}	F_{\max}/D_{eq}	Ω_1	Ω_2
LF1	2,26	0,192	1,52	1,39	0,638	0,153
LF2	2,09	0,168	1,59	1,44	0,67	0,139
LF3	2,17	0,177	1,53	1,4	0,651	0,147
LF4	2,11	0,16	1,62	1,43	0,657	0,134
LF5	1,89	0,12	1,67	1,44	0,665	0,116
LF6	2,33	0,206	1,53	1,42	0,643	0,16
LF7	2,29	0,184	1,51	1,38	0,644	0,149
LF8	2,1	0,166	1,62	1,45	0,657	0,141
RFE1	1,78	0,113	1,99	1,52	0,6	0,107
RFE2	1,73	0,114	1,82	1,47	0,629	0,117
RFE3	1,85	0,081	2,61	1,66	0,559	0,09
RFE4	1,85	0,139	1,74	1,43	0,637	0,115
RFE5	1,67	0,102	1,88	1,48	0,636	0,113
RFE6	1,83	0,14	1,9	1,52	0,62	0,132
RFE7	1,68	0,098	1,85	1,45	0,65	0,115
RFE8	2,13	0,201	1,71	1,48	0,61	0,167
RFE9	1,86	0,139	1,76	1,43	0,65	0,125
RFR1	1,36	0,082	1,64	1,41	0,68	0,102
RFR2	1,5	0,086	1,7	1,41	0,667	0,105

Tableau V-2 : Valeurs moyennes en masse des paramètres morphologiques.

Les valeurs des tailles moyennes en masse des différentes expériences se trouvent dans la Figure V-2. Le cristalliseur fermé par refroidissement produit des cristaux plus gros que le cristalliseur fermé par évaporation, qui lui-même produit des cristaux plus gros que le cristalliseur à lit fluidisé.

Au niveau granulométrique et morphologique, il apparaît que les expériences RFR1 et RFE3 donnent des cristaux de taille comparable (550 μm), mais de formes plutôt différentes (les cristaux obtenus par RFE3 sont beaucoup plus allongés que ceux obtenus par RFR1). Les expériences RFE4, RFE9 et l'expérience LF5 donnent des cristaux de forme similaire, mais de tailles différentes (500-600 μm pour RFE4 et RFE9, 200 μm pour LF5).

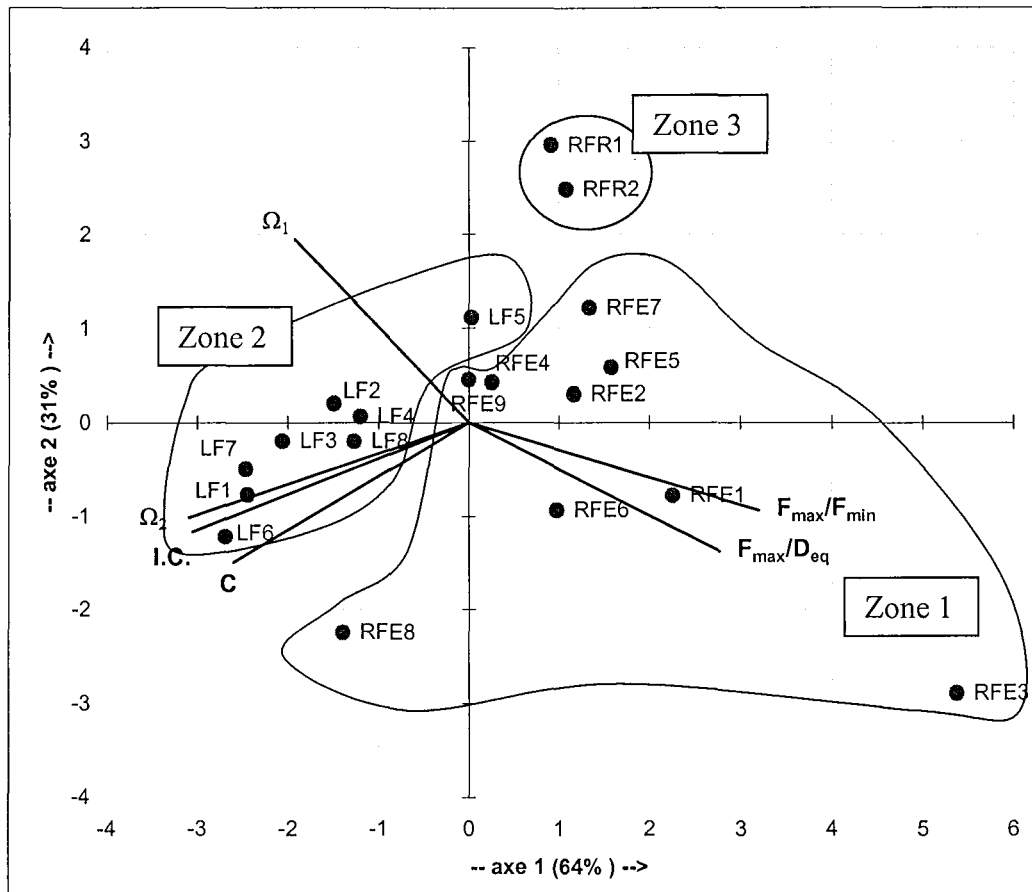


Figure V-1 : Morphologie des cristaux pour les différentes expériences.

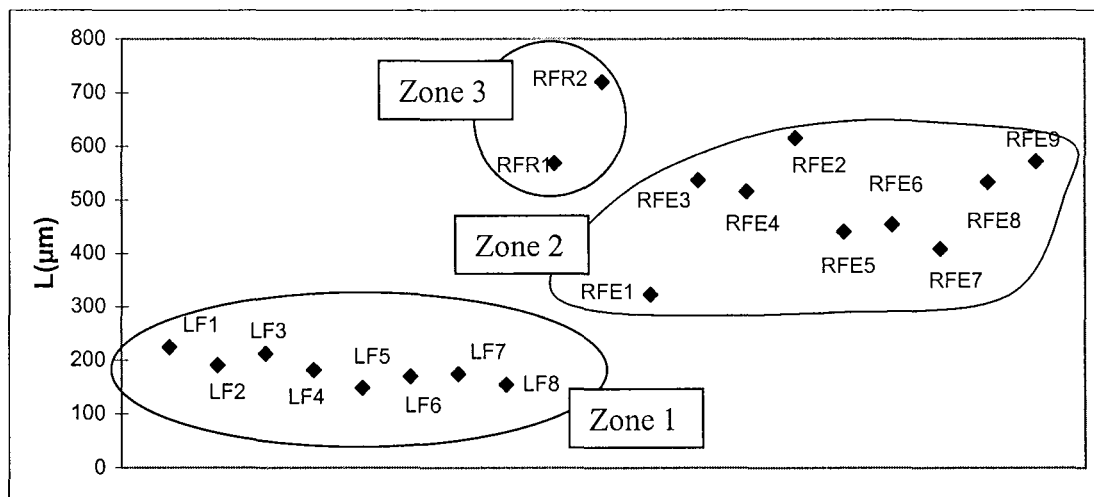


Figure V-2 : Taille moyenne en masse obtenue pour les différentes expériences.

V.3. CONCLUSION

Les trois procédés de fabrication du sulfate de cuivre pentahydrate produisent des cristaux plutôt différents tant au niveau de la granulométrie que de la morphologie. Il est donc possible de maîtriser la qualité du produit par le choix d'un type de procédé et de conditions opératoires adéquates.

PARTIE E : ETUDES DE PRECIPITATION

OXALATE DE CALCIUM

-

SULFATE DE BARYUM

TABLE DES MATIERES

I. PRECIPITATION DE L'OXALATE DE CALCIUM	159
I.1. INTRODUCTION	159
I.2. MATERIELS ET METHODES	160
I.3. REPETABILITE DES EXPERIENCES	161
I.4. CARACTERISATION GLOBALE TAILLE/FORME.....	162
I.5. CLASSIFICATION AUTOMATIQUE DES CRISTAUX.....	163
I.6. RESULTATS.....	167
I.6.1. Répartition des hydrates	167
I.6.2. Agglomération.....	167
I.6.3. La croissance directionnelle	168
I.7. MODELISATION	169
I.7.1. Modélisation de la croissance directionnelle.....	169
I.7.2. Modélisation du procédé	173
II. PRECIPITATION DU SULFATE DE BARYUM	177
II.1. INTRODUCTION.....	177
II.2. MATERIELS ET METHODES	177
II.3. REPETITION D'UNE EXPERIENCE.....	180
II.4. CARACTERISATION GLOBALE TAILLE/FORME	182
II.5. CLASSIFICATION AUTOMATIQUE	184
II.6. RESULTATS	185
II.6.1. Croissance directionnelle des monocristaux	185
II.6.2. Débit d'alimentation et type d'injection	186
II.6.3. Influence du macro- et du micro-mélange	188

I. PRECIPITATION DE L'OXALATE DE CALCIUM

I.1. INTRODUCTION

Il existe quatre espèces distinctes de cristaux d'oxalate de calcium. Trois d'entre elles sont hydratées et peuvent apparaître au cours d'une précipitation : l'oxalate de calcium monohydraté (COM), l'oxalate de calcium dihydraté (COD) et l'oxalate de calcium trihydraté (COT). La dernière est l'oxalate de calcium anhydre, qui s'obtient par chauffage d'une ou plusieurs des formes précédentes.

L'oxalate de calcium monohydraté (whelellite) est l'espèce qui est thermodynamiquement la plus stable. Sa structure cristallographique est monoclinique, sa densité est de $2,23 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et sa masse molaire est de $146,12 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$.

L'oxalate de calcium dihydraté (weddellite) est une forme métastable qui existe rarement en tant que minéral à l'état naturel. Sa structure cristallographique est tétragonale, sa densité est de $1,99 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et sa masse molaire est comprise entre $164,13 \cdot 10^{-3}$ et $173,14 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$.

L'existence d'une forme trihydratée de l'oxalate de calcium n'a été établie rigoureusement qu'en 1962. Ce cristal est peu stable, se transformant rapidement en COM à température ambiante. Sa structure cristalline est quant à elle triclinique, sa densité a été estimée à $1,8 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et sa masse molaire est de $182,15 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$. A 22°C , le produit de solubilité est $K_s = 2.162 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2.\text{l}^{-2}$.

De nombreuses études ont déjà été menées sur la précipitation de l'oxalate de calcium. Garside et al. (1982) ont étudié l'effet de la température sur la précipitation de l'oxalate de calcium en réacteur continu parfaitement agité. Par des expériences à l'échelle laboratoire, Brecevic et al. (1989) ont observé l'influence de facteurs tels que la composition initiale de l'alimentation et le type d'agitation sur la répartition en hydrates. De même, Houcine et al. (1997) ont étudié l'influence de facteurs similaires, mais cette fois-ci à l'échelle pilote. Récemment, Bramley et al. (1997) se sont intéressés à l'aggrégation de l'oxalate de calcium.

L'oxalate de calcium a un intérêt du point de vue médical. En effet, les calculs urinaux contiennent majoritairement des cristaux d'oxalate de calcium. Tomazic et Nancollas (1979), et Lepage et Tawashi (1982) ont étudié les cinétiques de dissolution de l'oxalate de calcium dans de l'eau pure ou des solutions salines imitant l'urine. Le développement des hydrates en présence de diverses substances a été étudié par de nombreux auteurs : acide L-glutamique par DeLong et Briedis (1985), acides polyhydroxycarboxyliques par Grases et al. (1988), mucine par Akbarich et Tawashi (1991), chlorure de dodécylammonium par Skrtic et al. (1992).

De nouvelles techniques ont été proposées pour suivre la croissance des hydrates d'oxalate de calcium basées sur la consommation de ^{45}Ca ou sur un micro-cristalliseur (DeLong et Briedis, 1985). Toutes ces études sont basées sur des outils de mesure classiques (granulomètres, diffraction X, et analyse thermogravimétrique) et les changements morphologiques sont observés de façon qualitative comme dans la plupart des études de précipitation.

L'objectif du présent travail est d'étudier la précipitation de l'oxalate de calcium en réacteur semi-fermé par simple ou double injection. Une classification automatique des cristaux en différents groupes morphologiques sera mise au point et validée. L'influence de diverses conditions opératoires et stratégies d'alimentation sur la répartition en oxalate de calcium mono-, di-, et tri-hydrate, sur l'agglomération et sur la taille des cristaux sera quantifiée. Une modélisation à la fois granulométrique et morphologique du procédé, faisant intervenir des modèles simples de croissance et d'agglomération, sera développée afin d'expliquer les résultats expérimentaux.

I.2. MATERIELS ET METHODES

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur double enveloppe en acier inoxydable de deux litres (Figure I-1) à une vitesse d'agitation constante de 500 tours par minute. Une turbine Rushton a été utilisée pour l'agitation. La température a été fixée à 22°C. Le réacteur contenait initialement de l'eau déionisée ($V_0 = 1,6$ l). Des volumes égaux d'oxalate de potassium (V_K) et de chlorure de calcium (V_{Ca}) ont été ensuite ajoutés avec $V_K = V_0/\alpha$ et $\alpha = 100$. Des expériences sont conduites à différents débits d'alimentation et selon deux configurations (Tableau I-1):

- Jet simple (K_2Ox dans $CaCl_2$ +eau).
- Jet double (K_2Ox et $CaCl_2$ dans eau)

Les concentrations ont été calculées de façon à obtenir une sursaturation globale σ égale à 190 ($\sigma = \frac{[Ox^{2-}][Ca^{2+}]}{K_s} - 1$).

A la fin de chaque manipulation, 1 à 2 cm³ de solution sont prélevés. Les cristaux sont alors soigneusement étalés sur du papier filtre à l'aide d'une pompe pharmaceutique. Après filtration et séchage, des morceaux de filtre sont fixés à un support puis métallisés (fine couche d'or) afin d'être examinés par microscopie électronique à balayage. Environ 80 cristaux par échantillon sont analysés.

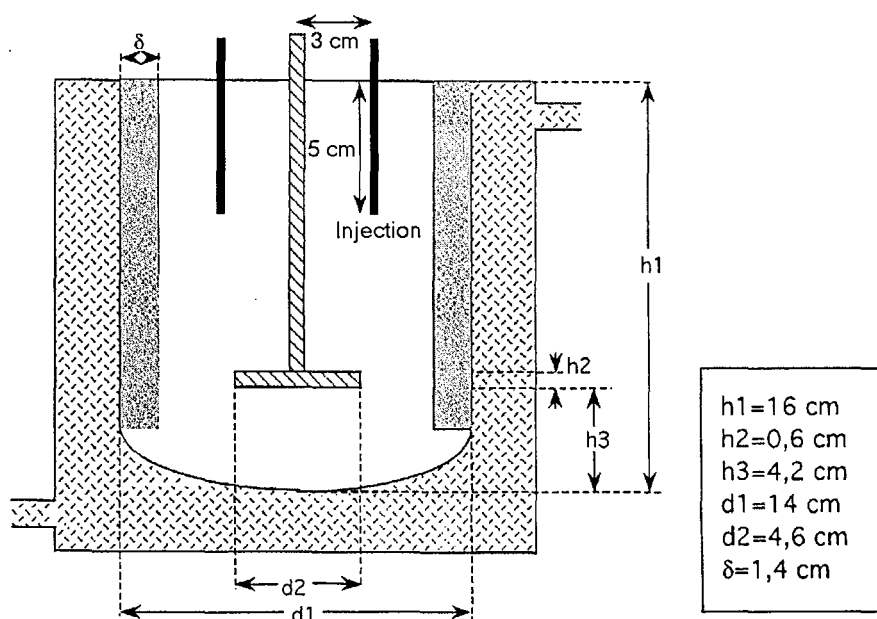


Figure I-1 : Schéma du réacteur.

La concentration des ions en solution durant la cristallisation est obtenue à partir des mesures des conductivités électriques à l'aide d'une sonde conductimétrique calibrée (Radiometer, Copenhagen, Denmark), connectée à un conductimètre CD810 (Tacussel, Villeurbanne, France). La relation entre la conductivité et les concentrations est exprimée en utilisant les conductivités à dilution infinie de chaque espèce ionisée (voir annexe C pour les calculs). La sursaturation est définie par $\sigma = \frac{[Ox^{2-}][Ca^{2+}]}{K_s} - 1$. K_s est le produit de solubilité dont la valeur à 22°C trouvée dans la littérature (Packter et Chauhan, 1975) est égale à $2,162 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$.

Expérience	Stratégie d'alimentation	Débit d'alimentation (ml/h)	Temps d'alimentation
1	jet double	10	1 h 36 min
2	jet double	80	12 min
3	jet double	300	3 min 12 s
4	jet double	800	1 min 12 s
5	jet double	infini	6 s
6	jet simple	10	1 h 36 min
7	jet simple	80	12 min
8	jet simple	300	3 min 12 s
8' (répétition de exp8)	jet simple	300	3 min 12 s
9	jet simple	800	1 min 12 s
10	jet simple	infini	6 s

Tableau I-1 : Conditions opératoires.

I.3. REPETABILITE DES EXPERIENCES

Les résultats de la répétition de l'expérience 8 se trouvent dans le Tableau I-2. Au niveau des valeurs moyennes, les résultats sont tout à fait satisfaisants pour tous les paramètres (y compris la simplicité). En ce qui concerne la granulométrie, la représentativité est correcte à la fois du point de vue de la taille moyenne et de la forme de la distribution. En ce qui concerne la morphologie, des problèmes subsistent au niveau du test sur l'écart-type.

	α (%) Moyenne	α (%) Ecart-type	α (%) Distribution
Diamètre	15.2	31	0.3
C	70.2	0.07	8.3
F_{\max}/F_{\min}	39.3	0.44	7.3
F_{\max}/D_{eq}	13.9	22.1	6.4
Ω_1	61.8	45.7	34
Ω_2	57	9.8	47
IC	81.2	0.027	14
ξ	49	0.75	46

Tableau I-2 : Tests d'hypothèse sur la répétition de l'expérience 8.

I.4. CARACTERISATION GLOBALE TAILLE/FORME

Les résultats granulométriques font apparaître un comportement différent selon le mode d'injection. En ce qui concerne l'injection double (\diamond), la taille moyenne en nombre augmente lorsque le débit d'injection augmente (Figure I-2). En ce qui concerne l'injection simple (\blacksquare), la taille moyenne passe par un minimum qui se situe pour un débit d'environ 300 ml/h. Ces résultats sont délicats à interpréter car ils sont les conséquences de la compétition entre la nucléation (primaire et secondaire), la croissance et l'agglomération. Cette compétition est influencée par le débit d'alimentation, mais aussi par des phénomènes de mélange et de micromélange.

Au niveau de la morphologie des cristaux obtenus (voir Figure I-3), l'expérience 6 se distingue par des cristaux très irréguliers au niveau des contours (la circularité, Ω_2 et I.C. sont grands) et peu robustes (Ω_1 est petit et F_{\max}/D_{eq} est grand). L'expérience 1 (injection simple et faible débit d'alimentation) se distingue des autres expériences par des cristaux plus allongés (F_{\max}/F_{\min} est grand) et plus simples du point de vue du relief (ξ est grand). Les caractéristiques morphologiques des différentes expériences se trouvent dans le Tableau I-3.

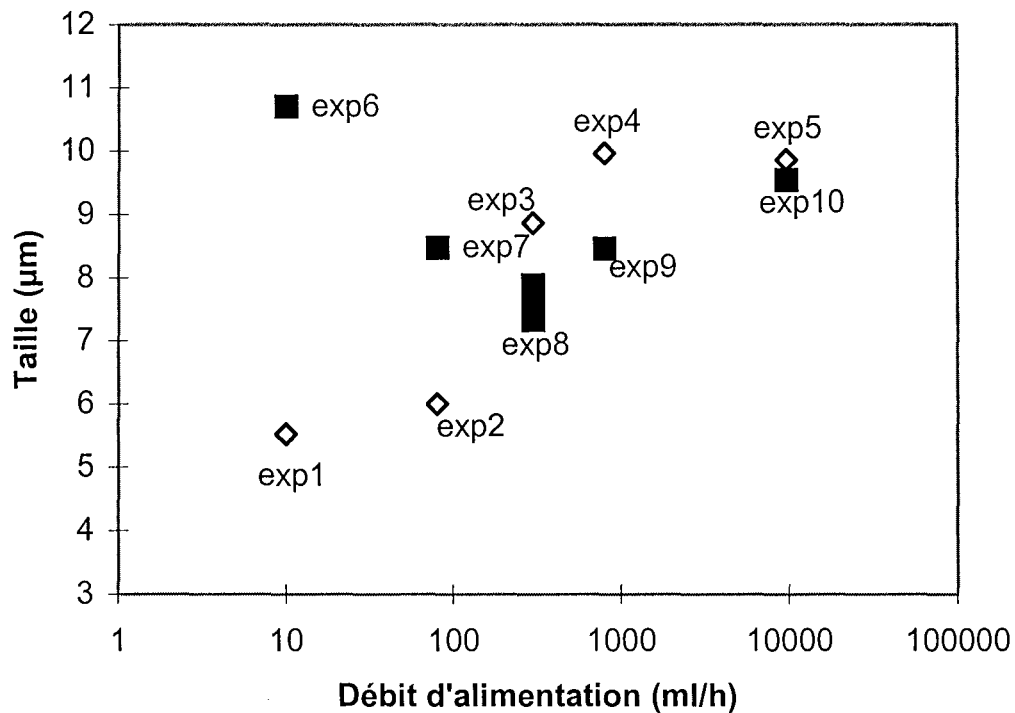


Figure I-2 : Evolution de la taille moyenne des cristaux en fonction du débit d'alimentation.

(\diamond : injection double, \blacksquare : injection simple).

Les expériences 4 et 6 donnent des cristaux de taille moyenne identique (environ 10 μm) mais cependant de morphologie différente. Il existe donc des possibilités de choix de conditions opératoires en fonction des caractéristiques finales désirées.

	Circularité	F_{\max}/F_{\min}	F_{\max}/D_{eq}	Ω_1	Ω_2	I.C.	ξ
exp7	1.963	1.916	1.499	0.59	0.127	0.162	0.271
exp8	1.945	2.048	1.518	0.576	0.129	0.141	0.288
exp8'	1.913	1.983	1.475	0.583	0.121	0.136	0.3
exp10	2.046	2.096	1.554	0.579	0.128	0.161	0.336
exp3	1.905	2.179	1.522	0.55	0.116	0.125	0.33
exp2	2.1	1.921	1.537	0.57	0.159	0.196	0.458
exp1	1.826	2.252	1.563	0.561	0.126	0.12	0.543
exp5	2.269	2.176	1.651	0.561	0.151	0.213	0.33
exp4	2.177	1.998	1.534	0.572	0.133	0.182	0.202
exp6	2.74	2.03	1.62	0.522	0.19	0.278	0.442
exp9	2.146	1.972	1.511	0.571	0.146	0.173	0.316

Tableau I-3 : Valeurs moyennes des paramètres morphologiques pour les expériences réalisées.

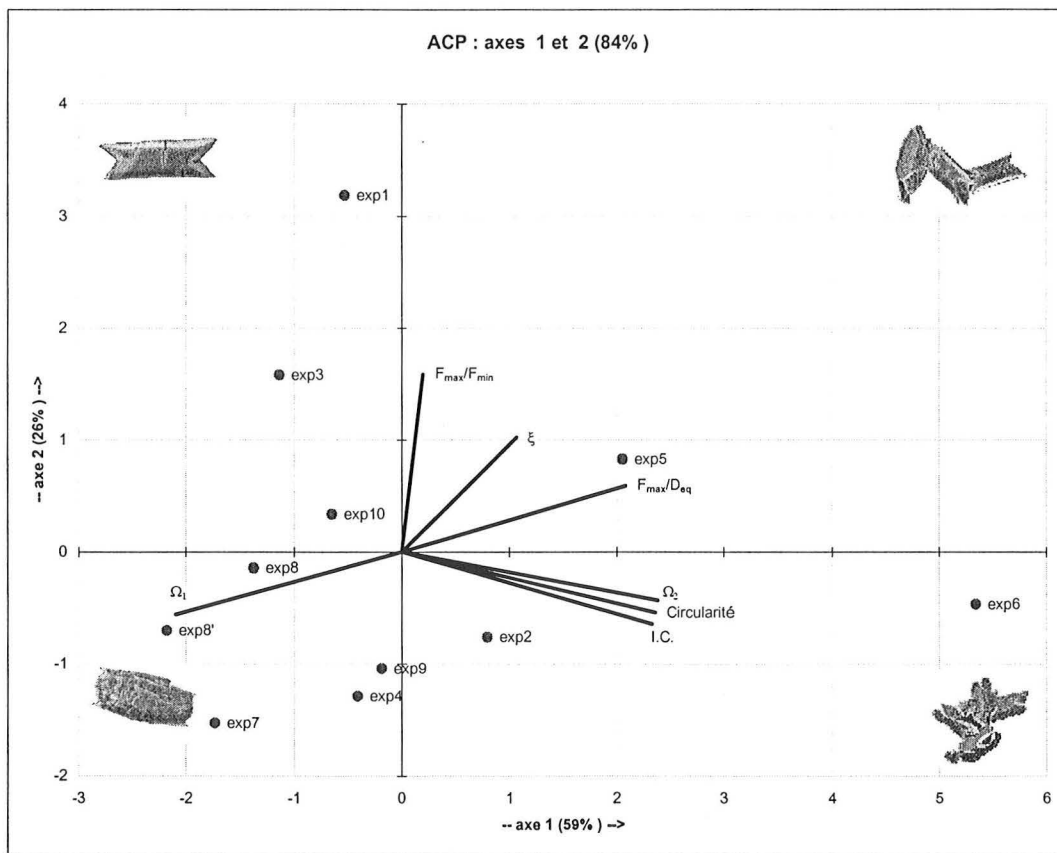


Figure I-3 : Morphologie des cristaux (par ACP) pour les différentes expériences réalisées.

I.5. CLASSIFICATION AUTOMATIQUE DES CRISTAUX

Les formes des cristaux peuvent se répartir en cinq groupes morphologiques (Figure I-4) : les monohydrates qui peuvent se présenter sous deux faces (monohydrates1 et monohydrates2) selon les cinétiques de croissance de chaque face, les dihydrates, les trihydrates et les agglomérats. Les paramètres utilisés pour la classification automatique sont les six paramètres 2D habituels et le paramètre pseudo-3D.

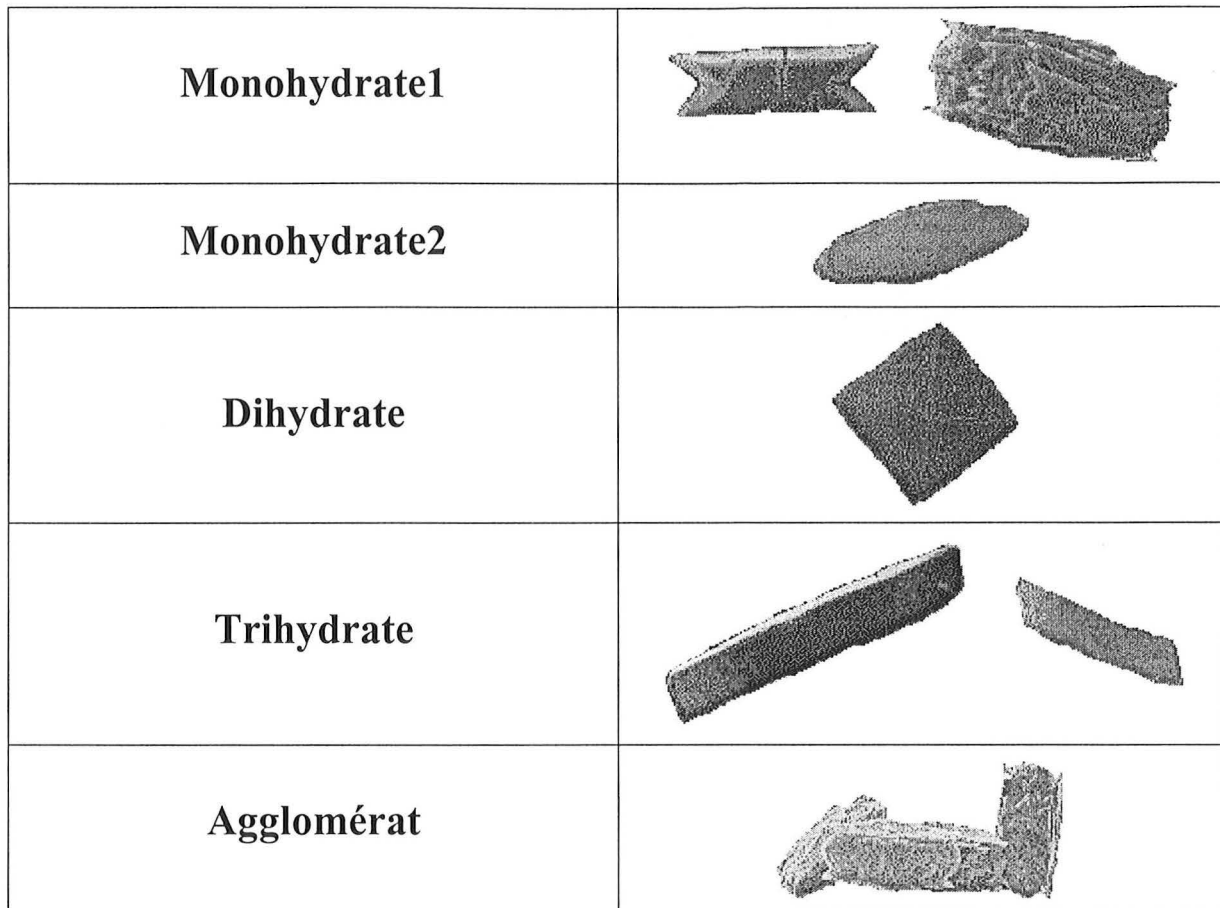


Figure I-4 : Classification des cristaux d'oxalate de calcium.

Comment distinguer ces différents groupes morphologiques ? Le Tableau I-4 donne les caractéristiques morphologiques moyennes des cinq groupes définis précédemment. La Figure I-5 représente les résultats de l'Analyse Factorielle Discriminante sur les différents groupes morphologiques.

	F_{\max}/F_{\min}	F_{\max}/D_{eq}	C	I.C.	Ω_2	Ω_1	ξ
Monohydrate1	2,3	1,527	1,837	0,095	0,095	0,572	0,326
Monohydrate2	2,644	1,596	1,447	0,006	0,033	0,535	0,587
Dihydrate	1,356	1,21	1,204	0,005	0,022	0,781	0,904
Trihydrate	2,938	1,713	1,831	0,078	0,085	0,525	0,715
Agglomérat	1,737	1,535	2,486	0,269	0,201	0,569	0,33

Tableau I-4 : caractéristiques morphologiques des différents groupes.

Les trihydrates se distinguent principalement par leur forme très allongée (les valeurs F_{\max}/F_{\min} et F_{\max}/D_{eq} sont élevées), leur relief plutôt inexistant (ξ élevé), et leur faible concavité (valeurs I.C. et Ω_2 faibles). C'est le groupe le moins bien discriminé (les points sont éparés sur la Figure I-5) : ceci est dû au fait que les cristaux d'oxalate de calcium trihydratés sont très fins, donc très fragiles, et ils sont souvent soit légèrement cassé ou fissurés, soit enroulés sur eux-mêmes. Les dihydrates se distinguent par leur forme carrée (F_{\max}/F_{\min} et F_{\max}/D_{eq} faibles et Ω_1 élevée), leur relief inexistant (ξ proche de 1) et leur très faible concavité (I.C. et Ω_2 très faibles). Les agglomérats se distinguent par l'importance de leurs concavités (I.C., Ω_2 et C) et par un relief assez marqué (ξ est faible). Les monohydrates1 se distinguent par la légère

irrégularité de leurs contours (I.C., Ω_2 et C) et un relief plutôt marqué (dû à des fissures ou bien à de la stratification). Enfin les monohydrates2 se distinguent par leur allongement (moins allongés que les trihydrates mais plus que les dihydrates), un relief quasi inexistant (ξ est plutôt élevé), et une très faible concavité (I.C. et Ω_2 très faibles).

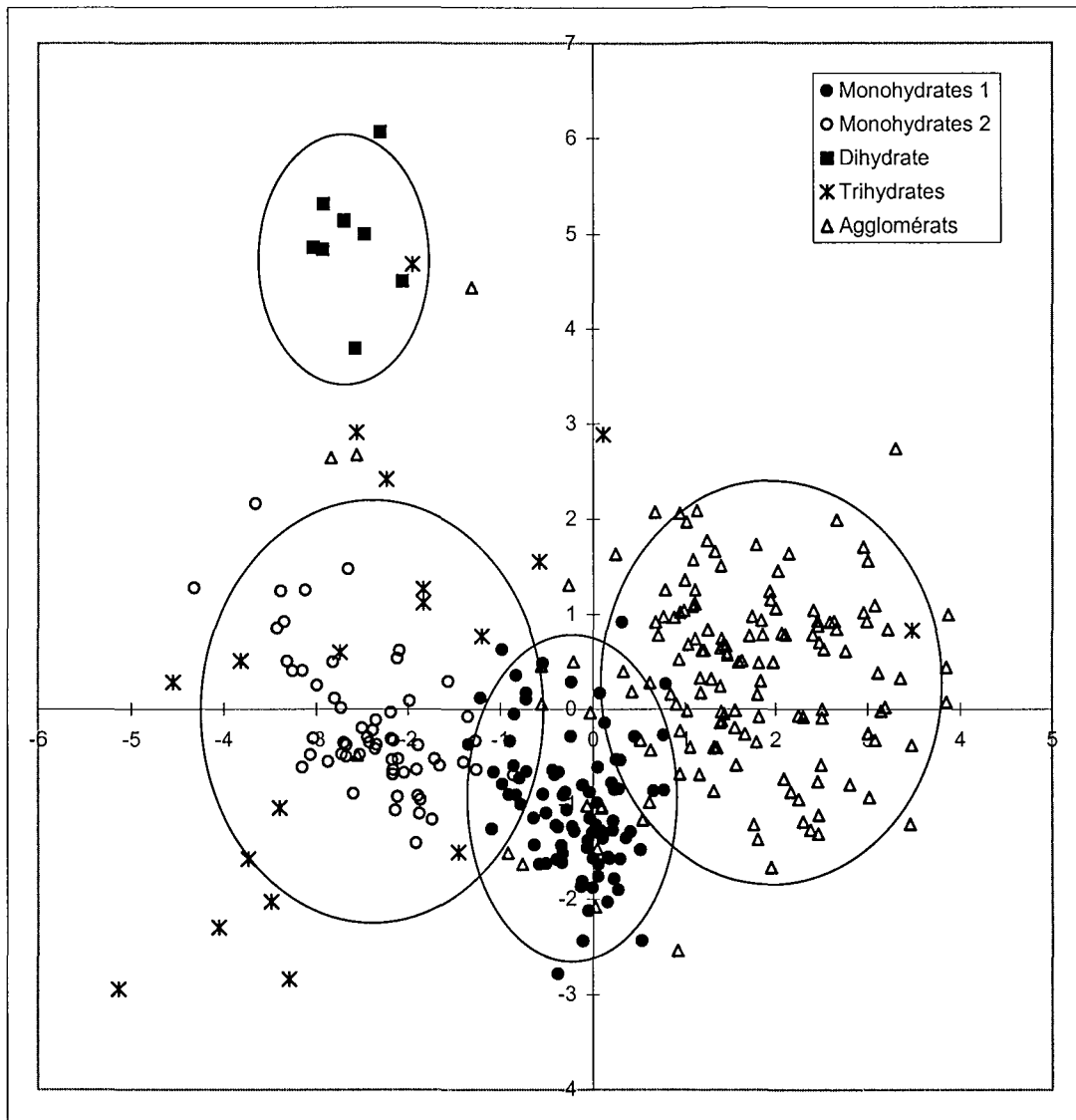


Figure I-5 : Représentation bidimensionnelle de l'Analyse Factorielle Discriminante.

Les résultats de la classification automatique sont présentés dans le Tableau I-5. Les pourcentages de cristaux bien classés par rapport à une classification à l'oeil sont tous supérieurs à 70%. Les principales erreurs de classification sont dues au fait que, même au sein d'un groupe morphologique donné, les formes varient quelque peu (par exemple, voir le groupe monohydrate1 de la Figure I-4). Lorsque ces formes varient trop, il devient délicat de reconnaître de façon automatique à quel groupe ils appartiennent (car ce sont des petits détails qui permettent de les reconnaître). Il serait possible de parfaire la classification en ajoutant des paramètres morphologiques. Par exemple, l'ajout des descripteurs de Fourier pourrait être intéressant ici afin de mieux distinguer certaines formes convexes assez similaires (les trihydrates des monohydrates2 par exemple).

Cependant, même si la classification automatique fait des erreurs, les résultats obtenus sont corrects, et permettent de comparer de façon fiable des échantillons inconnus comme le montre les exemples de la Figure I-6 et de la Figure I-7 qui confrontent les résultats de la classification automatique à ceux de la classification manuelle.

Expérience	% de cristaux bien classés
1	85
2	91
3	80
4	86
5	73
6	84
7	87
8	91
9	94
10	84

Tableau I-5 : Résultats de la classification automatique.

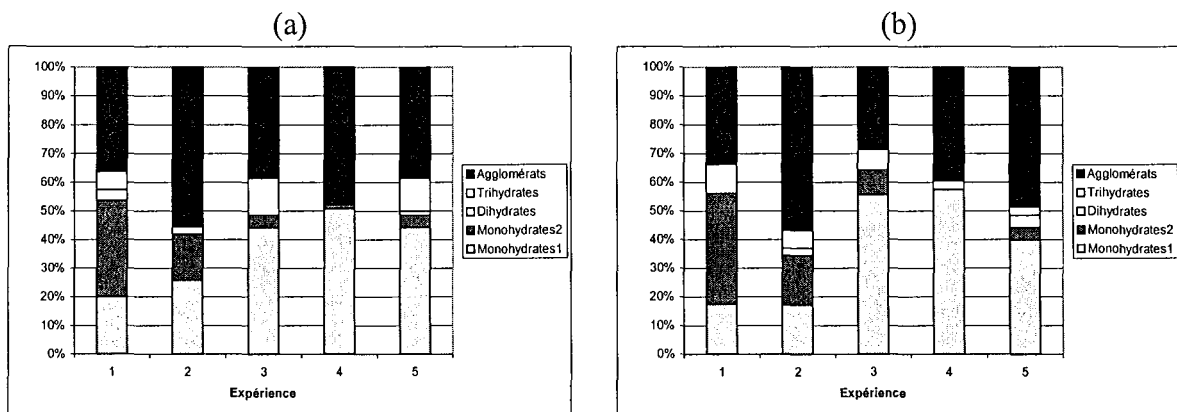


Figure I-6 : comparaison des classifications pour les expériences double-jet, (a) manuelle, (b) automatique.

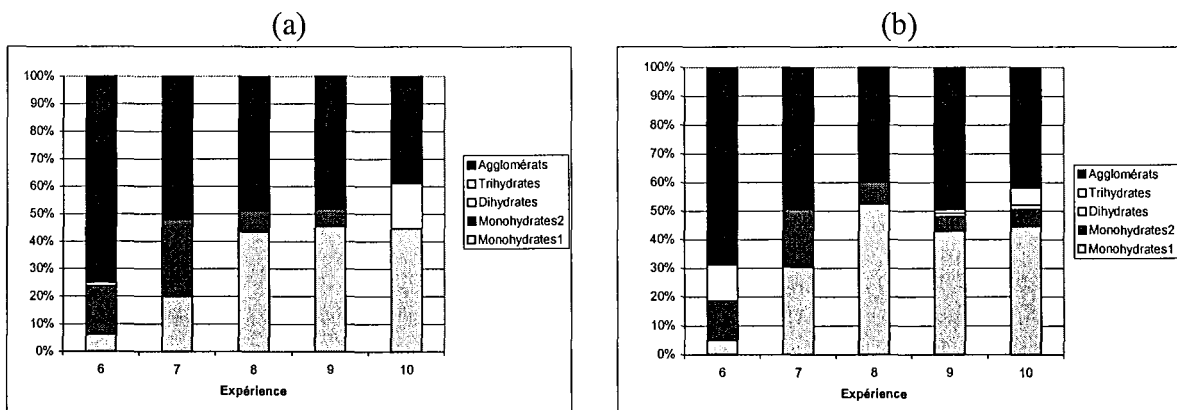


Figure I-7 : comparaison des classifications pour les expériences simple-jet, (a) manuelle, (b) automatique.

La classification automatique prend toute sa valeur lorsque le nombre de particules étudiées est important. N'étant pas dans ce cas, nous nous contenterons d'utiliser les résultats de la classification manuelle dans la suite de l'étude.

I.6. RESULTATS

I.6.1. Répartition des hydrates

Dans la mesure où l'on veut obtenir un hydrate précis, il est important d'étudier la répartition des hydrates en fonction des conditions opératoires. Nous avons donc calculé le pourcentage de chaque hydrate au sein de la population des monocristaux est calculé. La précision est d'environ 10% (Figure I-8b). Les cristaux monohydratés sont la forme la plus stable et sont prédominants dans toutes les expériences (Figure I-8). Les dihydrates sont très rares et presque négligeables. Pour le mode d'injection double, l'évolution des cristaux trihydratés est plutôt irrégulier alors que pour l'injection simple, les cristaux trihydratés apparaissent uniquement pour un débit d'injection infini.

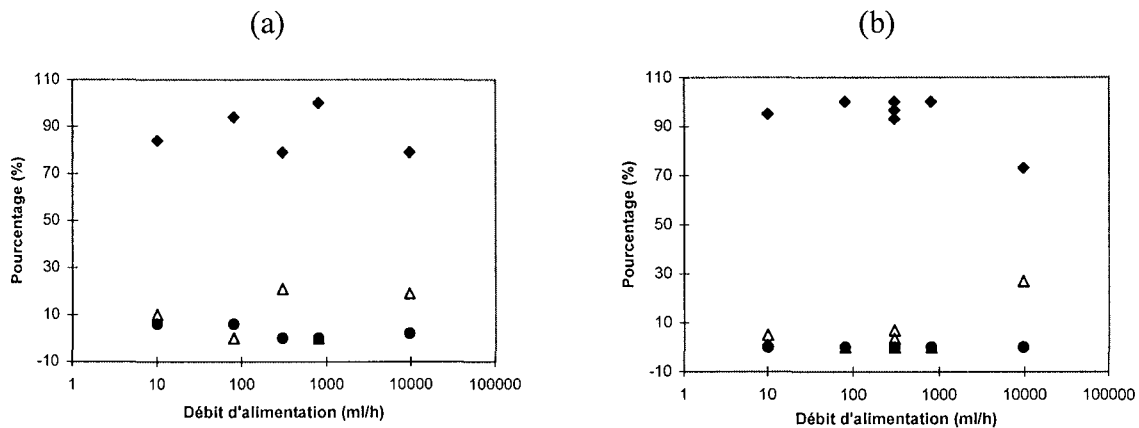


Figure I-8 : Répartition des hydrates : (a) jet double, (b) jet simple.
(◆ : monohydrates, ● : dihydrates, Δ : trihydrates).

I.6.2. Agglomération

Dans nos expériences, les résultats sont très différents selon le mode d'injection. Dans le cas de l'injection double, la taille des agglomérats a la même évolution que celle des monocristaux (Figure I-9a). Dans le cas de l'injection simple, les évolutions des monocristaux et des agglomérats sont opposées (Figure I-9b).

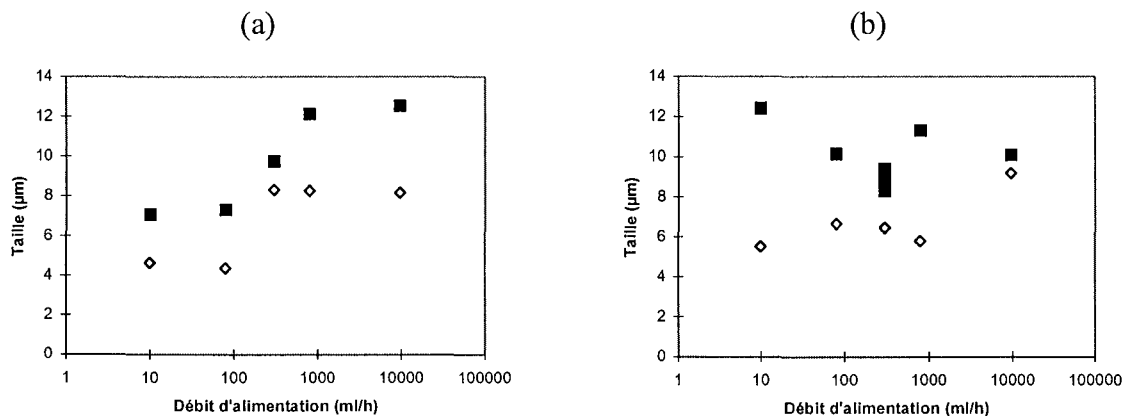


Figure I-9 : Evolution des tailles moyennes en nombre : (a) jet double, (b) jet simple.
(◇ : Monocristaux, ■ : agglomérats).

L'influence de l'agglomération sur la taille est négligeable pour les expériences 3 (jet double et 300 ml/h) et 10 (jet simple et 9600 ml/h) (Figure I-10b) alors que le pourcentage d'agglomérats est de 40% (Figure I-10a). En ce qui concerne les autres expériences, l'agglomération a un effet plus important, particulièrement pour les expériences 2 (jet double et 80 ml/h), 6 (jet simple et 10 ml/h) et 9 (jet simple et 800 ml/h) où, en fait, la taille finale des cristaux est plutôt due à la croissance des agglomérats qu'à la croissance des monocristaux (croissance pure).

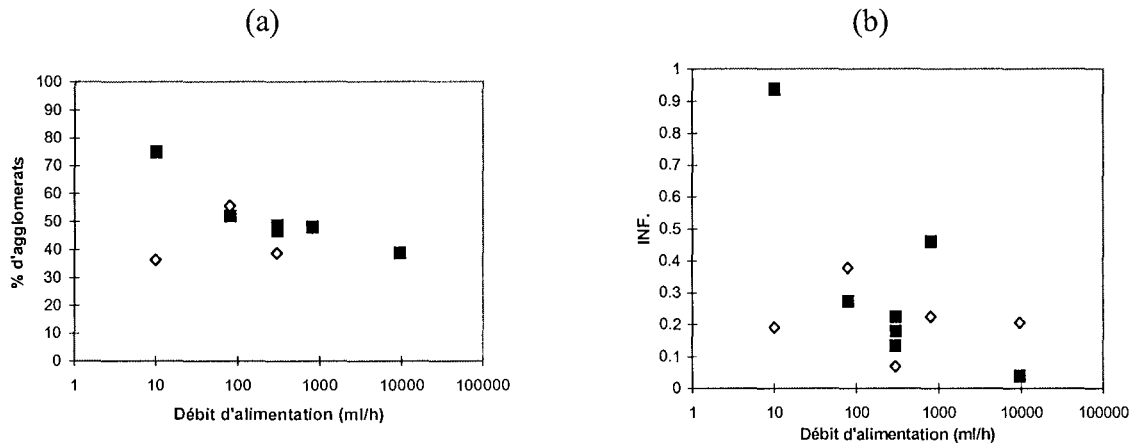


Figure I-10 : (a) Evolution du pourcentage d'agglomérats, (b) Evolution du facteur d'influence.

(◇ : jet double, ■ : jet simple).

I.6.3. La croissance directionnelle

Le fait d'observer les monocristaux d'oxalate de calcium monohydraté suivant des faces différentes permet d'accéder à des informations relatives à la croissance propre de chaque face cristalline, et donc de quantifier la croissance directionnelle de ces cristaux. Les évolutions du pourcentage de monohydrates2 au sein de la population des monohydrates (Figure I-11a) et du paramètre d'allongement F_{\max}/F_{\min} (Figure I-11b) des monohydrates1 met en évidence ce phénomène.

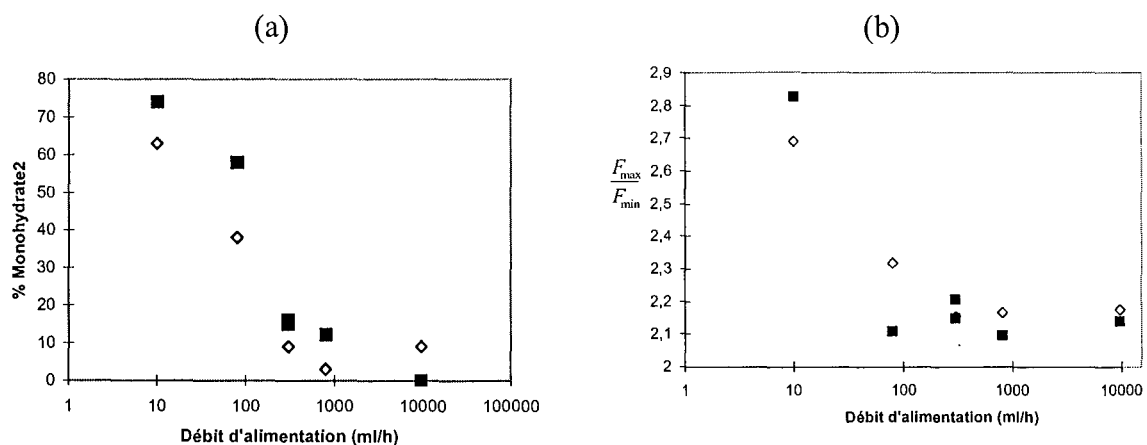


Figure I-11 : (a) Evolution du pourcentage de monohydrates2, (b) Evolution de F_{\max}/F_{\min} pour les monohydrates 1.

(◇ : double feed, ■ : single feed).

I.7. MODELISATION

I.7.1. Modélisation de la croissance directionnelle

La mise en évidence de la croissance directionnelle et sa mesure nous donne la possibilité de la modéliser, et ainsi de déterminer les cinétiques de croissance par face de l'oxalate de calcium monohydraté.

La forme des monocristaux monohydratés est approximativement rectangulaire, ce qui facilite leur caractérisation par trois dimensions L_1 , L_2 et L_3 (Figure I-12). Le diamètre géodésique ($2 \times \omega_1 \times$ nombre de $\mu\text{m}/\text{pixel}$) est utilisé pour mesurer L_2 et L_3 . L_1 est défini par $L_1 = S_p/L_2$ (approximation d'un rectangle) où S_p est la surface projetée du cristal. Une fois ces paramètres déterminés, il est possible d'estimer la croissance directionnelle en appliquant la théorie classique de croissance par face.

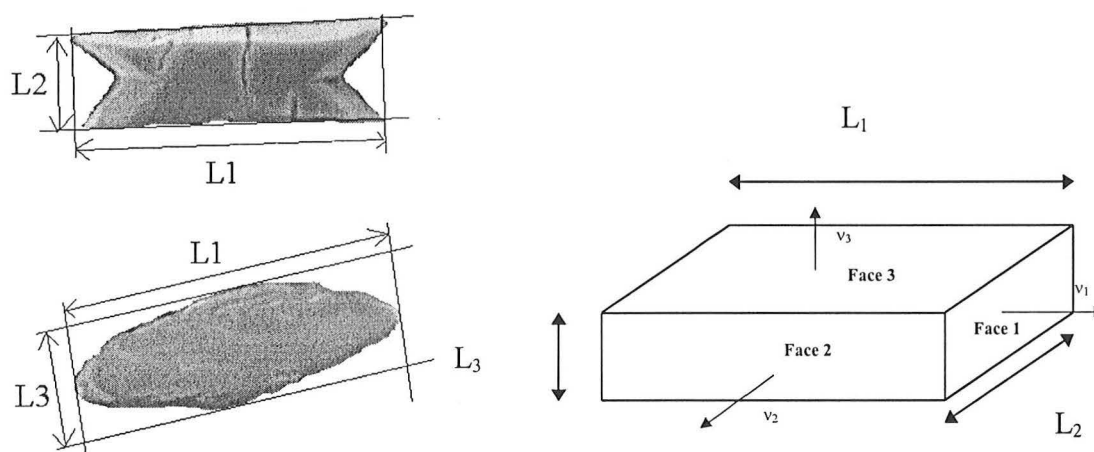


Figure I-12 : Les 3 dimensions d'un monocristal monohydraté.

L'intérêt de cette approche est que les calculs cinétiques ne sont pas basés sur les distributions ou les valeurs moyennes. C'est pourquoi les problèmes de précision n'interviennent pas : il suffit de choisir un groupe ciblé de cristaux. De plus, le phénomène de croissance est isolé des autres phénomènes, les agglomérats ne sont pas pris en compte, la nucléation n'a pas besoin d'être modélisée, et finalement le passage classique par bilan de population est évité. La méthodologie est la suivante :

N expériences sont réalisées et les courbes de sursaturation correspondantes sont mesurées. Les monocristaux sont isolés de la population totale et chacun est caractérisé par ses trois dimensions L_1 , L_2 , et L_3 . Pour chaque expérience i , il est possible d'identifier un groupe de monocristaux qui ont nucléé au même instant t_i (on émet hypothèse qu'il n'y a pas de dispersion de croissance). Sachant que chaque face cristalline a une vitesse de croissance propre, trois vitesses de croissance peuvent être exprimées :

$$(I-1) \quad G_j = k_j \sigma^{m_j} \quad (j=1, 3)$$

Les dimensions finales du groupe de cristaux considéré sont :

$$(I-2) \quad L_{i,j} = \int_{t_i}^{t_f} k_j \sigma(t)^{n_j} dt \quad (i=1, \dots, N) \quad (j=1, 3)$$

Dans notre étude, le groupe de cristaux considéré pour chaque expérience i est le groupe dominant (maximum de la distribution de population du point de vue de L_1 , L_2 , et L_3).

Les paramètres inconnus sont t_i ($i=1, \dots, N$), k_j et n_j ($j=1, 3$). Donc, il y a $N + 6$ inconnues. Le nombre d'équations est $3 \times N$ (chaque cristal donnant de l'information sur ses trois dimensions). Il est alors possible de résoudre le problème si $3 \times N > N + 6$ i.e. si $N > 3$. Une procédure d'optimisation, basée sur la méthode du complexe de Box (Einax *et al.*, 1997), est réalisée en essayant de minimiser la fonction objectif suivante :

$$(I-3) \quad f_{obj} = \sum_{i=1,N} \sum_{j=1,3} \left(\frac{L_{i,j,calc} - L_{i,j,exp}}{L_{i,j,exp}} \right)^2$$

Des contraintes sur la morphologie des cristaux sont ajoutées (rapports $r_{i,1}=L_{i,1}/L_{i,2}$ et $r_{i,2}=L_{i,1}/L_{i,3}$) pour aider la convergence et supprimer de nombreux minimums locaux. Chaque

erreur relative $\left| \frac{r_{i,m,calc} - r_{i,m,exp}}{r_{i,m,exp}} \right|$ $m=1,2$ doit être inférieure à 5%.

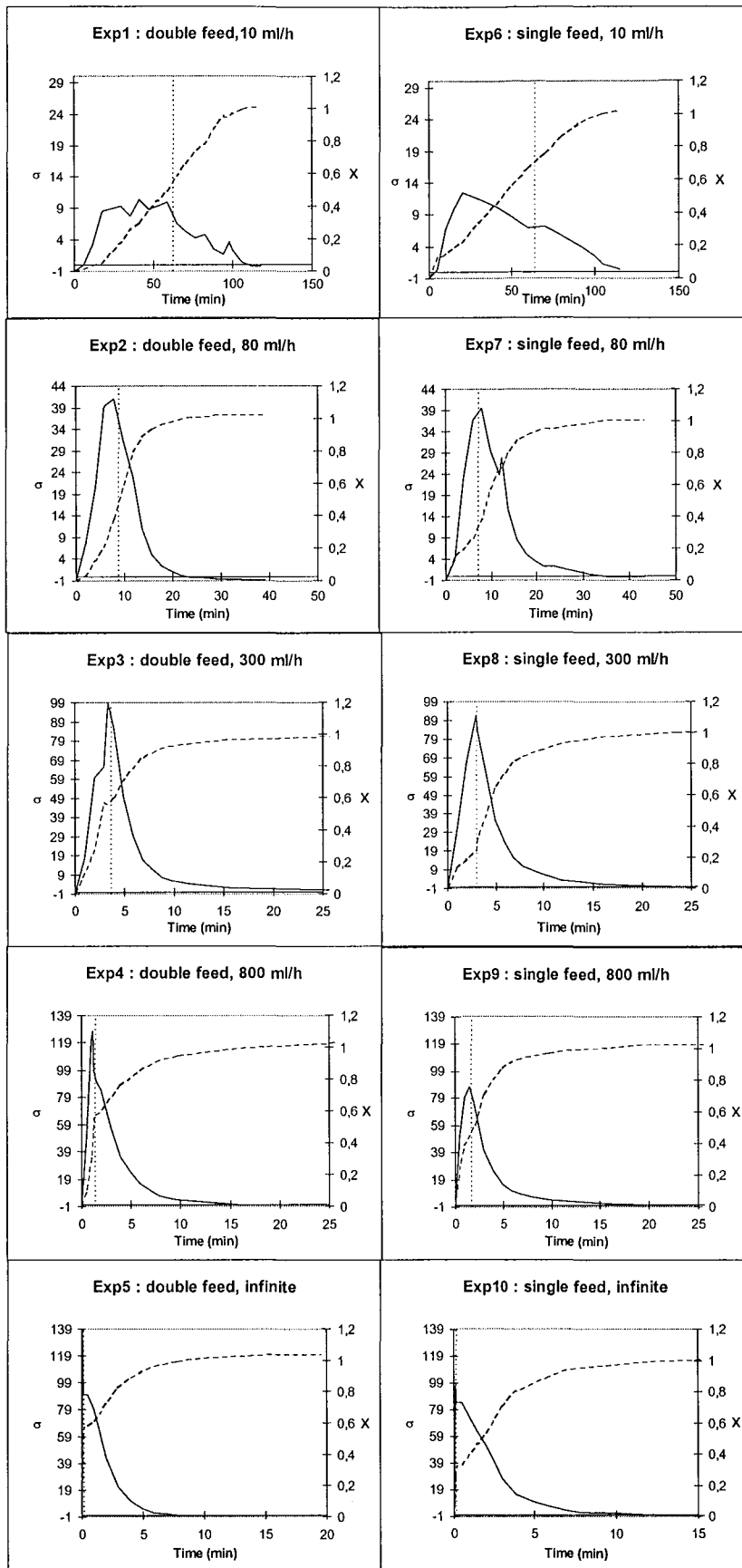
L'optimisation situe les moments de nucléation t_i sur le maximum des courbes de sursaturation (Figure I-13) (excepté pour les très petits débits d'alimentation) ce qui semble logique car c'est là qu'à priori la nucléation semble la plus importante (et donc que les cristaux sont en plus grand nombre). Les paramètres cinétiques obtenus sont les suivants :

- $k_1 = 5,655 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$, $n_1 = 1,08$
- $k_2 = 1,427 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$, $n_2 = 1,18$
- $k_3 = 2,165 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$, $n_3 = 1,02$

et les moments de la nucléation sont : $t_1 = 62.41$ min, $t_2 = 8.71$ min, $t_3 = 3.62$ min, $t_4 = 1.29$ min, $t_5 = 7.8$ s, $t_6 = 64$ min, $t_7 = 7.08$ min, $t_8 = 2.92$ min, $t_9 = 1.63$ min, $t_{10} = 5.6$ s (Figure I-13).

Les valeurs obtenues pour les n_j sont en accord avec celles citées dans la littérature (Bramley *et al.*, 1997). Par contre, les valeurs k_j sont plus petites que celles obtenues par Bramley *et al.* Ceci s'explique sans doute par le fait que, dans leur étude, la croissance n'est pas isolée des autres phénomènes. Il devient alors difficile de décorréler les effets de la croissance et l'agglomération sur la taille finale des cristaux.

L'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques est illustré sur les Figure I-14 (L_1 , L_2 , L_3) et Figure I-15 (morphologie). La comparaison des résultats théoriques aux résultats expérimentaux donne des erreurs relatives pour chacune des trois dimensions toutes inférieures à 5%. A partir de ces expériences, un graphique (Figure I-16) peut être tracé afin de prédire les cinétiques de croissance des trois faces des monocristaux d'oxalate de calcium monohydrate en fonction de la sursaturation.



(-- : taux de conversion, — : sursaturation, ···· : moment de la nucléation)

Figure I-13 : Courbes de sursaturation et de taux de conversion.

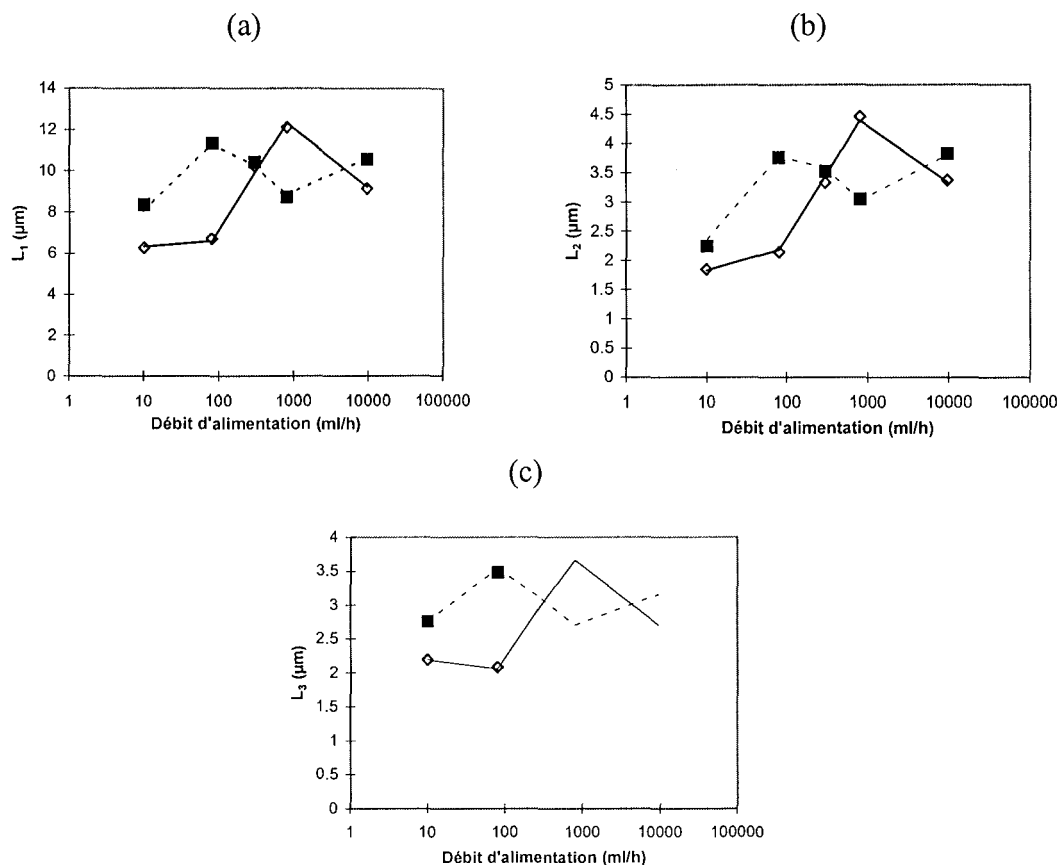


Figure I-14 : Accord entre les résultats expérimentaux et le modèle du point de vue de la taille,
 (a) : L_1 . (b) : L_2 . (c) : L_3 .

(\diamond : expérience jet double, \blacksquare : expérience jet simple, — : modèle jet double, --- : modèle jet simple).

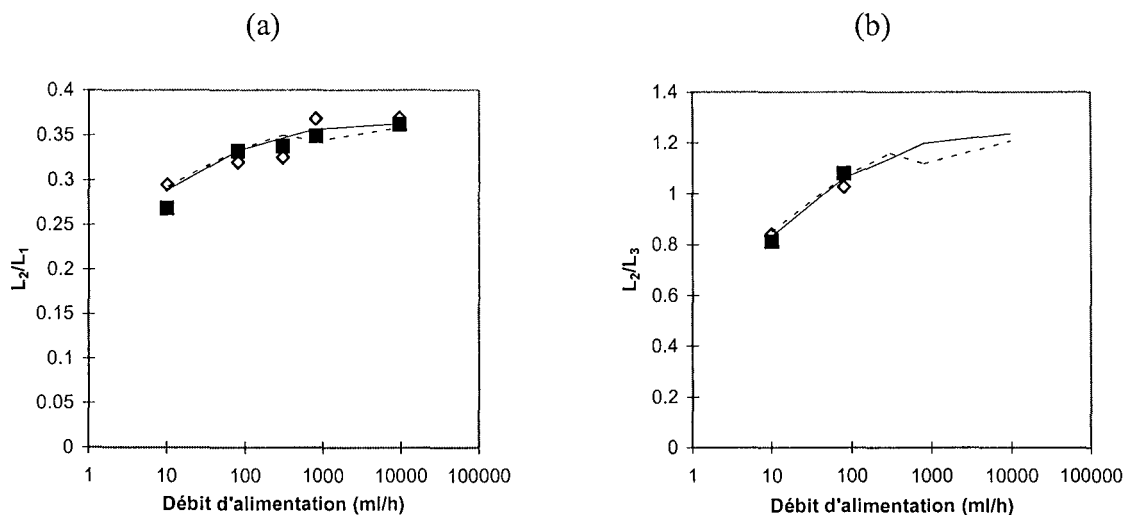


Figure I-15 : Accord entre les résultats expérimentaux et le modèle du point de vue de la morphologie,
 (a) : ratio L_2/L_1 . (b) : ratio L_2/L_3 .

(\diamond : expérience jet double, \blacksquare : expérience jet simple, — : modèle jet double, --- : modèle jet simple).

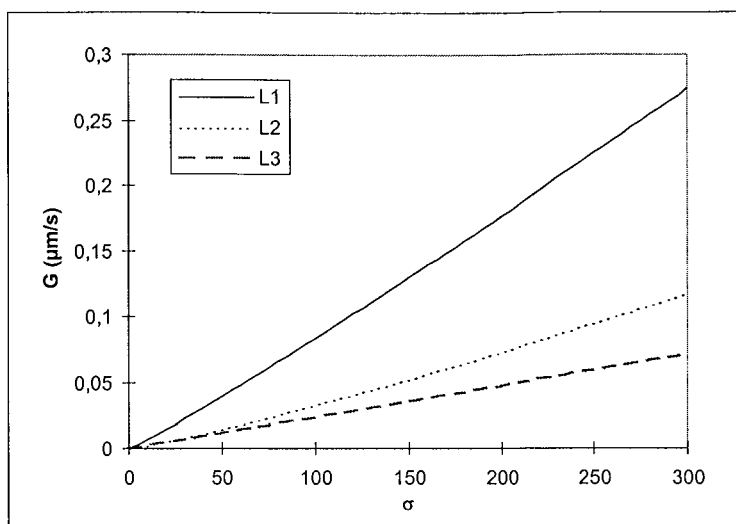


Figure I-16 : Cinétiques de croissance des 3 faces des monocristaux d'oxalate de calcium monohydraté.

L'intérêt de l'information morphologique apparaît nettement sur cet exemple. En effet, l'optimisation multi-critères nous permet ici d'accéder à de nombreuses informations que l'on ne pourrait obtenir par une méthode classique :

- On obtient une vitesse de croissance par face qui permet de prédire la morphologie des monocristaux en fonction des conditions opératoires.
- On extrait les moments de nucléation t_i correspondant à la taille dominante des monocristaux i.e. les moments où la vitesse d'apparition des monocristaux est maximale.

1.7.2. Modélisation du procédé

Il nous faut définir le modèle global du précipiteur prenant en compte tous les phénomènes mis en jeu (nucléation, croissance, agglomération), afin de prédire la qualité des cristaux obtenus en fonction des conditions opératoires. Pour cela, nous allons faire un bilan de population sur notre réacteur qui est semi-fermé parfaitement agité (Figure I-17).

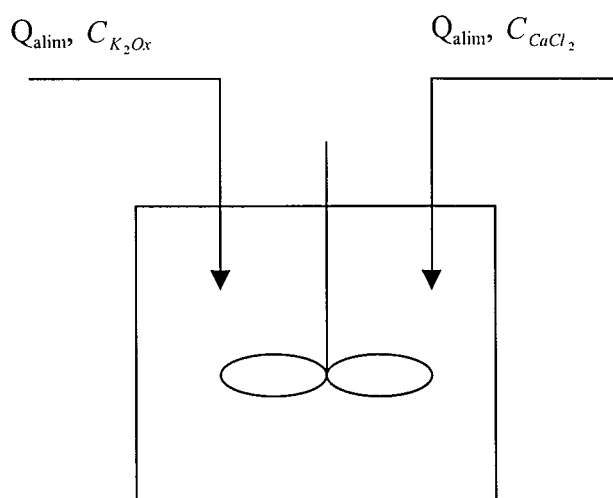


Figure I-17 : Schéma du réacteur.

Le bilan de population classique lié à ce type de cristalliseur est le suivant :

$$(I-4) \quad \frac{\partial(V\Psi)}{\partial t} + V \frac{\partial(G\Psi)}{\partial L} = Vr_A + Vr_N \delta(L - L^*)$$

Le volume d'eau initial dans le réacteur est $V_0=1,6$ l. On ajoute de l'oxalate de potassium et du chlorure de calcium. Le volume total ajouté est $V_1=0.032$ l ce qui est très faible devant V_0 . Il est donc possible de simplifier l'équation (I-4) par :

$$(I-5) \quad \frac{\partial\Psi}{\partial t} + G \frac{\partial\Psi}{\partial L} = r_A + r_N \delta(L - L^*)$$

Le premier problème inhérent à ce bilan de population classique est qu'il faut définir la taille caractéristique L utilisée. Nous prendrons le diamètre-équivalent-surface (diamètre de la sphère de même aire projetée que le cristal).

Le deuxième problème est le suivant : nous savons que la vitesse de croissance est propre à chacune des trois faces des monocristaux. Il nous faut donc vérifier si la simplification de ces trois vitesses de croissance en une seule (de la forme $G = dL/dt = k \cdot \sigma^n$) est possible. En reprenant les mêmes temps de nucléation t_i et les mêmes groupes de monocristaux que dans le paragraphe I.7.1, on obtient, après optimisation, les résultats du Tableau I-6 avec les paramètres cinétiques $k=3,65 \times 10^{-4}$ $\mu\text{m/s}$ et $n=1,1$.

Expérience	Taille expérimentale	Taille modèle	Erreur relative (%)
1	4,44	4,14	6,76
2	4,48	4,37	2,46
3	6,43	6,6	2,58
4	8,18	8,25	0,85
5	6,27	6,19	1,28
6	4,99	5,27	5,31
7	7,25	7,52	3,59
8	7,01	6,85	2,28
9	5,88	5,88	0
10	7,22	7,13	1,25

Tableau I-6 : Résultats de l'optimisation.

Les diamètres obtenus par le modèle sont proches des diamètres expérimentaux. Il est donc possible de simplifier le problème en prenant l'hypothèse d'une vitesse de croissance unique pour tous les monocristaux définie par rapport à la taille caractéristique L (diamètre-équivalent-surface).

Une fois le problème de la vitesse de croissance réglée, il nous faut intégrer un modèle d'agglomération dans notre bilan de population. Les valeurs de pourcentages d'agglomérats en nombre sont compris entre 30% et 80% pour toutes les expériences, ce qui nous indique que les modèles de l'agglomération pure (paragraphe II.1.1 de la partie C) et de la croissance moléculaire pure (paragraphe C.II.2.1) ne sont pas adaptés à notre étude. Le modèle qui représente le mieux les phénomènes mis en jeu est donc le modèle intermédiaire qui émet

l'hypothèse d'une phase d'agglomération courte juste après la nucléation, suivie d'une phase de croissance moléculaire importante.

Le suivi de la sursaturation et du taux de conversion au cours de la précipitation nous permet de développer un modèle un quelque peu différent de celui du chapitre II de la partie C (car il devient alors possible d'exprimer le terme de nucléation). Si l'agglomération se produit juste après la nucléation, le bilan de population global peut se scinder en deux bilans respectivement sur les monocristaux et sur les agglomérats :

$$(I-6) \quad \frac{\partial \Psi_{Mon}}{\partial t} + G_{Mon} \frac{\partial \Psi_{Mon}}{\partial L} = J_{Mon} \delta(L - L^*)$$

$$(I-7) \quad \frac{\partial \Psi_{Agg}}{\partial t} + G_{Agg} \frac{\partial \Psi_{Agg}}{\partial L} = J_{Agg} \delta(L - L^*)$$

J_{Mon} et J_{Agg} sont les vitesses d'apparition des monocristaux et des agglomérats respectivement (nbre/m³.s). Les expressions de G_{Mon} et G_{Agg} sont connues :

$$(I-8) \quad G_{Mon} = k_{Mon} \sigma^{n_{Mon}}$$

$$(I-9) \quad G_{Agg} = k_{Agg} \sigma^{n_{Agg}}$$

Par contre, les expressions de J_{Mon} et de J_{Agg} sont plus délicates à déterminer car elles dépendent à la fois de l'importance de la nucléation et de l'agglomération des germes entre eux (fréquence de collisions).

Il semble que ces deux phénomènes soient fortement liés à la sursaturation σ et à la concentration en solide M_T (masse de cristaux par unité de volume). Nous avons donc choisi d'utiliser un modèle de tendance pour ces vitesses d'apparition de la forme :

$$(I-10) \quad J_{Mon} = K_{Mon} \sigma^{i_{Mon}} M_S^{j_{Mon}}$$

$$(I-11) \quad J_{Agg} = K_{Agg} \sigma^{i_{Agg}} M_S^{j_{Agg}}$$

Dans la première partie de ce manuscrit, les atouts et les faiblesses des différents outils de mesure ont été passés en revue. En ce qui concerne l'analyse quantitative d'images, lorsque le nombre de cristaux analysés est peu important (ici, environ 80 cristaux), le paramètre le plus fiable à utilisé est la moyenne en nombre (μ_1/μ_0) de la distribution granulométrique. Par contre, le moment d'ordre 0 et la taille moyenne en masse (μ_4/μ_3) ne sont pas fiables. Partant de ce principe, il aurait été intéressant de coupler l'analyse d'image au compteur de particules afin de palier à ce défaut. Ce couplage n'a malheureusement pas été fait. La stratégie adoptée est donc la suivante :

- Les bilans de population doivent être transformés en moments.
- L'ajustement du modèle de procédé doit se faire par rapport à la taille

moyenne en nombre i.e. en minimisant
$$\sum \left(\frac{\bar{L}_{Théorique} - \bar{L}_{Expérimentale}}{\bar{L}_{Expérimentale}} \right)^2$$

Si l'on transforme les bilan de population en terme de moments, on obtient :

$$(I-12) \quad \frac{\partial \mu_0^{Agg}}{\partial t} = J_{Agg} \text{ et } \frac{\partial \mu_1^{Agg}}{\partial t} = G_{Agg} \mu_0^{Agg}$$

$$(I-13) \quad \frac{\partial \mu_0^{Mon}}{\partial t} = J_{Mon} \text{ et } \frac{\partial \mu_1^{Mon}}{\partial t} = G_{Agg} \mu_0^{Mon}$$

Il est donc possible de déterminer L_{Agg}^{Th} et L_{Mon}^{Th} si l'on connaît les évolutions de σ et de M_3 en fonction du temps pour chaque expérience. Nous avons ajusté le modèle en le comparant aux résultats expérimentaux et nous avons obtenu les paramètres cinétiques suivants :

- Pour les monocristaux

$$k_{Mon} = 1,49 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad n_{Mon} = 1,44$$

$$i_{Mon} = 3,2 \quad j_{Mon} = 2,08$$

La constante K_{Mon} reste inconnue puisque l'ajustement se fait par rapport à μ_1/μ_0 .

- Pour les agglomérats

$$k_{Agg} = 3,89 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad n_{Agg} = 1,2$$

Pour i_{Agg} et j_{Agg} , les valeurs partent vers des valeurs infinies avec $i_{Agg} = 2 j_{Agg}$ i.e. la vitesse d'apparition J_{Agg} est une fonction de Dirac (voir l'annexe D).

La constante K_{Agg} reste inconnue puisque l'ajustement se fait par rapport à μ_1/μ_0 .

L'intérêt de cette étude est la compréhension de ce qu'il se passe au niveau de l'agglomération dans le réacteur. Une fois les paramètres cinétiques déterminés, il est possible de représenter l'évolution de J_{Mon} et J_{Agg} (à une constante multiplicative près) en fonction du temps. Les résultats sont présentés dans l'annexe D. La confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux (Figure 18) indique que le modèle semble représenter de façon valable les phénomènes mis en jeu. En effet, l'influence de l'agglomération sur la taille finale des cristaux s'explique à la fois par une différence de vitesse de croissance des agglomérats par rapport aux monocristaux, et par une différence au niveau du moment de l'apparition des agglomérats par rapport aux monocristaux (voir annexe D).

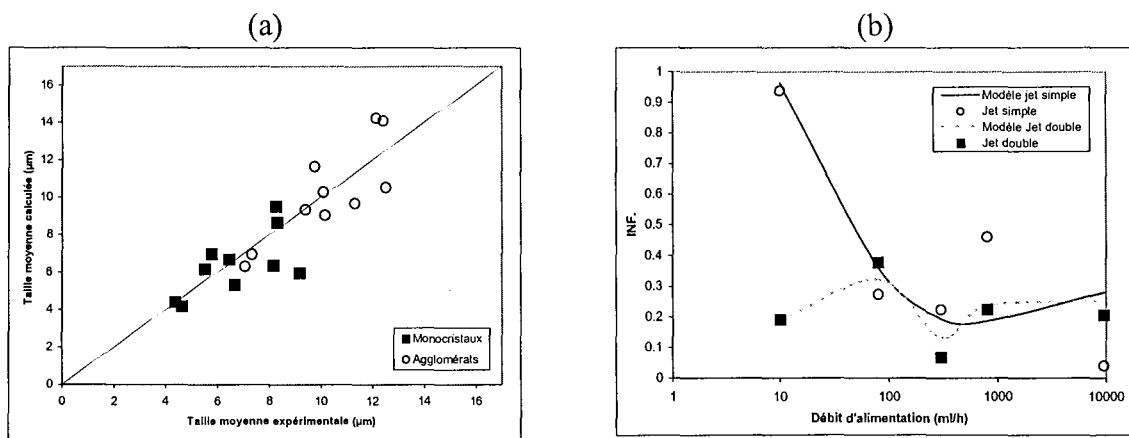


Figure 18 : (a) Comparaison de tailles théoriques et expérimentales des monocristaux et des agglomérats, (b) Comparaison des facteurs d'influence théoriques et expérimentaux.

II. PRECIPITATION DU SULFATE DE BARYUM

II.1. INTRODUCTION

Le sulfate de baryum est un solide de couleur blanche utilisé en médecine dans la technologie des rayons X, mais il est également utilisé pour la fabrication des papiers photographiques, des plastiques, et dans le béton comme protection des rayonnements. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Masse volumique $\rho_c = 4450 \text{ kg/m}^3$.
- Masse molaire $M_c = 234 \text{ g/mol}$.
- Produit de solubilité $K_s = 1,07 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ à 22°C .
- Structure cristallographique orthorhombique.

De nombreuses études ont déjà été menées sur la précipitation du sulfate de baryum. Fitchett et Tarbell (1990) ont étudié l'influence de l'agitation sur la taille des cristaux en réacteur continu parfaitement agité. Kipp *et al.* (1996) se sont intéressés à l'influence des additifs sur la morphologie des cristaux obtenus en réacteur fermé. Meyer *et al.* (1992) ont étudié la ségrégation à l'échelle d'un réacteur pilote. Murthy (1994) s'est intéressé aux mécanismes de croissance du sulfate de baryum en réacteur fermé. Hostomsky et Jones (1993) ont déterminé les cinétiques d'agglomération et de cristallisation en réacteur continu parfaitement agité. Baldyga *et al.* (1995) ont modélisé l'influence du macro-, meso-, et micro-mélange sur la granulométrie des cristaux obtenus en réacteur semi-fermé double-jet. Plasari *et al.* (1995) ont étudié un dispositif de précipitation à jets d'impact. Mohanty *et al.* (1988) ont caractérisé les cristaux produits par une alimentation en T. Angerhöfer et Mersmann (1993) se sont intéressés aux cinétiques de nucléation et de croissance en réacteur fermé. Van Leeuwen *et al.* (1996) ont étudié l'influence de l'hydrodynamique d'un réacteur rectangulaire sur la taille et la forme des cristaux produits. Penicot *et al.* (1998) ont observé l'influence de la géométrie interne d'un réacteur à l'échelle pilote sur la granulométrie et la morphologie des particules précipitées. Dans toutes ces études, les changements morphologiques des cristaux sont observés de façon qualitative. De plus, le phénomène d'agglomération est bien souvent négligé.

L'objectif de notre étude est d'observer les effets de diverses conditions opératoires sur les phénomènes d'agglomération, de croissance directionnelle et de croissance stratifiée. En effet, ce sont tous ces phénomènes qui expliquent la granulométrie et la morphologie finale des cristaux obtenus par la précipitation du sulfate de baryum. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux effets du mélange et du micromélange dans ce travail.

II.2. MATERIELS ET METHODES

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur double enveloppe en acier inoxydable de deux litres (Figure II-1). Une turbine Rushton a été utilisée pour l'agitation. La température a été fixée à 22°C . Le réacteur contenait initialement de l'eau déionisée ($V_0 = 1,6 \text{ l}$). Des volumes égaux de sulfate de potassium (V_K) et de chlorure de baryum (V_{Ba}) ont été ensuite ajoutés avec $V_K = V_0/\alpha$ et $\alpha = 10$. Des expériences sont conduites à différents débits d'alimentation, différentes vitesses d'agitation, différents points d'injections (Figure II-1), et selon deux configurations (Tableau II-1) :

- Jet simple (K_2SO_4 dans BaCl_2 +eau).
- Jet double (K_2SO_4 et BaCl_2 dans eau)

Les concentrations ont été calculées de façon à obtenir une sursaturation globale σ égale à 190 ($\sigma = \frac{[SO_4^{2-}][Ba^{2+}]}{K_s} - 1$). K_s est le produit de solubilité dont la valeur à 22°C trouvée dans la littérature est égale à $1,07 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$.

La concentration des ions en solution durant la cristallisation est obtenue à partir des mesures des conductivités électriques à l'aide d'une sonde conductimétrique calibrée (Radiometer, Copenhagen, Denmark), connectée à un conductimètre CD810 (Tacussel, Villeurbanne, France). La relation entre la conductivité et les concentrations est exprimée en utilisant les conductivités à dilution infinie de chaque espèce ionisée.

Expérience	Stratégie d'alimentation	Débit (ml/h) d'alimentation	Temps d'alimentation	Agitation (tpm)	injection
1	jet double	480	20 min	500	1
1R	jet double	480	20 min	500	1
2	jet simple	480	20 min	500	1
3	jet double	480	20 min	1000	1
4	jet double	480	20 min	250	1
5	jet double	480	20 min	250	2
6	jet double	480	20 min	250	3
7	jet double	3840	2 min 30 s	500	1
8	jet simple	3840	2 min 30 s	500	1
9	jet double	96	1 h 40 min	500	1
10	jet simple	96	1 h 40 min	500	1

Tableau II-1 : Conditions opératoires.

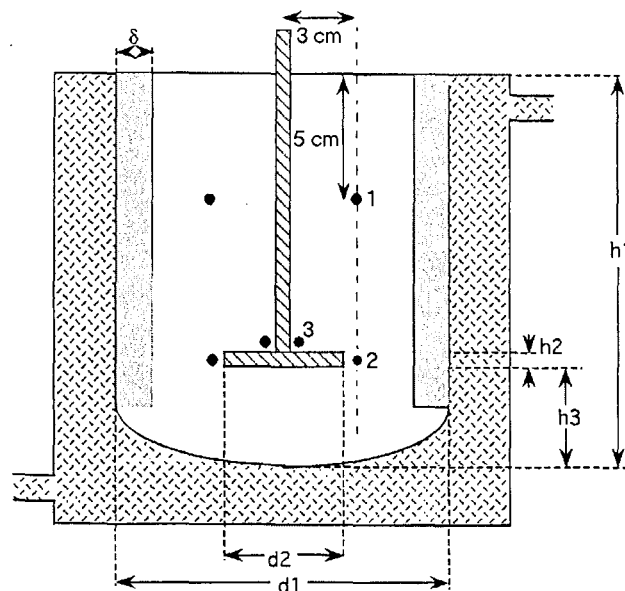


Figure II-1 : Les différents points d'injection.

Le système d'échantillonnage consiste à utiliser une pompe pharmaceutique pour étaler au maximum la suspension (Figure II-2).

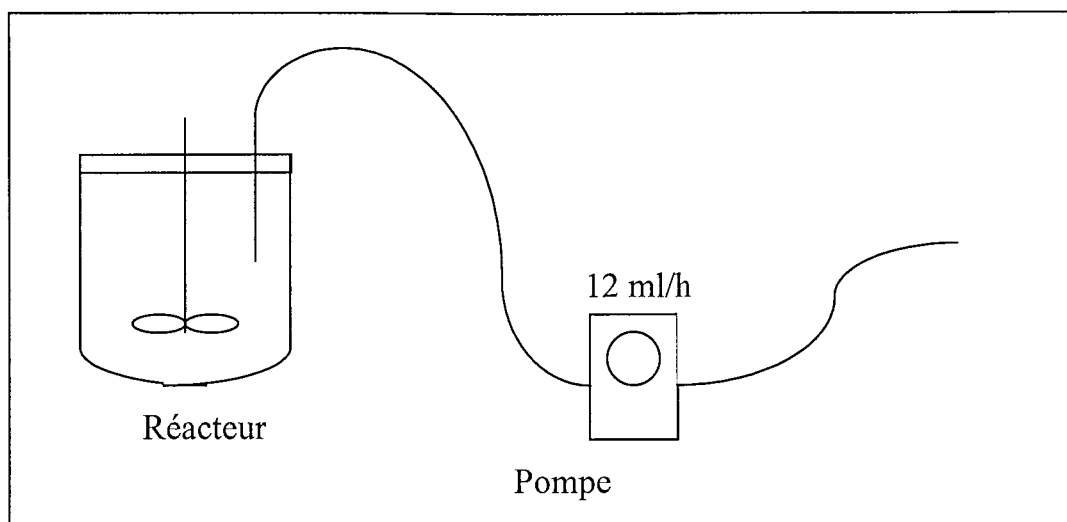


Figure II-2 : La prise d'échantillon.

Au bout du tube de la pompe, un embout aplati à l'extrémité est ajouté (Figure II-3). Avec ce système, le contrôle de l'étalement des cristaux est satisfaisant. Environ 80 cristaux par échantillon sont analysés.

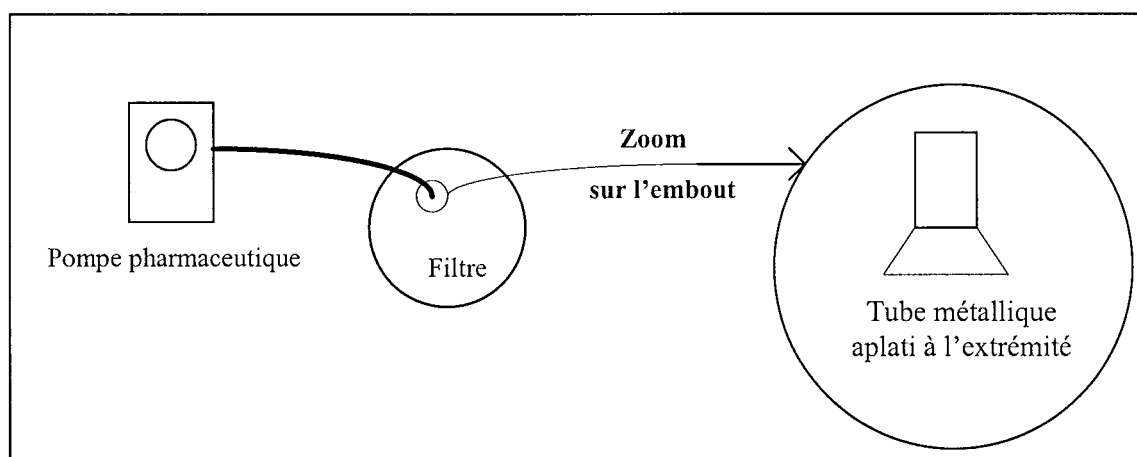


Figure II-3 : Etalement des cristaux.

L'étalement des cristaux est une phase très importante, car, une fois les cristaux étalés, la prise d'images doit se faire de façon méthodique et objective. Il ne faut surtout pas choisir les cristaux à analyser.

La représentativité de l'échantillonnage a été vérifiée : deux échantillons de 80 cristaux ont été prélevés sur une même expérience. Les résultats des tests d'hypothèses se trouvent sur le Tableau II-2. La représentativité sur les valeurs moyennes est tout à fait satisfaisante. Au niveau de la granulométrie, la représentativité de la forme des distributions semble convenable (Figure II-4). En ce qui concerne la forme des distributions morphologiques, des problèmes subsistent au niveau de l'écart-type, ce qui n'est pas aberrant en considérant le nombre relativement restreint de cristaux analysés.

Tests d'hypothèses (valeurs α en %)			
	Moyenne	Distribution	Ecart-type
Diamètre	2,98	0,91	30,77
Circularité	94,17	23	0
F_{\max}/F_{\min}	83,72	16	0,065
F_{\max}/D_{eq}	84,92	31	0,097
Ω_1	92,64	45	19,83
Ω_2	69,83	4,2	0,09
IC	55,39	7,2	0
ξ	47,2	48	0,032

Tableau II-2 : Tests d'hypothèses sur l'échantillonnage.

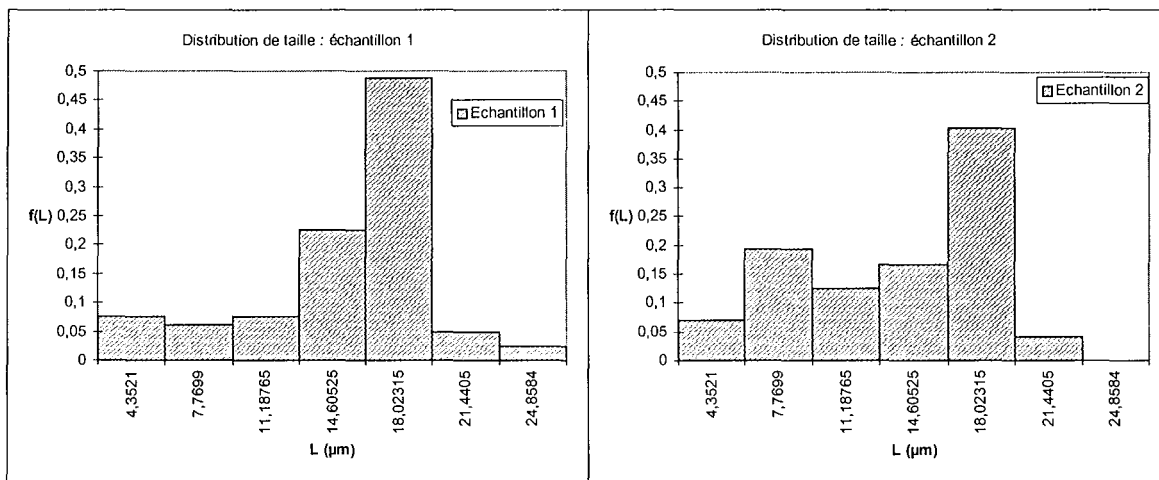


Figure II-4 : Distributions granulométriques des deux échantillons.

II.3. REPETITION D'UNE EXPERIENCE

Le mode d'échantillonnage étant fiable en ce qui concerne les valeurs moyennes, une série d'expériences a été effectuée. Afin de vérifier la répétabilité des expériences, une des expériences a été répétée deux fois. Les résultats se trouvent dans le Tableau II-3. En ce qui concerne les valeurs moyennes, la répétabilité des expériences est correcte pour tous les paramètres (la Figure II-5 présente les distributions granulométriques) mis à part pour le paramètre de simplicité ($\alpha = 0,0004\%$).

	Résultats				Tests d'hypothèses		
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Distribution	Ecart-type
					α (%)	α (%)	α (%)
Diamètre	11,2	6,946	12,538	7,693	25,19	5,5	18,09
IC	0,087	0,077	0,078	0,084	49,5	9,6	22,18
Ω_1	0,692	0,072	0,699	0,093	59,61	21	1,12
Ω_2	0,09	0,051	0,089	0,057	91,39	26	13,68
F_{\max}/D_{eq}	1,269	0,105	1,274	0,146	77,72	22	0,18
F_{\max}/F_{\min}	1,445	0,25	1,475	0,35	52,71	47	0,12
Circularité	1,54	0,412	1,551	0,457	86,95	45	17,48
Simplicité	0,279	0,2	0,452	0,262	0,0004	0	0,86

Tableau II-3 : Tests d'hypothèse sur la répétabilité.

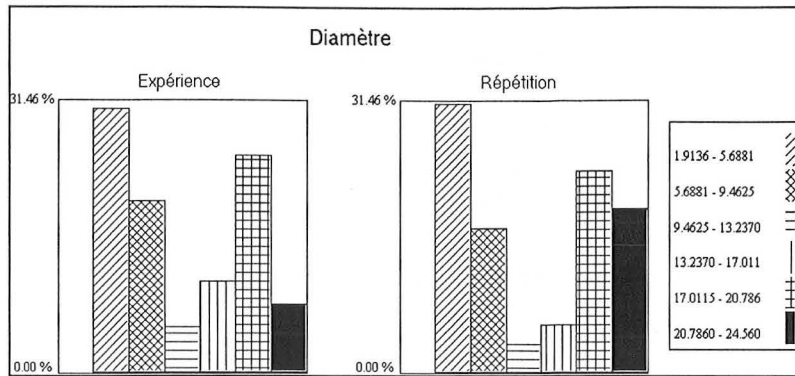


Figure II-5 : Distributions granulométriques des deux expériences.

La Figure II-6 montre que les résultats morphologiques sont différents tant au niveau des valeurs moyennes qu'au niveau de la forme des distributions. Une observation plus approfondie des images a révélé que les pyramides provenant des deux expériences étaient différentes au niveau de la stratification (voir Figure II-7). En fait, ceci semble provenir du fait que le système de déionisation de l'eau était défectueux (il restait des ions sulfates dans l'eau).

Cette première série d'expériences nous a tout de même servi à valider notre outil d'analyse. En effet, nous avons pu tester l'efficacité des tests statistiques qui mettent en évidence la moindre anomalie au niveau du mode d'échantillonnage ou bien de la répétition des expériences. Ces expériences n'ont pas été utilisées pour la modélisation.

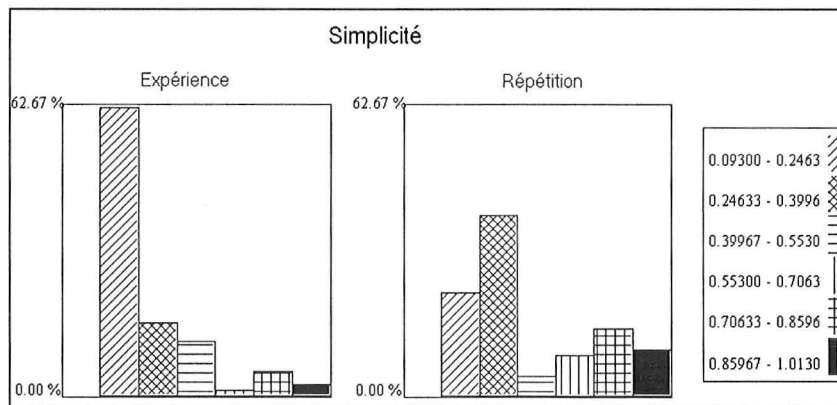


Figure II-6 : Distributions morphologiques (simplicité) des deux expériences.

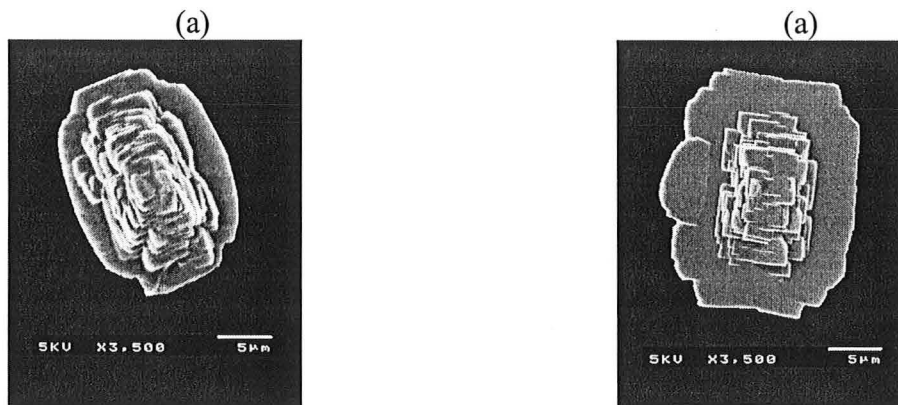


Figure II-7 : (a) expérience, (b) répétition.

Une fois le problème de déionisation de l'eau réglé, les expériences du Tableau II-1 ont été réalisées. Comme toujours, la série d'expérience commence par la répétition de la première expérience. Les résultats statistiques sont résumés dans le Tableau II-4. Au niveau des valeurs moyennes, les résultats sont corrects mis à part pour le paramètre de simplicité. Par rapport à la répétition précédente, la valeur α s'est améliorée (0,0046 au lieu de 0,0004) mais la représentativité reste toujours mauvaise. Cette fois ci, nous sommes certains que l'eau utilisée est bien pure. Le problème vient donc d'ailleurs. La morphologie 3D des cristaux de sulfate de baryum semble très sensible aux conditions opératoires.

	Tests d'hypothèses		
	Moyenne	Distribution	Ecart-type
	α (%)	α (%)	α (%)
Diamètre	1,92	0,12	0,26
IC	41,2	7,2	18,59
Ω_1	24,52	6,6	47,41
Ω_2	25,24	21	33,96
Fmax/Deq	47,52	24	32,8
Fmax/Fmin	56,33	19	25,11
Circularité	24,83	3,7	44,37
Simplicité	0,0046	0	16,56

Tableau II-4 : Tests sur la répétition de l'expérience 1.

Au niveau de la granulométrie, les résultats sont satisfaisants tant sur le plan de la valeur moyenne que de la forme de la distribution (0,12% et 0,26%). La Figure II-8 montre d'ailleurs que la bimodalité de la distribution est conservée dans les deux cas.

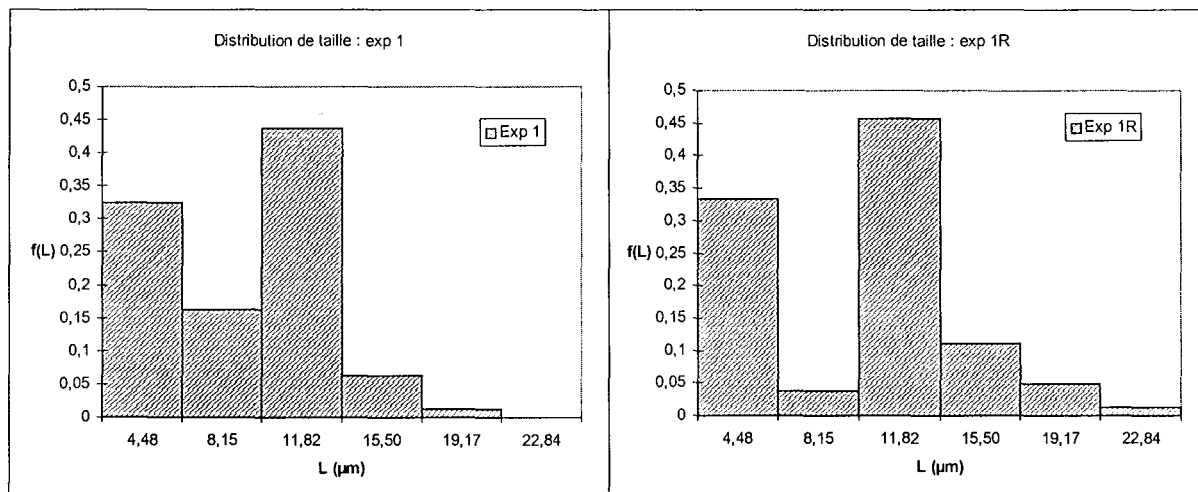


Figure II-8 : Distributions granulométriques des deux expériences.

II.4. CARACTERISATION GLOBALE TAILLE/FORME

Au niveau de la granulométrie (Figure II-9), deux groupes se distinguent : le premier est constitué des expériences 5, 7, 8 et 9 et aboutit à des cristaux d'une taille moyenne d'environ 16 μm , le second est constitué des expériences restantes et donne des cristaux d'une moyenne d'environ 8 μm .

Au niveau morphologique, deux groupes se distinguent : le premier est constitué des expériences 6, 8, 9 et 10 et aboutit à des cristaux allongés et irréguliers au niveau de la forme,

le second est constitué des expériences restantes et donne des cristaux à la fois moins allongés et moins irréguliers que pour le premier groupe.

Au niveau à la fois granulométrique et morphologique, les expériences 5 et 9 donnent des cristaux de même taille, mais de forme différente. L'expérience 6 donne des cristaux de même taille que les expériences 1, 2, 3, et 4, mais pas de même forme. Au contraire, les expériences 6 et 9 donnent des cristaux de forme assez proche mais de taille totalement différente.

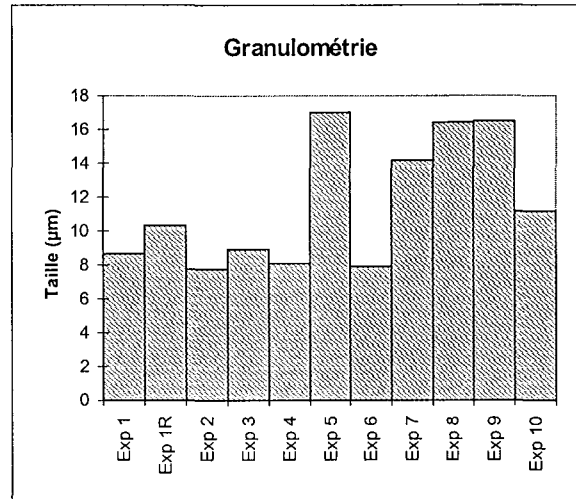


Figure II-9 : Taille moyenne en nombre obtenue pour les expériences réalisées.

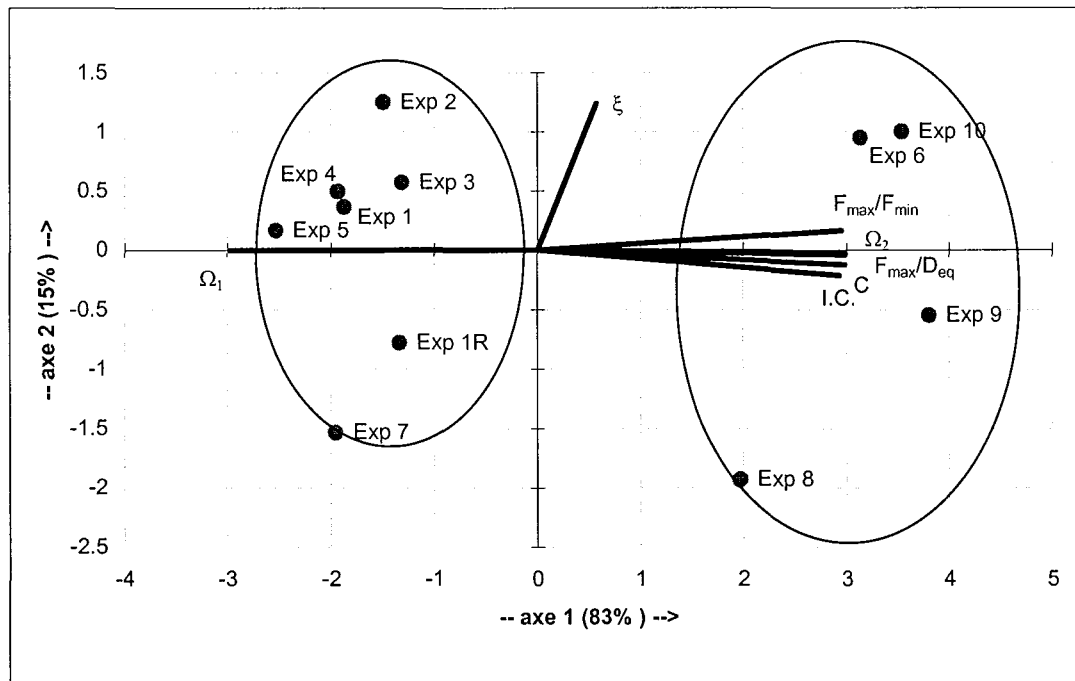


Figure II-10 : Morphologie des cristaux par Analyse en Composantes Principales.

L'agitation n'a aucune influence sur la taille et la forme moyenne des cristaux obtenus (expériences 1, 1R, 3, et 4). Par contre, la position du point d'injection (expériences 4, 5, et 6) a une influence à la fois sur la granulométrie (les cristaux de l'expérience 5 sont plus gros) et la morphologie (les cristaux de l'expérience 6 sont à la fois plus irréguliers et plus allongés).

II.5. CLASSIFICATION AUTOMATIQUE

Comme d'habitude, il nous faut classer les cristaux en deux groupes morphologiques : les monocristaux et les agglomérats (Figure II-11). Les paramètres utilisés pour la classification automatique sont les six paramètres 2D. Le paramètre pseudo-3D n'est pas utilisé, car les monocristaux ont des formes qui varient beaucoup, surtout du point de vue du relief. Le paramètre ξ n'aide donc pas à distinguer les monocristaux des agglomérats dans ce cas précis.

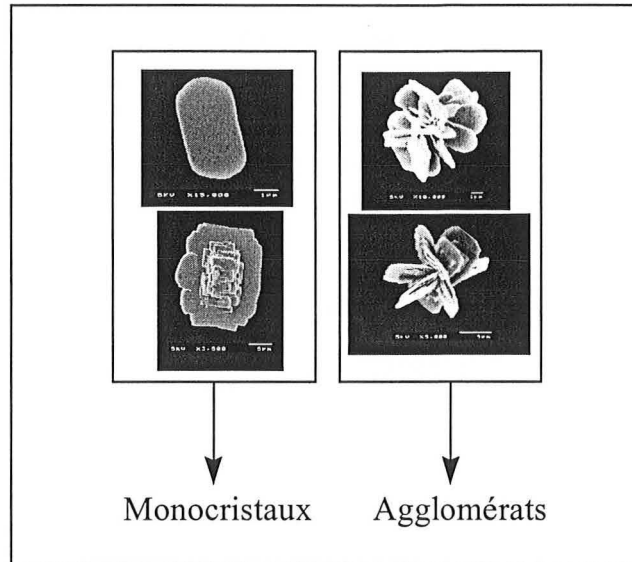


Figure II-11 : Classification Monocristaux/Agglomérats.

Le Tableau II-5 donne les caractéristiques morphologiques des deux groupes définis précédemment. Les agglomérats se distinguent des monocristaux principalement par la rugosité des contours (la valeur C est élevée) et la concavité (I.C. et Ω_2 élevés).

	F_{\max}/F_{\min}	F_{\max}/D_{eq}	C	I.C.	Ω_2	Ω_1
Monocristaux	1,377	1,182	1,166	0,01	0,03	0,746
Agglomérats	1,337	1,216	1,449	0,08	0,1	0,712

Tableau II-5 : Caractéristiques morphologiques des monocristaux et des agglomérats.

Les résultats de la classification automatique sont présentés dans le Tableau II-6. Les pourcentages de cristaux bien classés sont tous supérieurs à 80%. Les expériences 1 et 1R sont absentes du tableau car elles ont servi de population d'entraînement. Les principales erreurs de classification sont dues au fait que, même au sein d'un groupe morphologique donné, les formes varient quelque peu (les monocristaux ont des formes assez variables, même au niveau 2D).

Cependant, même si la classification automatique est légèrement biaisée, les résultats obtenus permettent de comparer de façon fiable des échantillons inconnus comme le montre les exemples de la Figure II-12 qui confrontent les résultats de la classification automatique à ceux de la classification manuelle.

Expérience	% de cristaux bien classés
2	83
3	80
4	89
5	99
6	82
7	88
8	88
9	86
10	91

Tableau II-6 : Résultats de la classification automatique.

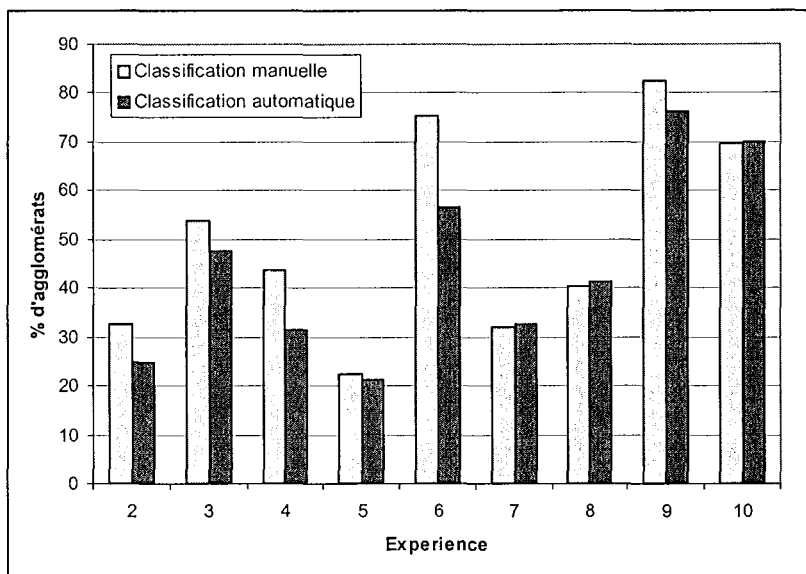


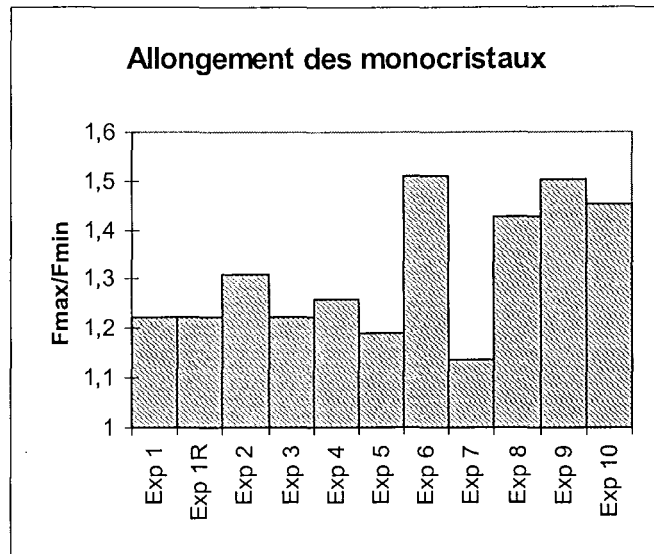
Figure II-12 : Comparaison des classifications manuelles et automatiques.

Comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre précédent, la classification automatique prend toute sa valeur lorsque le nombre de particules étudiées est importante. N'étant pas dans ce cas, nous nous contenterons d'utiliser les résultats de la classification manuelle dans la suite de l'étude.

II.6. RESULTATS

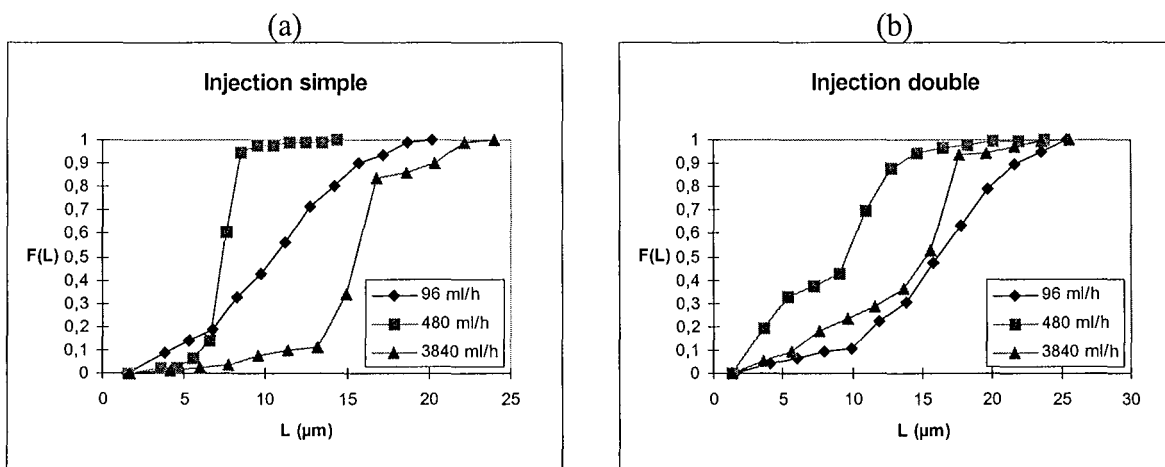
II.6.1. Croissance directionnelle des monocristaux

Les monocristaux changent de morphologie lorsque les conditions opératoires changent : c'est le phénomène de croissance directionnelle (chaque face cristalline a une vitesse de croissance propre). La Figure II-13 montre que les expériences 6, 8, 9 et 10 conduisent à des monocristaux plus allongés que pour les autres expériences.

Figure II-13 : Etude de l'allongement (F_{\max}/F_{\min}) des monocristaux.

II.6.2. Débit d'alimentation et type d'injection

Les fréquences cumulées des distributions granulométriques sont représentées sur la Figure II-14. Il apparaît que la distribution est bimodale dans le cas d'une injection double et d'un débit d'alimentation de 480 ml/h, et très légèrement bimodale dans le cas de l'injection simple et d'un débit de 3840 ml/h.

Figure II-14 : Fréquences cumulées en nombre $F(L)$: (a) Injection simple, (b) Injection double.

Indépendamment du type d'injection (simple ou double), la taille moyenne des cristaux passe par un minimum en fonction du débit d'alimentation (Figure II-15a). L'évolution du facteur d'influence (Figure II-16b) semble indiquer, qu'à faible débit d'alimentation, la taille finale est largement due aux d'agglomérats alors que ce n'est plus le cas pour des débits d'alimentation plus importants (INF est presque nul et même légèrement négatif pour les injections doubles). L'évolution de la taille des monocristaux (Figure II-17a) indique que la croissance monocristalline est sensiblement constante pour les faibles débits d'alimentation, puis augmente fortement pour les grands débits d'alimentation. La compétition de ces deux phénomènes (influence de l'agglomération et croissance monocristalline) explique que la taille moyenne passe par un minimum.

Le coefficient de variation (C.V.) (Figure II-15b) indique une différence nette entre l'injection simple et l'injection double. En effet, l'injection simple donne des distributions granulométriques plus étroites que dans le cas de l'injection double.

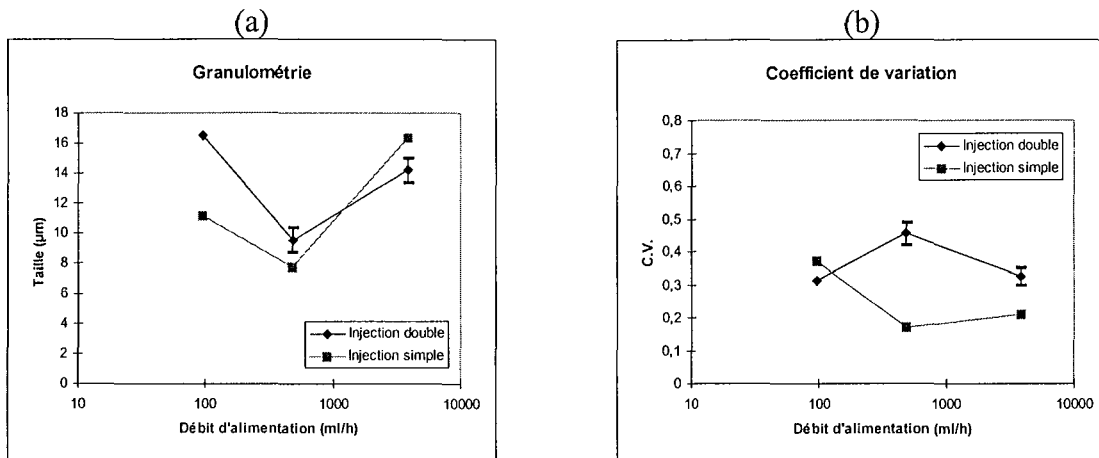


Figure II-15 : (a) Taille moyenne en nombre, (b) Coefficient de variation C.V.

Le pourcentage d'agglomérats (Figure II-16a) diminue lorsque le débit d'alimentation augmente dans le cas de l'injection double, et diminue puis se stabilise dans le cas de l'injection simple. Enfin, la stratification des monocristaux augmente fortement lorsque le débit d'alimentation augmente, ce qui s'explique par l'augmentation de la valeur de sursaturation subie lorsque le débit d'alimentation augmente.

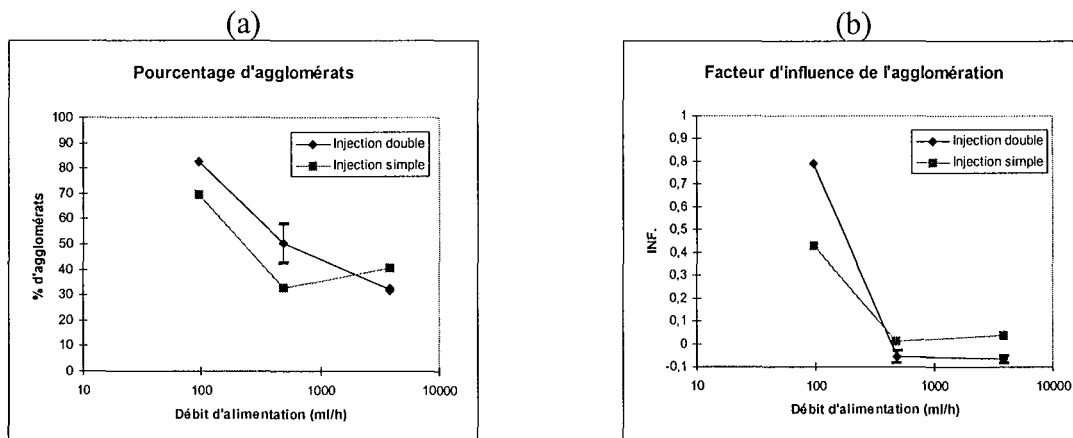


Figure II-16 : (a) Pourcentage d'agglomérats, (b) Facteur d'influence INF.

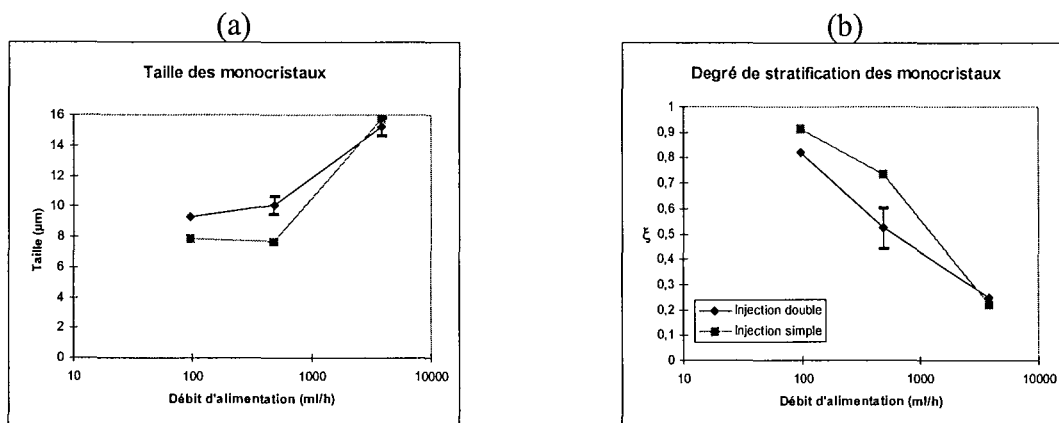


Figure II-17 : (a) Taille moyenne des monocristaux, (b) Stratification des monocristaux.

II.6.3. Influence du macro- et du micro-mélange

II.6.3.1. Définitions

Le temps de circulation correspond au temps nécessaire pour la recirculation d'un élément de fluide. Ce paramètre représente la macromélange au sein du réacteur. Pour un réacteur parfaitement agité standard équipé d'une turbine Rushton, le temps de circulation peut s'exprimer par :

$$(II-1) \quad t_{circ} = 0.85 \frac{(T_r / D)^2}{N}$$

Avec T_r : diamètre du réacteur, D : diamètre de la turbine, N : vitesse d'agitation.

Plus t_{circ} est grand, moins le macromélange est bon.

Baldyga et Bourne (1988) représentent le mécanisme de mélange au niveau moléculaire (c'est-à-dire le micromélange) par l'enchevêtrement d'un élément fluide dans un autre, formant ainsi un vortex dissipant de l'énergie et dont la durée de vie τ_w est donnée par :

$$(II-2) \quad \tau_w = 12.(\nu / \varepsilon)^{1/2}$$

avec ν : viscosité cinématique ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
 ε : vitesse locale de dissipation d'énergie.

Plus τ_w est grand, moins le micromélange est bon.

David et Marcant (1994) ont prédit les effets du micromélange en précipitation dans le cas d'une injection double (voir annexe E pour plus de détails). Le modèle comprend deux paramètres clés :

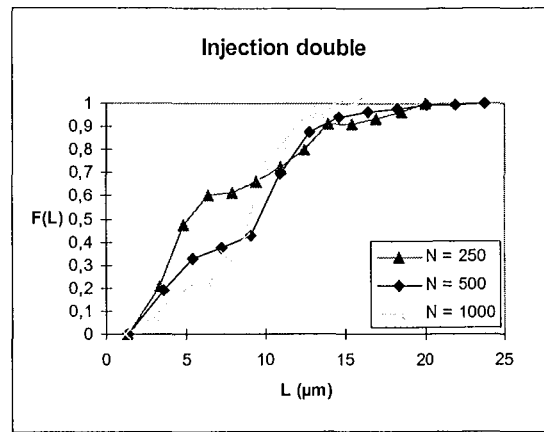
- β , qui représente le niveau de turbulence local et qui peut être représenté par le temps de micromélange τ_w dans la zone d'injection.
- γ , qui représente l'interaction entre les deux jets et qui peut être représenté par la distance d entre ces deux jets.

A partir de trois paramètres (t_{circ} , τ_w , et d), il est possible de caractériser le macro- et le micro-mélange au sein de notre réacteur.

II.6.3.2. Influence de l'agitation

Dans un premier temps, les effets de l'agitation sur la taille et la forme finale des cristaux obtenus ont été étudiés. Nous avons donc fait varier l'agitation de 250 à 1000 tours par minute. Au niveau des fréquences cumulées des distributions granulométriques (Figure II-18), il est intéressant de noter que les distributions sont bimodales pour les vitesses d'agitation de 250 et 500 tours par minute.

La taille moyenne (Figure II-19a) des cristaux dépend peu de la vitesse d'agitation (environ 9 μm). Ces résultats sont en total accord avec les résultats théoriques et expérimentaux de Baldyga et al. (1994) pour ce point d'injection.

Figure II-18 : Fréquences cumulées en nombre $F(L)$.

Le coefficient de variation (Figure II-19b) évolue fortement (ceci est dû à la bimodalité des distributions) en fonction du temps de circulation. Les distributions sont de plus en plus larges lorsque le temps de circulation augmente (c'est-à-dire lorsque la vitesse d'agitation diminue).

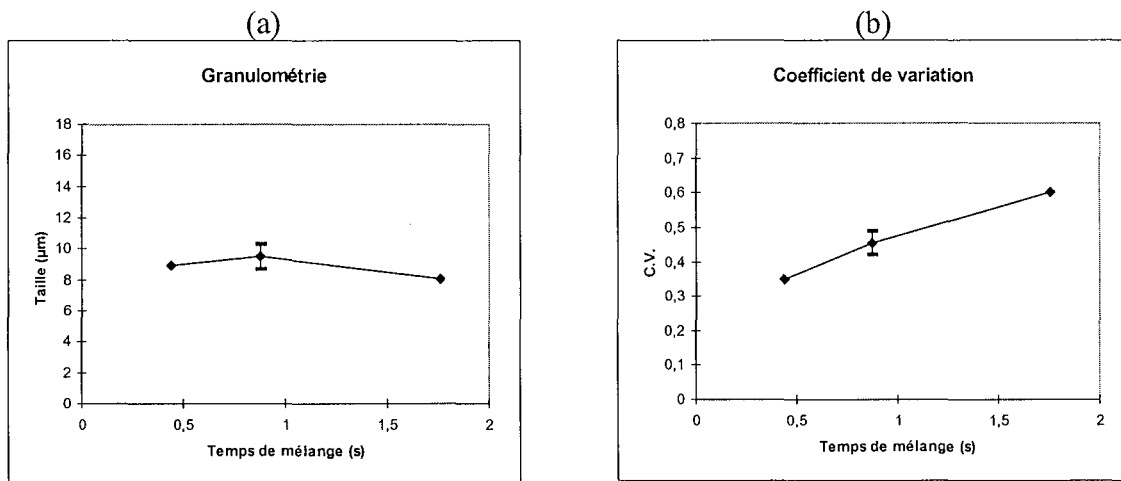


Figure II-19 : (a) Taille moyenne en nombre, (b) Coefficient de variation C.V.

Le pourcentage d'agglomérats (Figure II-20a) est sensiblement constant et égal à 50 %. Cependant, ces agglomérats se comportent exactement comme les monocristaux et l'influence de l'agglomération (Figure II-20) sur la taille finale des cristaux est nulle.

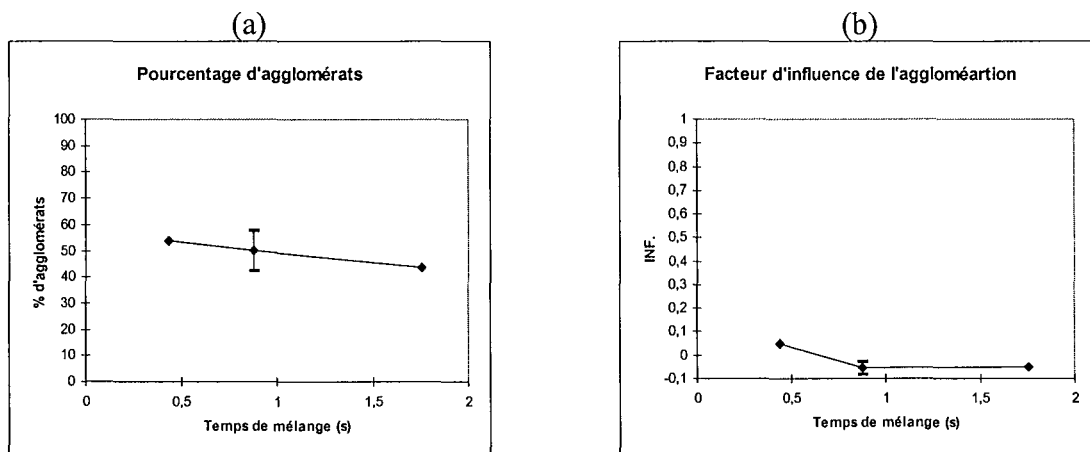


Figure II-20 : (a) Pourcentage d'agglomérats, (b) Facteur d'influence INF.

La taille des monocristaux (Figure II-21a) ainsi que leur degré de stratification (Figure II-21b) évoluent peu en fonction du temps de circulation.

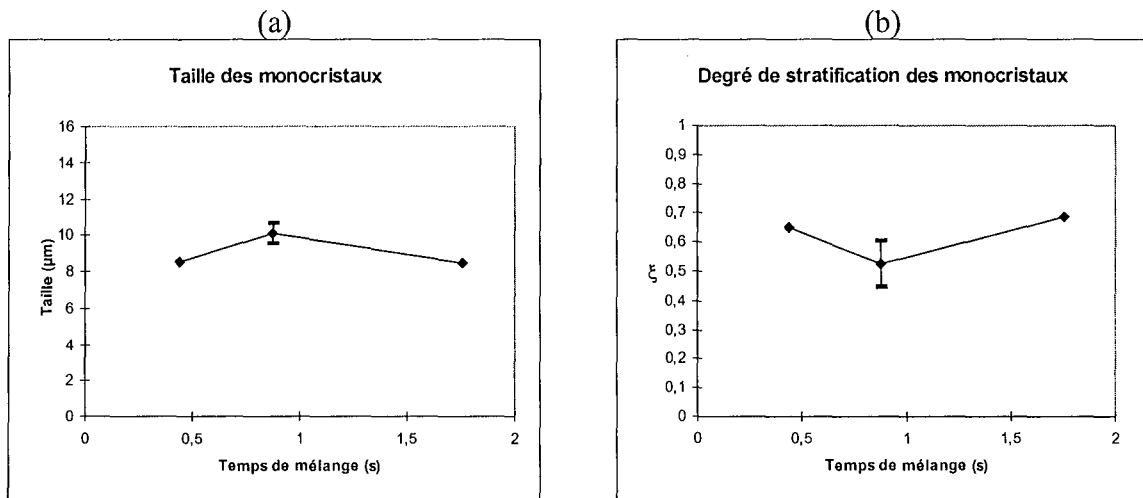


Figure II-21 : (a) Taille moyenne des monocristaux, (b) Stratification des monocristaux.

En conclusion, nous pouvons dire que pour cette position d'injection, l'influence de l'agitation se borne au coefficient de variation de la distribution granulométrique.

II.6.3.3. Influence du point d'injection.

Au niveau des fréquences cumulées des distributions granulométriques (Figure II-22), il apparaît que l'expérience 4 (position d'injection 1) est bimodale. Ceci s'explique peut-être par une phase de nucléation secondaire importante au cours de la précipitation.

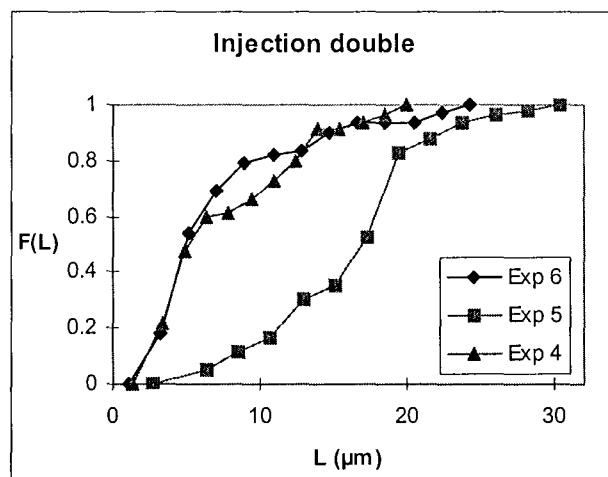


Figure II-22 : Fréquences cumulées en nombre $F(L)$.

Nous avons vu précédemment que β dépend de la turbulence locale, et donc de τ_w . De même, γ représente l'interaction entre les deux jets, et dépend donc fortement de la distance d entre ces deux jets. Baldyga et Bourne (1988) nous permettent d'évaluer τ_w pour nos trois points d'injection. Les valeurs des deux paramètres clés d et τ_w expliquant le micromélange sont donc connus pour chacune de nos expériences et se trouvent dans le Tableau II-7.

Expérience	d (cm)	τ_w (s)
4	6	0,102
5	6	0,014
6	1	0,124

Tableau II-7 : Valeurs des paramètres clés du mélange pour différents points d'injection.

On voit qu'entre les expériences 4 et 5, la distance entre les deux jets est constante et le temps de micromélange diminue fortement. La comparaison de ces deux expériences va donc nous permettre d'observer les effets de la turbulence locale sur l'agglomération et la croissance.

Entre les expériences 4 et 6, le temps de micromélange est sensiblement constant et la distance entre les deux jets diminue fortement. La comparaison de ces deux expériences va donc cette fois-ci nous permettre d'observer les effets de l'interaction des deux jets sur l'agglomération et la croissance.

La taille des cristaux (Figure II-23a) augmente entre les expériences 4 et 5 (i.e. lorsque la turbulence locale augmente). Au contraire, le coefficient de variation diminue (Figure II-23b), d'où la distribution granulométrique devient plus étroite. De même, le pourcentage d'agglomérats a tendance à diminuer (Figure 24a). L'influence de l'agglomération (Figure 24b) sur la taille finale des cristaux est pratiquement nulle pour les deux expériences. Enfin, la taille des monocristaux (Figure 25a), représentative de la croissance monocristalline augmente avec la turbulence locale ainsi que le degré de stratification (Figure 25b).

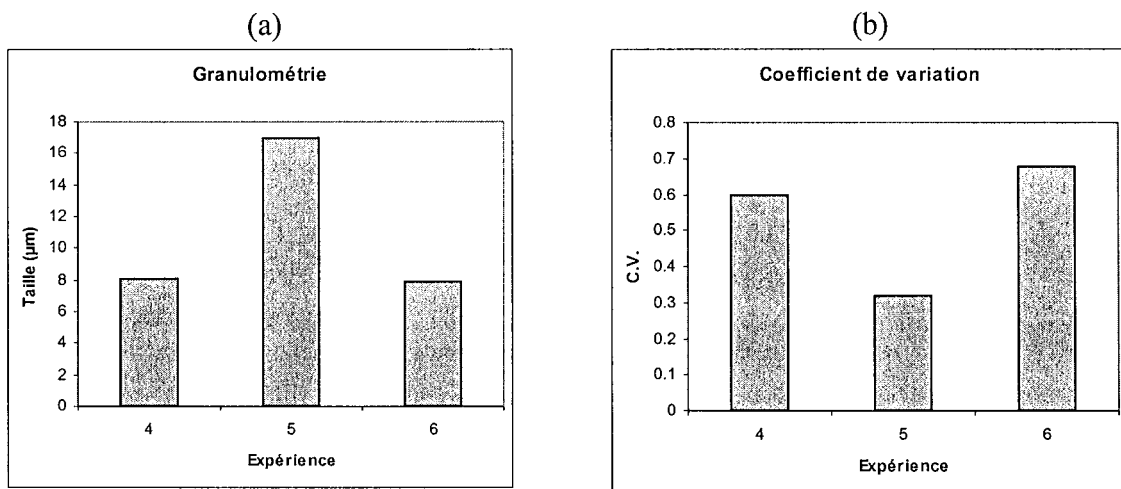


Figure II-23 : (a) Taille moyenne en nombre, (b) Coefficient de variation C.V.

La taille des cristaux (Figure II-23a) est constante entre les expériences 4 et 6 (i.e. lorsque l'interaction entre jets augmente). De même, le coefficient de variation est à peu près constant (Figure II-23b). Par contre, le pourcentage d'agglomérats a tendance à augmenter fortement (Figure 24a), de même que le facteur d'influence de l'agglomération (Figure 24b). Enfin, la taille des monocristaux (Figure 25a), représentative de la croissance monocristalline, diminue légèrement ainsi que le degré de stratification (Figure 25b).

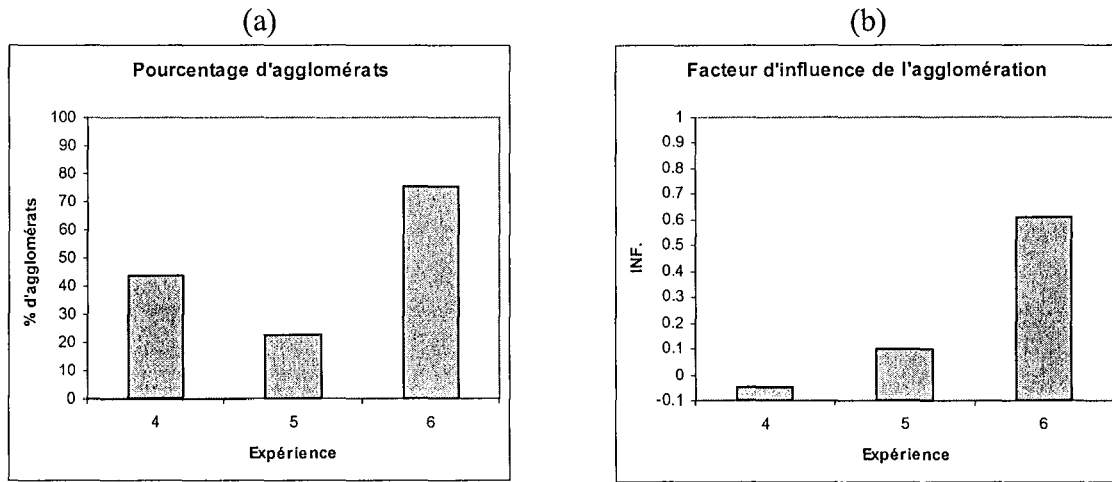


Figure 24 : (a) Pourcentage d'agglomérats, (b) Facteur d'influence INF.

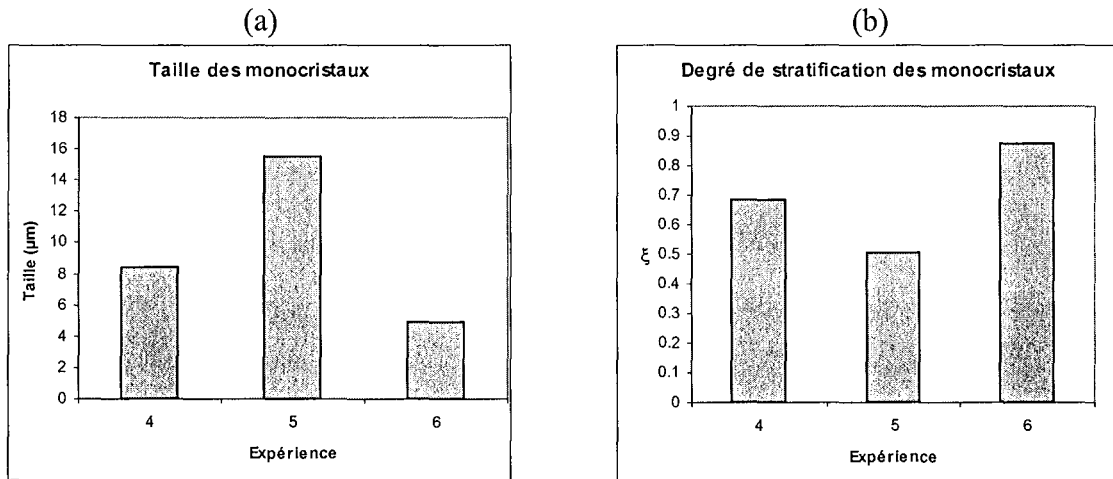


Figure 25 : (a) Taille moyenne des monocristaux, (b) Stratification des monocristaux.

Nous pouvons donc conclure que la turbulence locale et l'interaction entre jets sont deux paramètres qui ont une influence notable sur l'agglomération et la croissance, et donc sur la taille et la morphologie des cristaux obtenus. Il serait possible d'interpréter nos mesures à l'aide de la simulation développée dans le chapitre II de la partie C.

CONCLUSION

I. CONCLUSIONS

I.1. Les outils de mesure

I.1.1. Caractérisation granulométrique et morphologique

Nous avons vu qu'il existait de nombreux outils à disposition pour la caractérisation des poudres. La question est maintenant la suivante : quels sont les meilleurs outils à utiliser pour obtenir à la fois une caractérisation morphologique et granulométrique ?

Au niveau de la caractérisation morphologique, un outil efficace (basé sur l'analyse quantitative d'images) ainsi qu'une méthodologie d'étude ont été mis au point, permettant ainsi une étude sérieuse de la morphologie des cristaux.

Au niveau de la caractérisation granulométrique, de nombreux outils sont à disposition. On aurait tendance, à première vue, à écarter les diffractomètres qui, comparés aux autres instruments de mesure, comportent de nombreux problèmes, et privilégier l'analyse d'images, méthode la plus rigoureuse pour mesurer la taille. Cependant, la réalité est toute autre, car chaque appareil comporte ses avantages et ses inconvénients. Le choix de l'outil dépend du problème de cristallisation/précipitation à résoudre et de l'objectif de l'étude. Le Tableau I-1 résume les qualités et les faiblesses de chacun des instruments décrits précédemment.

	μ_0	μ_1/μ_0	μ_4/μ_3	Qualités	Défauts
Diffraction laser	+	+	+++	Facilité et rapidité d'utilisation Analyse en ligne possible	Particules "fantômes" d'où distributions en nombre peu fiables
Tamissage	+	+	++	Bon marché Bonne indication générale	Peu précis Agglomération possible avec des cristaux humides Brisure
Compteur de particules	+++	+++	+++	Relativement bon marché Distributions en volume et en nombre plutôt fiables	Préparation de l'échantillon Bulles d'air
Analyse d'images	+	+++	+	Choix de la taille caractéristique Information sur la morphologie	Faible nombre de cristaux analysés Précision des résultats

Tableau I-1 : Caractéristiques des principaux analyseurs granulométriques. μ_0 : nombre de particules par unité de volume de suspension. μ_1/μ_0 : Taille moyenne en nombre. μ_4/μ_3 : Taille moyenne en masse.

Pour une étude à la fois morphologique et granulométrique, il est possible d'utiliser l'analyse d'images seule. Cependant, il faut analyser un nombre important de cristaux (au moins 500) si l'on veut des informations fiables sur μ_0 (nombre de particules par unité de suspension) et μ_4/μ_0 (taille moyenne en masse).

Il apparaît clairement que, lors d'une étude à la fois granulométrique et morphologique, l'ingénieur peut acquérir énormément d'informations en combinant l'analyse d'images à d'autres granulomètres. Les combinaisons les plus intéressantes sont :

- Analyse d'images et tamisage. En effet, une étude morphologique par tamis est alors possible.
- Analyse d'images et compteur de particules, le compteur de particules donnant des informations fiables sur μ_0 et μ_4/μ_3 (cette combinaison aurait été pertinente au niveau des études sur l'oxalate de calcium et le sulfate de baryum où seule une centaine de cristaux étaient analysés).

I.1.2. L'Analyse Quantitative d'Images

L'analyse quantitative d'images permet d'extraire de nombreux paramètres morphologiques. Il est possible d'utiliser les descripteurs de Fourier ou bien des paramètres morphologiques et géométriques 2D pour décrire la forme des particules. Dans le cas de particules cristallines, la description de la morphologie par le jeu de paramètres morphologiques 2D (F_{\max}/F_{\min} , F_{\max}/D_{eq} , F_{moy}/D_{eq} , C , I.C., Ω_1 , Ω_2) semble plus adaptée que la description de Fourier (moins performante pour les formes concaves).

La description pseudo-tridimensionnelle des particules apporte une information supplémentaire sur le relief ou la structure de ces particules. Elle permet donc de quantifier directement des phénomènes complexes de cristallisation (degré d'agglomération ou croissance stratifiée des particules).

La classification automatique des particules permet, d'une part de résumer l'information morphologique, et d'autre part d'isoler et de caractériser certains phénomènes de cristallisation/précipitation. Il apparaît que les réseaux neuronaux et l'Analyse Factorielle Discriminante (AFD) classent les cristaux avec le même taux de réussite. En fait, la condition primordiale pour obtenir une bonne classification est d'avoir de bons paramètres morphologiques permettant de bien séparer les différents groupes de forme. La classification automatique a été validée dans les trois études de cristallisation et les deux études de précipitation. Les résultats obtenus mettent en évidence l'efficacité de la méthode de discrimination et la puissance de nos six paramètres morphologiques (F_{\max}/F_{\min} , F_{\max}/D_{eq} , C , I.C., Ω_1 , Ω_2) qui permettent de caractériser et de différencier la plupart des formes cristallines rencontrées (par exemple, les monocristaux des agglomérats).

La représentativité statistique ainsi que la précision des résultats sont des points délicats à traiter lors de mesures par analyse quantitative d'images. Une méthodologie (basée sur un jeu de tests statistiques) a donc été mise au point, permettant ainsi de mieux appréhender ces problèmes. Dans la plupart des études de cristallisation/précipitation réalisées lors de ce travail, les problèmes de représentativité statistique et de précision des résultats ont été réglés (même pour une centaine de cristaux analysés). Ces études valident donc la fiabilité de notre outil de mesure.

I.2. Relier la propriété d'usage aux caractéristiques

Ce point n'a pas été abordé dans le manuscrit. Il peut faire l'objet d'un sujet de thèse à part entière.

I.3. Relier les caractéristiques aux variables opératoires

I.3.1. L'Analyse en Composantes Principales

La morphologie peut être représentée par un jeu de six (en microscopie optique) ou sept (en microscopie électronique) paramètres. Le nombre important de paramètres morphologiques peut rendre délicate l'interprétation des résultats. Une technique statistique, l'Analyse en Composantes Principales (ACP), a donc été utilisée dans nos cinq études afin de compresser et de clarifier l'information morphologique sur un plan. Ainsi, il a été possible de résumer les caractéristiques des poudres par deux graphiques, l'un concernant la taille, l'autre la morphologie.

La caractérisation à la fois granulométrique et morphologique montre que des populations cristallines obtenues dans des conditions opératoires différentes mais possédant des tailles moyennes très proches peuvent correspondre à des morphologies différentes. Ceci autorise un large choix de conditions opératoires en fonction des propriétés requises pour des applications ultérieures du produit.

I.3.2. Mieux comprendre le procédé de cristallisation/précipitation

La caractérisation morphologique permet d'accéder à des informations sur les phénomènes de cristallisation/précipitation (croissance, agglomération, ...). Elle peut donc permettre de mieux comprendre ces phénomènes ainsi que le fonctionnement du procédé de fabrication.

Une fois les monocristaux isolés du reste de la population, il est possible d'étudier la croissance directionnelle de ces cristaux grâce à des paramètres d'allongement tels que F_{\max}/F_{\min} , F_{\max}/D_{eq} ou le diamètre géodésique. Ce phénomène de croissance directionnelle a été observé et quantifié sur les expériences relatives à l'oxalate de calcium et au sulfate de baryum. De même, il est possible d'étudier le phénomène de croissance stratifiée grâce au paramètre pseudo-tridimensionnel de simplicité (ξ). Ce phénomène a été observé et quantifié dans l'étude du sulfate de baryum.

Enfin, par une classification automatique en deux groupes morphologiques (monocristaux et agglomérats), il est possible d'extraire des informations relatives à l'agglomération tels que le pourcentage d'agglomérats et le facteur d'influence. Ces paramètres ne caractérisent pas totalement le phénomène d'agglomération (pour le caractériser complètement, il faudrait connaître le degré d'agglomération de chaque particule ainsi que la taille de chacun des monocristaux la constituant). Cependant, ils permettent tout de même de juger de l'importance de l'agglomération dans un procédé et de quantifier ses répercussions à la fois sur la granulométrie et la morphologie du produit final. L'étude de la cristallisation du sulfate de cuivre en réacteur à lit fluidisé illustre bien ce propos. En effet, *a priori* la taille finale des cristaux devait être maîtrisée par la fluidisation (c'est le but d'un cristalliseur à lit fluidisé : quand la fluidisation augmente, la taille des cristaux obtenus doit augmenter). Cependant, l'étude morphologique a mis en évidence que c'est principalement le phénomène d'agglomération qui détermine la taille finale des cristaux, et non la fluidisation. De même, l'étude granulométrique et morphologique de la précipitation du sulfate de baryum nous a permis d'observer que le micromélange a une influence sur la nucléation, la croissance, mais aussi sur l'agglomération et donc sur la forme finale des cristaux.

I.3.3. Modélisation granulométrique et morphologique

L'objectif ultime d'une quantification à la fois granulométrique et morphologique est d'aboutir à une modélisation des procédés à la fois du point de vue de la taille et de la forme. Les études morphologiques étant encore peu répandues, il reste un énorme travail à accomplir du point de vue de la modélisation morphologique. Dans ce travail, la modélisation de la morphologie des cristaux s'est limitée à la prédiction de la croissance directionnelle dans le cas de l'oxalate de calcium et du pourcentage d'agglomérats en masse dans le cas de la cristallisation du sulfate de cuivre. La modélisation complète de la morphologie est donc loin d'être atteinte, mais ce travail constitue une première étape vers cet objectif.

I.4. Confrontation modèle/résultats expérimentaux

Dans cette étude, nous avons montré que l'ajustement d'un modèle complexe par rapport à la seule information granulométrique peut poser problème en cristallisation/précipitation.

Les informations quantitatives sur les phénomènes offrent la possibilité de valider certains modèles, et d'ajuster des modèles complexes de procédé, non plus par rapport à la seule information granulométrique, mais par rapport à plusieurs informations (taille, pourcentage d'agglomérats, ...). Cette technique d'ajustement multi-critères a été utilisée dans l'étude la cristallisation du sulfate de cuivre en réacteur à lit fluidisé et dans l'étude la précipitation de l'oxalate de calcium. Les paramètres cinétiques obtenus par ce type d'ajustement sont à la fois en accord avec l'information granulométrique et morphologique obtenue expérimentalement.

II. PERSPECTIVES

Au niveau des outils de mesure, le développement de caméras "in situ" laisse entrevoir des possibilités très intéressantes :

- Suivi de la cristallisation en fonction du temps.
- Suppression des problèmes d'échantillonnage, de séchage, et de mottage précédant l'analyse des cristaux.
- Mise au point de traitements automatiques des images en ligne, d'où extraction de paramètres morphologiques, classification automatique, ...
- Commande à la fois granulométrique et morphologique du procédé.

Cependant, de nombreuses études sont encore à venir avant de pouvoir extraire des informations quantitatives à partir de ces caméras.

Pour chacune des études réalisées au cours de ce travail, la morphologie et la granulométrie des cristaux obtenus en fin de cristallisation/précipitation ont été reliées aux conditions opératoires de procédé. L'objectif des industriels est la maîtrise des propriétés d'usage des poudres. Or, nous n'avons pas étudié les propriétés d'usages des cristaux produits au cours de nos expériences. Une perspective intéressante de ce travail peut donc consister à relier les propriétés d'usages des poudres à leurs caractéristiques granulométriques et morphologiques.

Au niveau de la compréhension de phénomènes complexes de cristallisation et de précipitation tels que l'agglomération ou bien la brisure, il est nécessaire de continuer de tenter de développer de nouveaux paramètres morphologiques caractérisant d'une façon encore plus

précise ces phénomènes (pour l'agglomération, l'idéal serait de mettre au point un outil quantifiant le degré d'agglomération d'une particule ainsi que la taille de chacun des monocristaux la constituant).

Au cours de ce travail, seuls les cristaux produits en fin de cristallisation/précipitation ont été analysés. Il est certain qu'un suivi au cours du temps de la cristallisation/précipitation avec les paramètres mis au point au cours de ce travail pourrait permettre une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Enfin, au niveau de la modélisation à la fois granulométrique et morphologique, la part la plus importante du travail est encore à venir. Il faut modéliser les caractéristiques granulométriques et morphologiques des poudres en fonction des conditions opératoires de procédé, et modéliser les propriétés d'usage de ces poudres en fonction de leurs caractéristiques granulométriques et morphologiques. Deux stratégies sont possibles :

- La plus simple consiste à utiliser des modèles de type "boite noire" (réseaux de neurones, ...). Les modèles obtenus sont alors des corrélations sans aucune signification physique.
- La plus difficile consiste à utiliser des modèles de connaissance ou de tendance. Cependant, alors que des modèles existent au niveau de la modélisation de la taille, les modèles relatifs à la morphologie sont très peu nombreux, car les connaissances dans ce domaine sont plutôt limitées. Ce type de modélisation ne sera possible que quand les phénomènes de cristallisation/précipitation mis en jeu seront mieux compris. Les modèles très simples (prédiction du pourcentage d'agglomérats et de la croissance directionnelle) développés au cours de ce travail vont dans le sens d'une modélisation ayant une signification physique. La possibilité d'une simulation par analyse d'images développée dans le chapitre I de la partie C laisse entrevoir des perspectives intéressantes dans le développement de modèles plus complexes.

ANNEXE A

A. MODELISATION DE L'AGGLOMERATION

A.1. ZUMSTEIN ET ROUSSEAU

Le modèle de Zumstein et Rousseau (1989a) est basé sur l'hypothèse que l'agglomération se produit uniquement entre cristaux de taille très inférieure à la maille du plus petit tamis. Cette phase d'agglomération est ensuite suivie d'une phase de croissance (Figure A-1). Les agglomérats et les monocristaux ayant des formes différentes, les vitesses de croissance sont à priori différentes pour les deux populations. L'expression de la distribution en nombre globale peut s'écrire :

$$(A-1) \quad \Psi(L) = \frac{B_1^0}{G_1} \exp\left(-\frac{L}{G_1 \tau}\right) + \frac{B_2^0}{G_2} \exp\left(-\frac{L}{G_2 \tau}\right)$$

avec B_1^0 = vitesse de nucléation des monocristaux
 B_2^0 = vitesse de nucléation des agglomérats
 G_1 = vitesse de croissance des monocristaux
 G_2 = vitesse de croissance des agglomérats
 τ = temps de séjour

Ces cinq variables déterminent la granulométrie et la morphologie (pourcentage d'agglomérats) des cristaux.

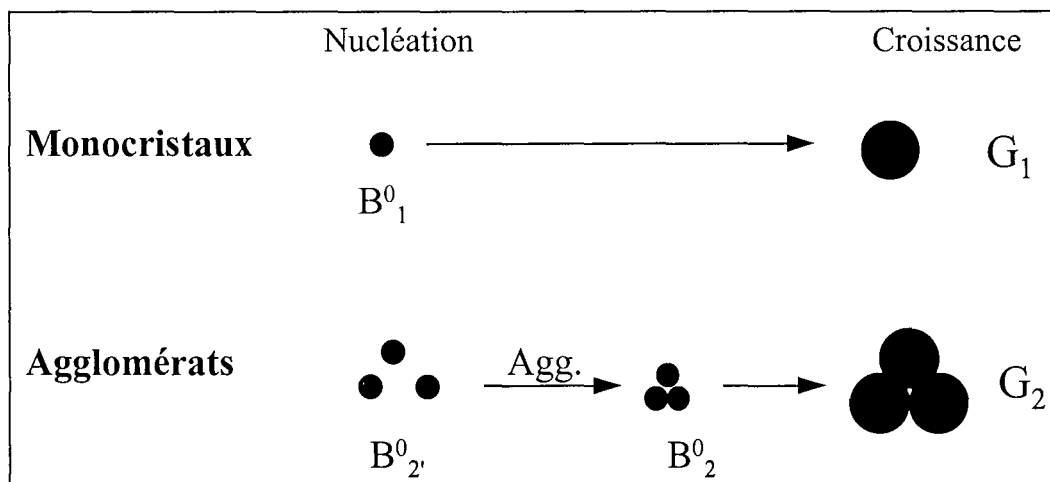


Figure A-1 : Mécanismes de l'agglomération selon Zumstein et Rousseau.

Le pourcentage d'agglomérats en nombre pour une taille donnée peut-être estimé par :

$$(A-2) \quad P_a(L) = \frac{\frac{B_2^0}{G_2} \exp\left(-\frac{L}{G_2 \tau}\right)}{\frac{B_1^0}{G_1} \exp\left(-\frac{L}{G_1 \tau}\right) + \frac{B_2^0}{G_2} \exp\left(-\frac{L}{G_2 \tau}\right)}$$

et le Facteur d'influence en nombre s'écrit :

$$(A-3) \quad INF = P_a(L) \frac{G_2 - G_1}{G_1}$$

A.2. MODÈLE MIXTE

Le modèle mixte s'inspire du modèle précédent. Il part du principe que l'agglomération se produit toujours entre cristaux de taille très inférieure à la maille du plus petit tamis. Cependant, les agglomérats formés peuvent être d'une taille supérieure à celle du plus petit tamis. Il faut alors ajouter au modèle de Zumstein et Rousseau un terme de taille d'apparition L_0 pour les agglomérats.

D'après Nyvlt *et al.* (1985), il est possible d'approximer les distributions massiques par les formules suivantes :

$$(A-1) \quad \Gamma_{Mon}(z_1) = \frac{M_{Mon}}{6} \cdot z_1^3 \cdot \exp(-z_1)$$

avec

$$(A-2) \quad z_1 = \frac{3L}{L_{Mon}^d} = z_1(L)$$

L_{Mon}^d étant la taille dominante de la distribution des monocristaux.

$$(A-3) \quad \Gamma_{Agg}(z_2) = \frac{M_{Agg}}{6} \cdot z_2^3 \cdot \exp(-z_2)$$

avec

$$(A-4) \quad z_2 = \frac{3(L - L_0)}{(L_{Agg}^d - L_0)} = z_2(L)$$

L_{Agg}^d étant la taille dominante de la distribution des agglomérats.

La distribution globale s'exprime alors par :

$$(A-5) \quad \Gamma(L) = \Gamma_{Mon}(z_1) \cdot \frac{3}{L_{Mon}^d} + \Gamma_{Agg}(z_2) \cdot \frac{3}{(L_{Agg}^d - L_0)}$$

L'évolution du pourcentage d'agglomérats en masse s'écrit :

$$(A-6) \quad P_A(L) = \frac{\Gamma_{Agg}(z_2) \cdot \frac{3}{(L_{Agg}^d - L_0)}}{\Gamma_{Mon}(z_1) \cdot \frac{3}{L_{Mon}^d} + \Gamma_{Agg}(z_2) \cdot \frac{3}{(L_{Agg}^d - L_0)}}$$

Lorsque la valeur de L_0 est très inférieure à la maille du plus petit tamis, le modèle mixte se

simplifie et devient identique au modèle de Zumstein et Rousseau.

A.3. LIAO ET HULBURT

Le bilan de population dans un cristalliseur continu parfaitement agité avec agglomération peut s'écrire :

$$(A-7) \quad G \frac{d\psi}{dL} + \frac{\psi}{\tau} - B_0 \delta(L) - B + D = 0$$

Les termes d'apparition et de disparition sont donnés par :

$$(A-8) \quad B(L) = \frac{A}{2} \int_0^L \Psi(L-\lambda) \Psi(\lambda) d\lambda$$

$$(A-9) \quad D(L) = A \Psi(L) \mu_0$$

La méthode de Liao et Hulburt (1976) approxime la conservation du volume lors de l'agglomération par la conservation de la longueur : l'agglomération de deux particules de tailles $L-\lambda$ et λ donne une particule de taille L .

A partir de cette hypothèse, on peut extraire les paramètres suivants :

$$(A-10) \quad I_{Agg} = 1 - \frac{\sqrt{1 - 2AB_0\tau^2} - 1}{AB_0\tau^2}$$

I_{agg} étant l'indice d'agglomération égal à 0 pour une agglomération nulle et à 1 pour une agglomération totale.

$$(A-11) \quad cv = \sqrt{2AB_0\tau^2 + 1}$$

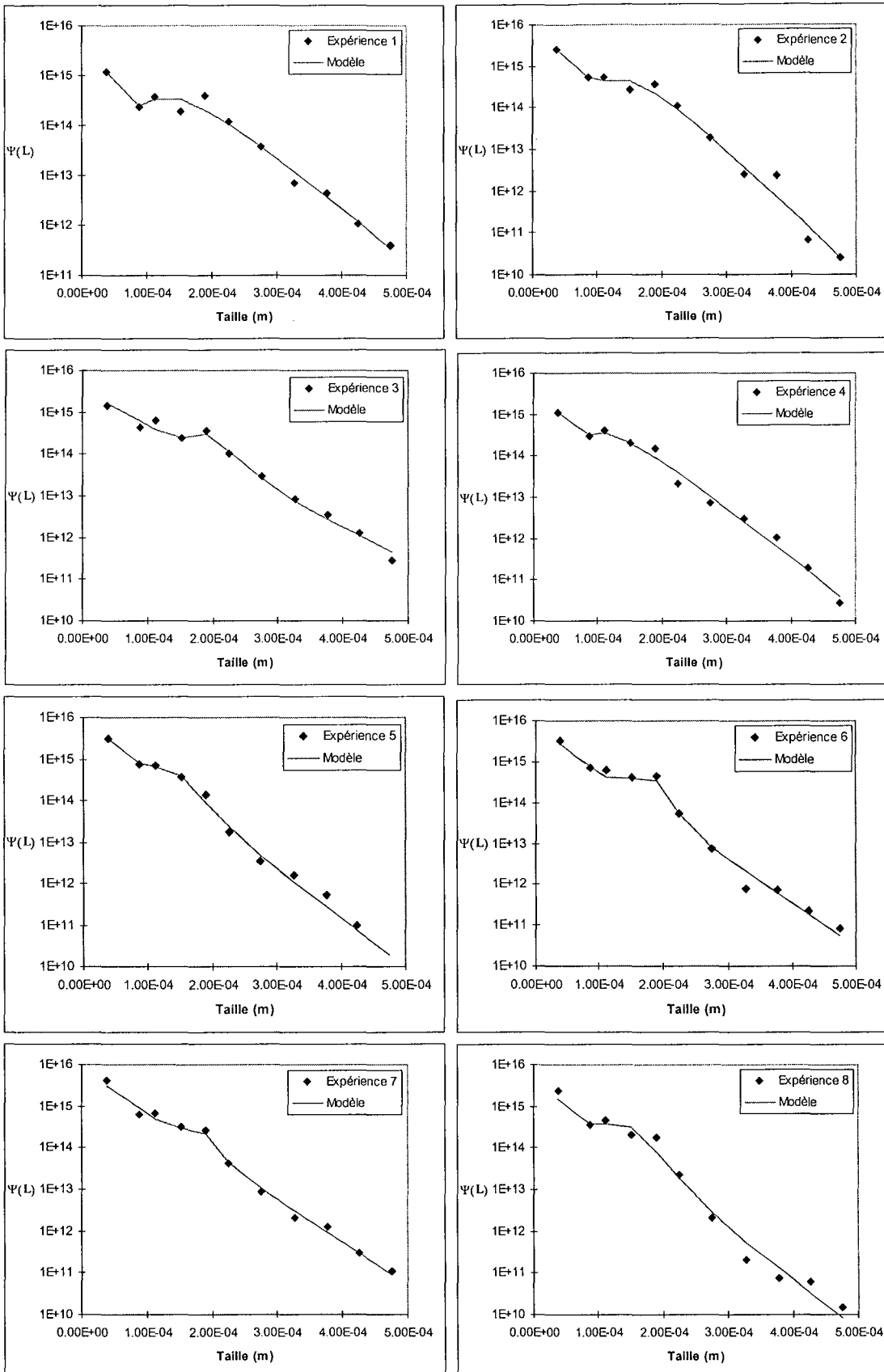
CV étant le coefficient de variation de la distribution granulométrique.

Il est alors possible d'exprimer l'indice d'agglomération en fonction du coefficient de variation:

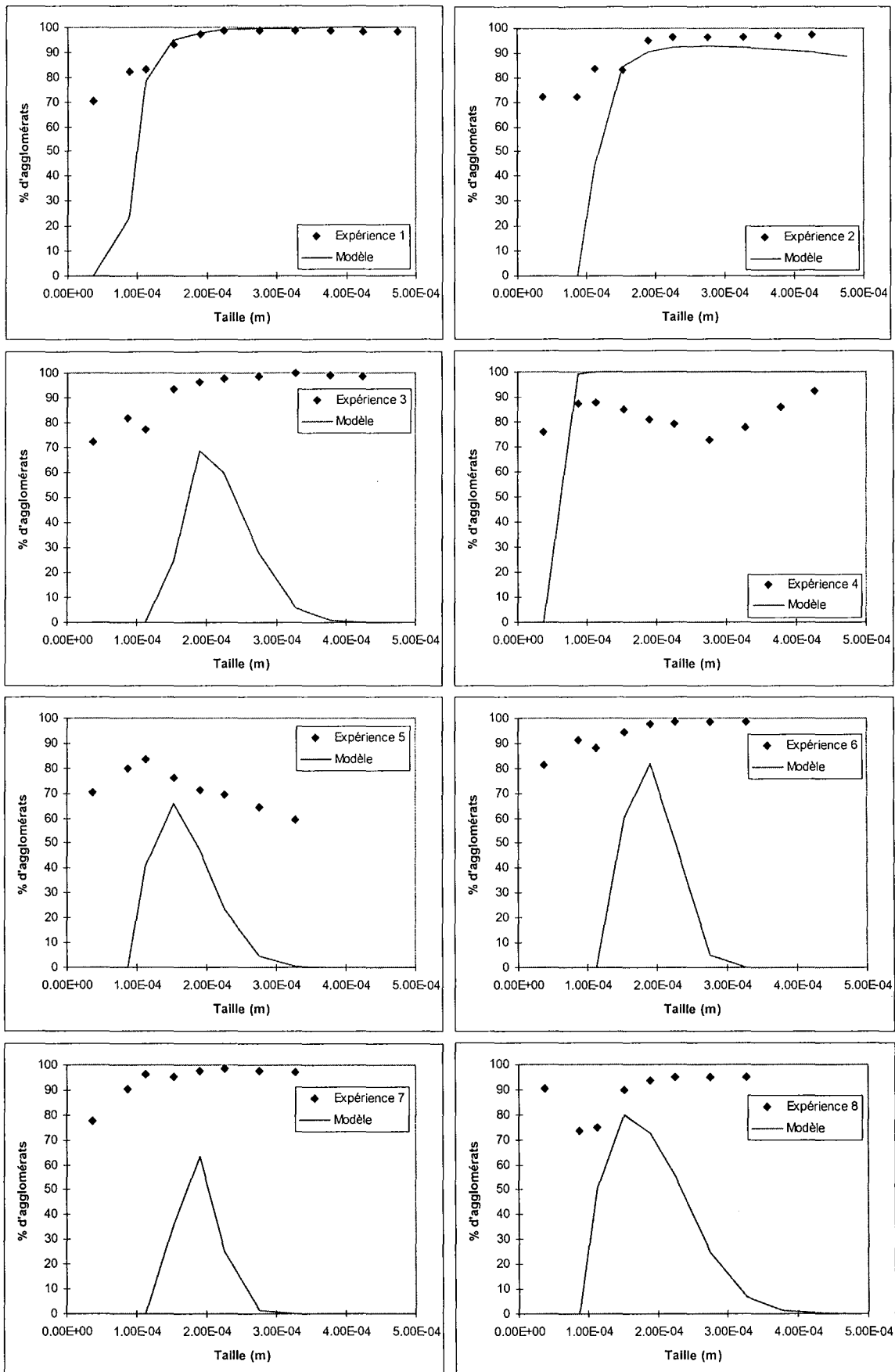
$$(A-12) \quad I_{Agg} = \frac{cv^2 - 1}{cv^2 + 1}$$

ANNEXE B

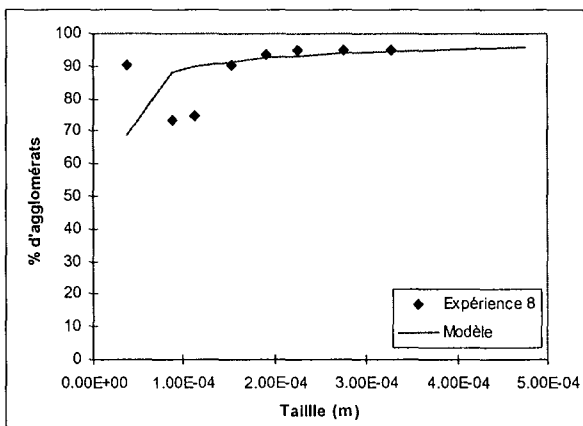
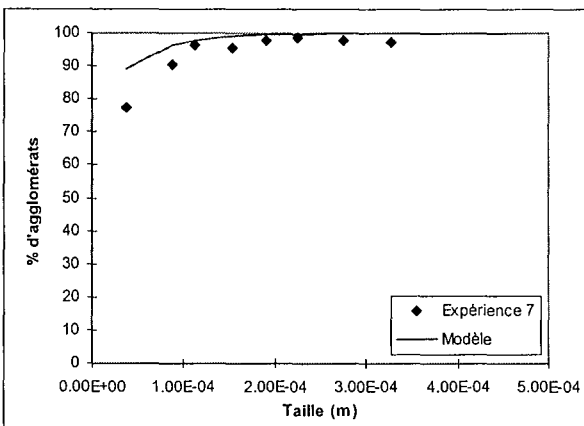
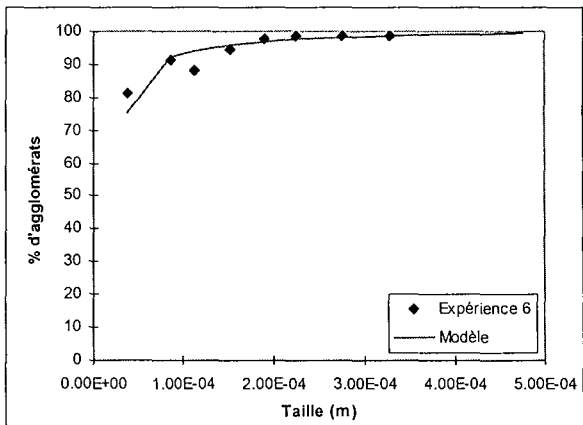
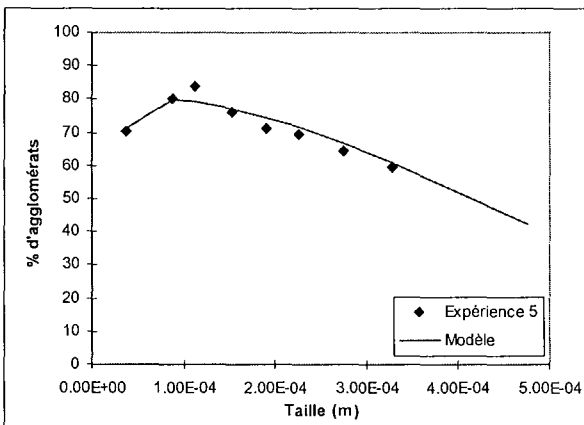
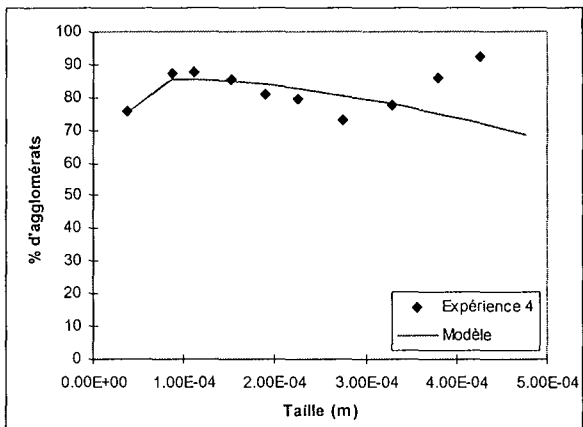
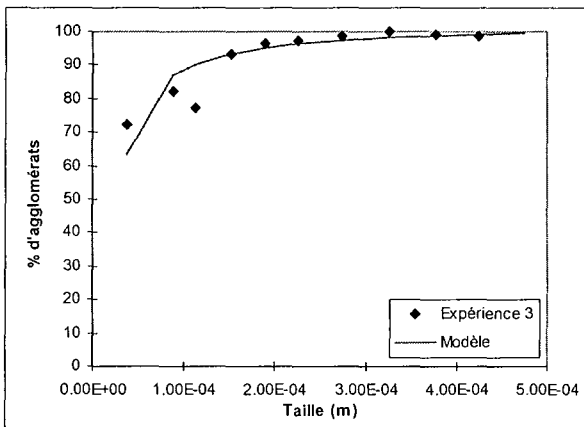
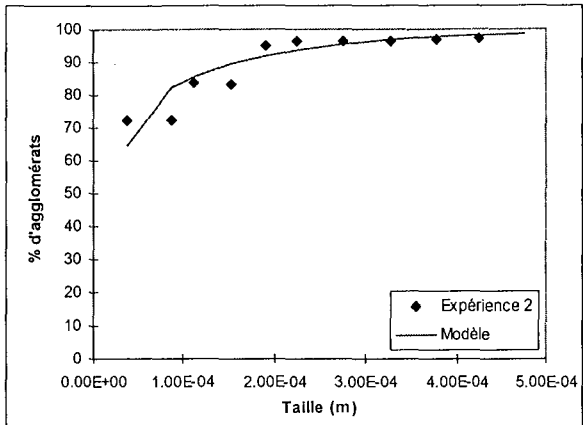
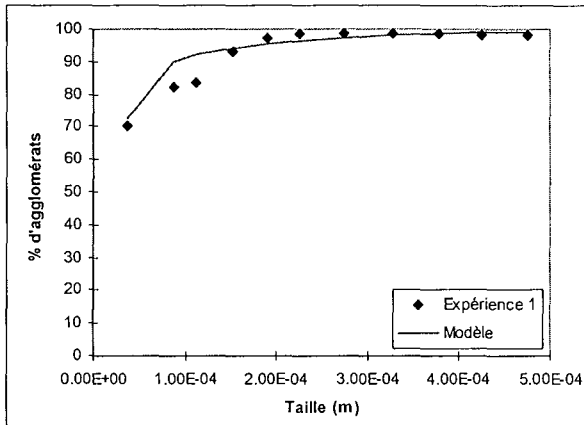
Granulométrie en nombre. Modèle mixte. Ajustement uni-critère par rapport à la taille.



Pourcentage d'agglomérats. Modèle mixte. Ajustement uni-critère par rapport à la taille.



Pourcentage d'agglomérats. Modèle mixte. Ajustement multi-critères.



ANNEXE C

C. CALCUL DES SURSATURATIONS PAR CONDUCTIMÉTRIE

C.1. LES POMPES UTILISÉES

C.1.1. La pompe pharmaceutique

Pour des débits d'alimentation variant de 0 à 1000 ml/h, nous avons utilisé deux pompes pharmaceutiques. Les caractéristiques de ces pompes se trouvent Figure C-1. Les deux pompes se comportent quasiment de façon identique. Les résultats de la répétition de la mesure du débit correspondant à la valeur de 900 ml/h lue sur la pompe se trouvent sur le Tableau C-1. Les pompes semblent plutôt précises au niveau du débit (moins de 5% d'erreur relative entre deux utilisations).

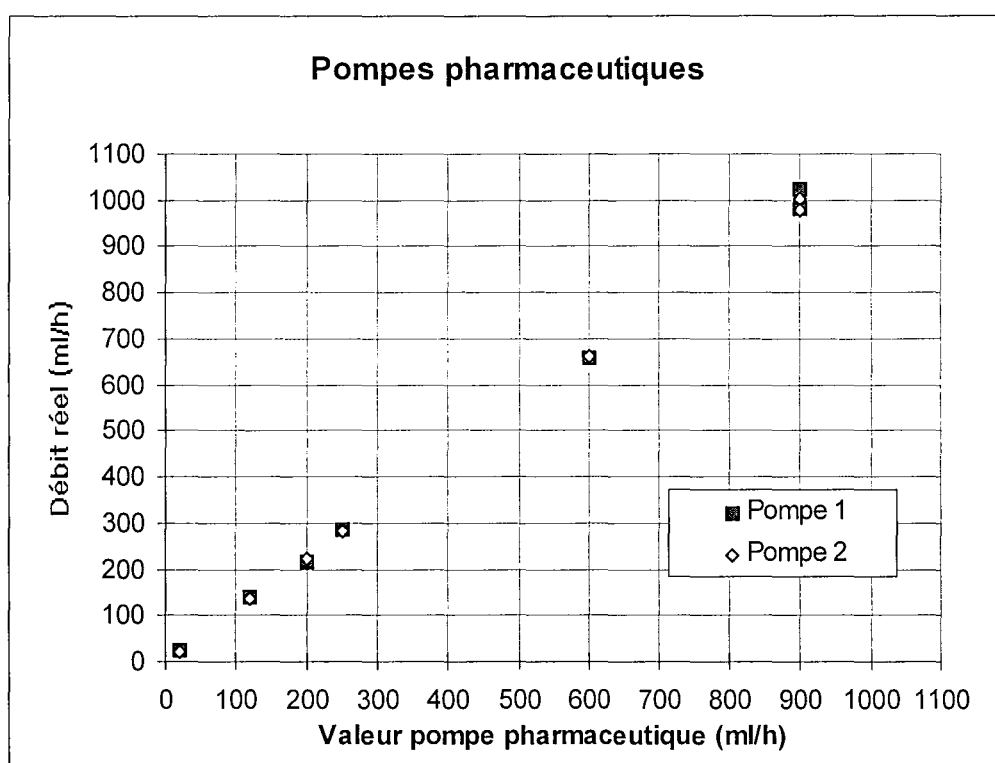


Figure C-1 : caractéristiques des pompes pharmaceutiques.

Valeur lue = 900 ml/h	Débit mesuré 1 (ml/h)	Débit mesuré 2 (ml/h)	Erreur relative (%)
Pompe 1	981	1023	4,3
Pompe 2	978	1002	2,5

Tableau C-1 : Répétition de la mesure des débits des pompes pharmaceutiques.

C.1.2. La pompe péristaltique

Pour des débits variant de 1000 à 6000 ml/h, nous avons utilisé une pompe péristaltique à deux têtes tournant sur le même axe. Les caractéristiques de cette pompe se trouvent sur la Figure C-2. Là encore, les débits correspondant aux deux têtes sont bien identiques.

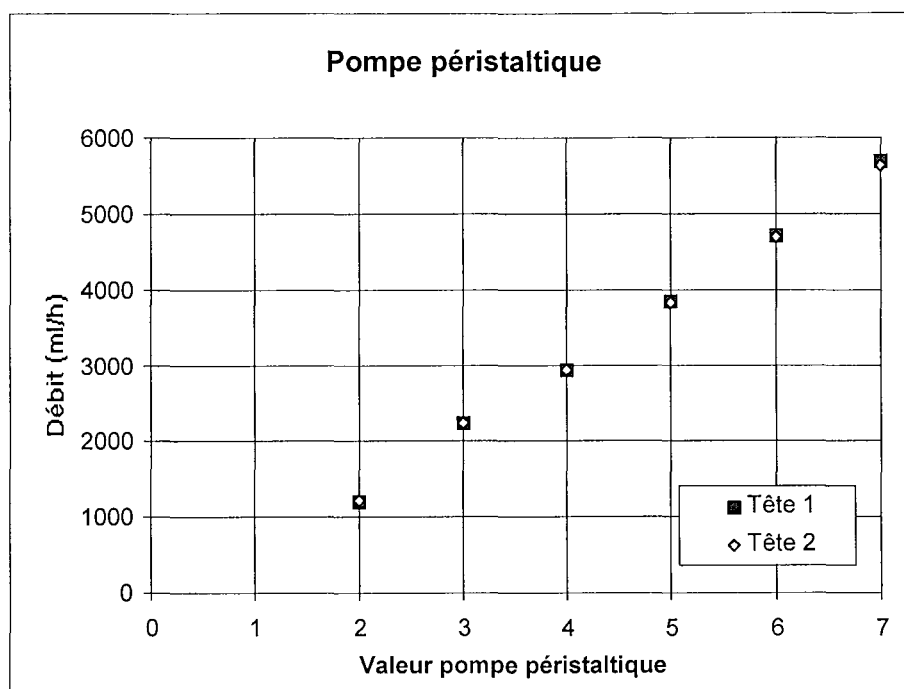


Figure C-2 : Caractéristiques de la pompe péristaltique.

C.2. MATÉRIEL CONDUCTIMÉTRIQUE

Le matériel utilisé est décrit sur la Figure C-3. Il comporte une sonde conductimétrique, un conductimètre et un enregistreur. La constante de la cellule est $k = 0,01063 \text{ m}$.

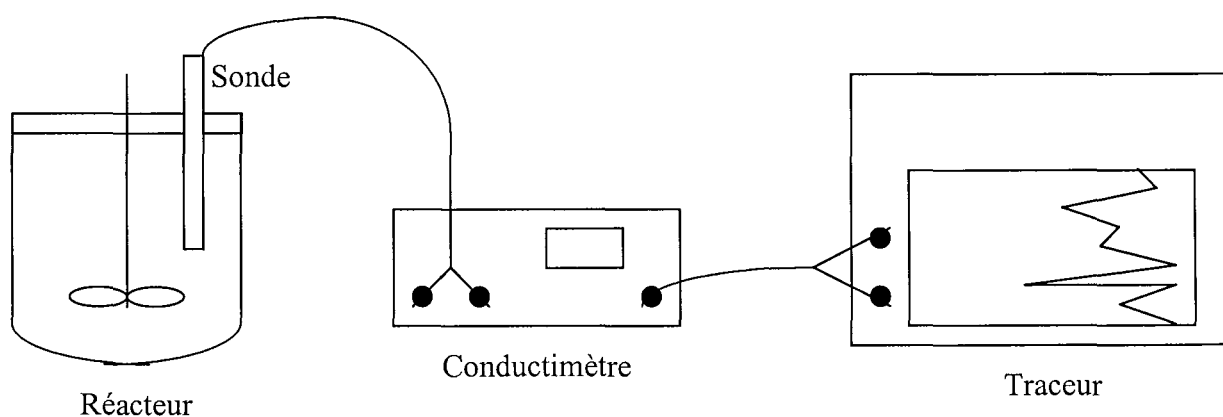


Figure C-3 : Matériel utilisé pour la conductimétrie.

C.3. EXPLOITATION DES RÉSULTATS CONDUCTIMÉTRIQUES

La mesure de la conductivité ionique permet d'accéder à la sursaturation, et donc de suivre la sursaturation au cours du temps dans notre réacteur. En ce qui concerne la précipitation de l'oxalate de calcium, la précipitation se fait en réacteur semi-fermé. Les concentrations en ions étant faibles pour chacune des précipitations, l'hypothèse simplificatrice que les conductivités molaires ioniques sont égales aux conductivités molaires ioniques à dilution infinie est applicable. De plus, l'expression de la sursaturation peut s'écrire sans tenir compte des coefficients d'activité.

Les données à 22°C sur les expériences sont les suivantes :

- $K_S = 2,162 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$
- $K_1 = 10^{3,18} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$
- $\lambda_{Ca^{2+}} = 55,71 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{C_2O_4^{2-}} = 69,25 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{K^+} = 69,16 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\lambda_{Cl^-} = 71,71 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
- $V_0 = 1,6 \text{ l}$
- $V_{Ca} = V_{Ox} = V_a = Q_{alim} \cdot t_{alim} = 0,016 \text{ l}$
- $C_{alim} = 0,105 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

La précipitation de l'oxalate de calcium est initiée par le mélange de solutions de chlorure de calcium et d'oxalate de potassium. L'expression de la sursaturation est la suivante :

$$(C-1) \quad \sigma = \frac{[Ox^{2-}][Ca^{2+}]}{K_S} - 1.$$

Les espèces chimiques dont nous tiendrons compte dans la suspension sont les ions K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , $C_2O_4^{2-}$ et le complexe CaC_2O_4 . Le degré d'avancement de la réaction de précipitation peut s'estimer à partir des concentrations totales en calcium et en oxalate :

$$(C-2) \quad T_{Ca} = [Ca^{2+}] + [CaC_2O_4]$$

$$(C-3) \quad T_{C_2O_4} = [C_2O_4^{2-}] + [CaC_2O_4]$$

et non pas vis-à-vis des seules concentrations en ions libres Ca^{2+} et $C_2O_4^{2-}$. En effet, lorsqu'un cristal d'oxalate de calcium grandit, la consommation de matière engendrée se répercute à la fois sur les concentrations en ions et en complexe, puisqu'elles sont liées par la constante de complexation K_1 .

Les concentrations injectées par les pompes en fonction du temps sont $T_{Ca}^a(t)$ et $T_{C_2O_4}^a(t)$. On définit T_{Ca}^0 et $T_{C_2O_4}^0$ par :

$$(C-4) \quad T_{Ca}^0 = T_{C_2O_4}^0 = \frac{Q_{alim} \cdot C_{alim} \cdot t_{alim}}{V_0} = \text{concentration totale injectée.}$$

En fait, dans l'équation (C-4), on suppose que le volume de la suspension est constant durant toute la manipulation ($V_0 = 1,6 \text{ l}$ et le volume total ajouté est de $0,032 \text{ l}$ ce qui est négligeable par rapport à V_0).

L'avancement global X se définit par rapport aux concentrations (l'hypothèse du volume constant nous permettant de faire un bilan en concentration) :

$$(C-5) \quad T_{Ca} = T_{Ca}^a(t) - (T_{Ca}^0 + T_{C_2O_4}^0)X$$

$$(C-6) \quad T_{C_2O_4} = T_{C_2O_4}^a(t) - (T_{Ca}^0 + T_{C_2O_4}^0)X$$

La conductivité est représentative de la concentration des espèces ioniques présentes en solution. On définit les variables suivantes :

- γ : conductivité globale de la solution.
- Λ_{CaCl_2} , $\Lambda_{K_2C_2O_4}$, $\Lambda_{CaC_2O_4}$, Λ_{KCl} : conductivités molaires des électrolytes de chlorure de calcium, oxalate de potassium, oxalate de calcium et chlorure de potassium.
- $\lambda_{Ca^{2+}}$, $\lambda_{C_2O_4^{2-}}$, λ_{K^+} , λ_{Cl^-} : conductivités ioniques, respectivement des ions calcium, oxalate, potassium et chlorure.

Elles vérifient les relations :

$$\Lambda_{CaCl_2} = \lambda_{Ca^{2+}} + \lambda_{Cl^-}$$

$$\Lambda_{K_2C_2O_4} = \lambda_{K^+} + \lambda_{C_2O_4^{2-}}$$

$$\Lambda_{CaC_2O_4} = \lambda_{Ca^{2+}} + \lambda_{C_2O_4^{2-}}$$

La conductivité globale est liée aux conductivités ioniques par :

$$(C-7) \quad \gamma = 2[Ca^{2+}] \lambda_{Ca^{2+}} + 2[C_2O_4^{2-}] \lambda_{C_2O_4^{2-}} + [K^+] \lambda_{K^+} + [Cl^-] \lambda_{Cl^-}$$

C.3.1. Cas de l'injection double

C'est le cas le plus simple à résoudre. En effet, l'injection étant équimolaire et simultanée ($T_{Ca}^a(t) = T_{C_2O_4}^a(t)$), on a $[K^+] = [Cl^-]$ et $[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}]$. D'où, l'équation (C-7) se simplifie par :

$$(C-8) \quad \gamma = 2[C_2O_4^{2-}] \Lambda_{CaC_2O_4} + [K^+] \Lambda_{KCl}$$

On connaît $T_{Ca}^a(t)$ et $T_{C_2O_4}^a(t)$:

$$(C-9) \quad T_{Ca}^a(t) = T_{C_2O_4}^a(t) = \frac{Q_{a,lim} \cdot C_{a,lim} \cdot t}{V_0} \text{ pour } t < t_{a,lim}$$

$$(C-10) \quad T_{Ca}^a(t) = T_{C_2O_4}^a(t) = T_{Ca}^0 = T_{C_2O_4}^0 \text{ pour } t > t_{a,lim}$$

Comme la précipitation ne consomme pas les ions K^+ et Cl^- :

$$(C-11) \quad [K^+] = [Cl^-] = 2 \cdot T_{Ca}^a(t)$$

On connaît Λ_{KCl} , $\Lambda_{CaC_2O_4}$, $\gamma(t)$, et $[K^+]$ en fonction du temps, d'où l'on peut déduire de l'équation (C-8), $[C_2O_4^{2-}]$ en fonction du temps. La sursaturation se déduit par l'expression :

$$(C-12) \quad \sigma(t) = \frac{[C_2O_4^{2-}][Ca^{2+}]}{K_s} - 1 = \frac{[C_2O_4^{2-}]^2}{K_s} - 1$$

De plus,

$$(C-13) \quad K_1 = \frac{[CaC_2O_4]}{[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]} = \frac{[CaC_2O_4]}{[C_2O_4^{2-}]^2}$$

Il est donc possible de déduire $[CaC_2O_4]$ en fonction du temps. D'après, l'équation (C-2), on a T_{Ca} et $T_{C_2O_4}$ en fonction du temps :

$$(C-14) \quad T_{Ca} = T_{C_2O_4} = [C_2O_4^{2-}] + [CaC_2O_4] = [C_2O_4^{2-}] + K_1 \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$$

L'équation (C-5) permet alors d'obtenir X :

$$(C-15) \quad X = \frac{T_{Ca}^a - T_{Ca}}{T_{Ca}^0 + T_{C_2O_4}^0}$$

C.3.2. Cas de l'injection simple

Cette fois-ci, le chlorure de calcium est déjà présent dans la solution. Un volume $V_a=0.016$ l de concentration C_{alim} a été ajouté au volume V_0 d'eau initial. La solution d'oxalate de potassium est ensuite injectée avec un débit Q_{alim} pendant un temps t_{alim} .

On connaît $T_{Ca}^a(t)$ et $T_{C_2O_4}^a(t)$:

$$(C-16) \quad T_{C_2O_4}^a(t) = \frac{Q_{alim} \cdot C_{alim} \cdot t}{V_0} \text{ pour } t < t_{alim}$$

$$(C-17) \quad T_{C_2O_4}^a(t) = T_{Ca}^0 = T_{C_2O_4}^0 \text{ pour } t > t_{alim}$$

$$(C-18) \quad T_{Ca}^a(t) = T_{Ca}^0 = T_{C_2O_4}^0 \text{ quelque soit } t.$$

Comme la précipitation ne consomme pas les ions K^+ et Cl^- :

$$(C-19) \quad [K^+] = 2 \cdot T_{C_2O_4}^a(t)$$

$$(C-20) \quad [Cl^-] = 2 \cdot T_{Ca}^0$$

Les équations (C-2), (C-3), (C-5), et (C-6) donnent :

$$(C-21) \quad [Ca^{2+}] = T_{Ca}^0 - (T_{Ca}^0 + T_{C_2O_4}^0)X - [CaC_2O_4]$$

$$(C-22) \quad [C_2O_4^{2-}] = T_{C_2O_4}^a(t) - (T_{Ca}^0 + T_{C_2O_4}^0)X - [CaC_2O_4]$$

D'où,

$$(C-23)$$

$$K_1 = \frac{[CaC_2O_4]}{[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]} = \frac{[CaC_2O_4]}{\{T_{Ca}^0 - (T_{Ca}^0 + T_{C_2O_4}^0)X - [CaC_2O_4]\} \cdot \{T_{C_2O_4}^a(t) - (T_{Ca}^0 + T_{C_2O_4}^0)X - [CaC_2O_4]\}}$$

On a une équation du second degré en $[CaC_2O_4]$. La racine positive de cette équation aboutit à une relation du type $[CaC_2O_4]=f(X)$. Toutes les concentrations correspondantes aux différentes espèces présentes en solution s'expriment en fonction de l'avancement X.

L'équation (C-7) est donc fonction de la seule variable X et la solution peut être trouvée par dichotomie.

Une fois la valeur de X déterminée, les différentes concentrations peuvent alors à leur tour être extraites (l'équation (C-23) donne $[CaC_2O_4]$, l'équation (C-22) donne $[C_2O_4^{2-}]$, et l'équation (C-21) donne $[Ca^{2+}]$). On en déduit ainsi la sursaturation σ par l'équation (C-1).

C.3.3. Avancement maximum X^S

L'avancement maximum X^S correspond à la valeur de X atteinte à l'équilibre. Comme on a ajouté des quantités équimolaires d'oxalate de potassium et de chlorure de calcium, on sait qu'à l'équilibre :

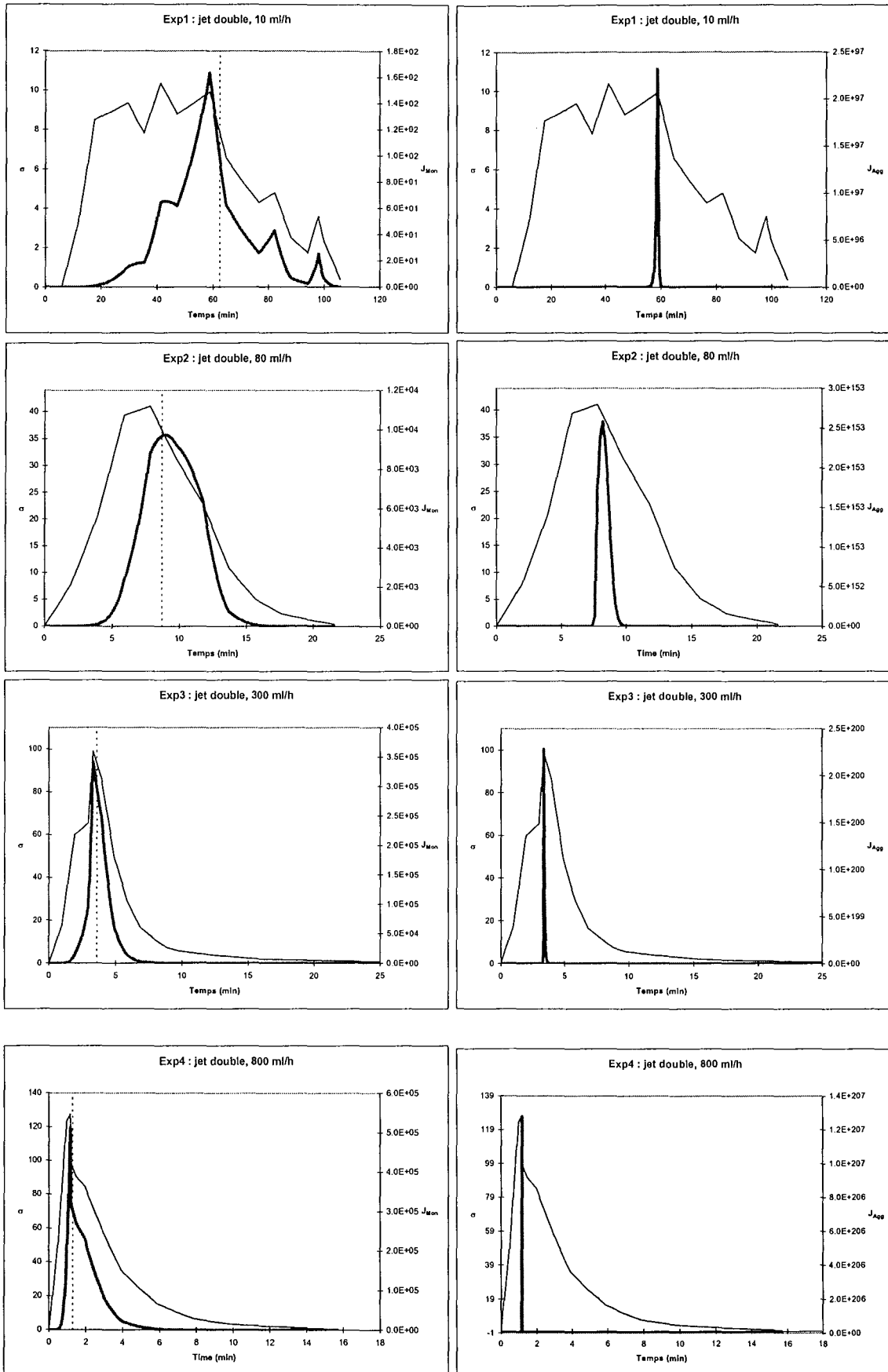
$$(C-24) \quad K_s = [C_2O_4^{2-}][Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]^2$$

On peut donc extraire $[Ca^{2+}]$. De plus,

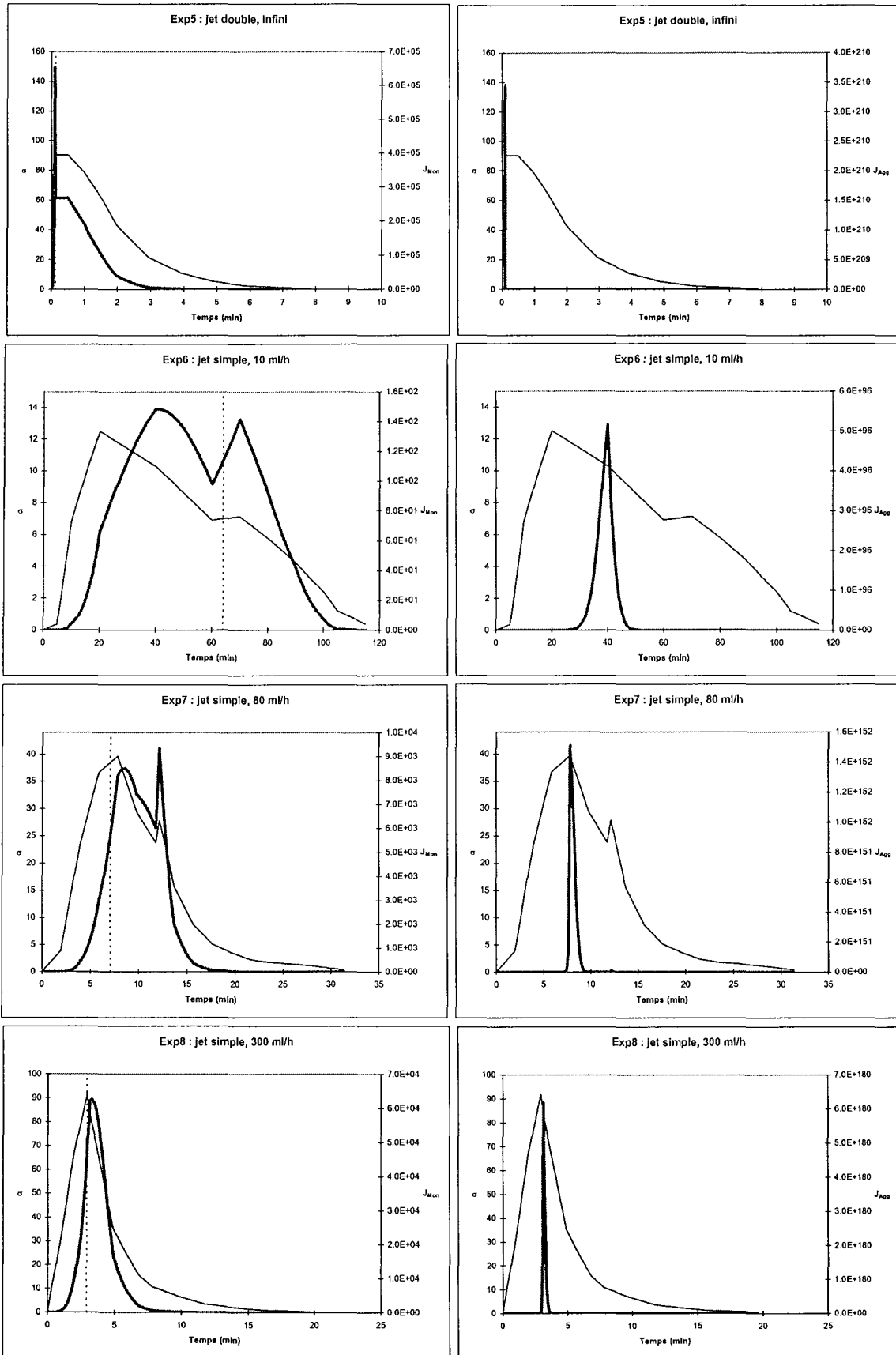
$$(C-25) \quad [CaC_2O_4] = K_1 \cdot K_s$$

L'équation (C-21) permet alors d'extraire X^S . Dans notre cas, on trouve $X^S=0,476$.

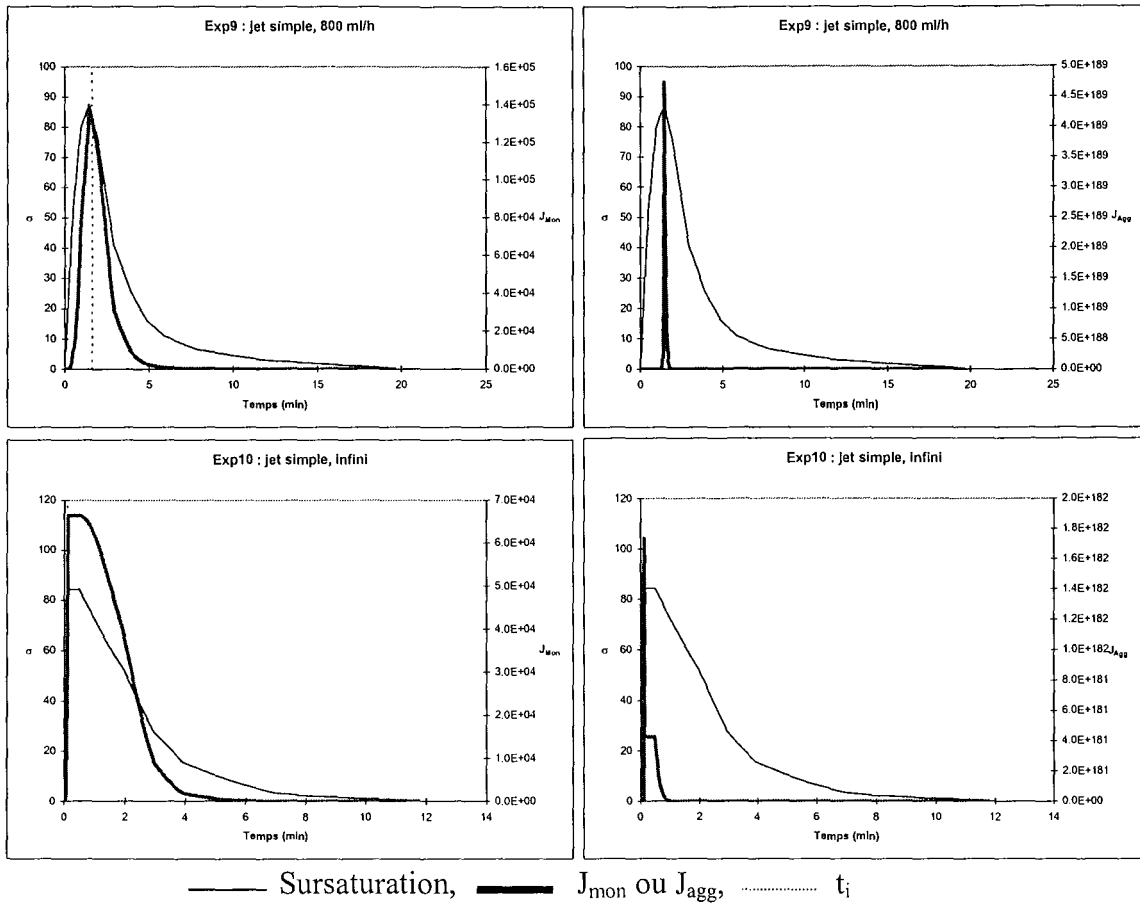
ANNEXE D



— Sursaturation, — J_{mon} ou J_{agg} , t_i



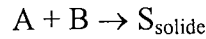
— Sursaturation, — J_{mon} ou J_{agg} , t_i



ANNEXE E

E. PREDICTION DU MICROMELANGE DANS LE CAS D'UNE PRECIPITATION A INJECTION DOUBLE

La théorie est directement extraite d'un article publié par David et Marcant (1994). Considérons une précipitation consécutive à une réaction chimique entre 2 réactifs A et B avec des concentrations d'alimentation C_A^f et C_B^f . Pour simplifier, on considère une précipitation stoechiométrique 1-1 bien que les calculs peuvent aisément se faire pour d'autres stoechiométries :



Les deux débits d'alimentation sont divisés sur l'intervalle de temps d'alimentation t_f en m fractions de volumes respectifs V_B^0 et $V_A^0 = \delta V_B^0$. Ces fractions sont ajoutées dans le réacteur contenant déjà un volume αV_B^0 où les concentrations en espèces A et B sont C_A^b et C_B^b respectivement. En absence de réaction, le mélange complet et parfait de ces fractions avec la solution donnerait les concentrations C_A^0 et C_B^0 :

$$(E-1) \quad C_A^0 = \frac{\delta C_A^f + \alpha C_A^b}{1 + \alpha + \delta} \quad \text{et} \quad C_B^0 = \frac{\delta C_B^f + \alpha C_B^b}{1 + \alpha + \delta}$$

et la sursaturation correspondante :

$$(E-2) \quad S^0 = \frac{S^b \left(\alpha + \frac{C_B^f}{C_B^b} \right) \left(\alpha + \frac{C_A^f}{C_A^b} \right)}{(1 + \alpha + \delta)^2}$$

avec :

$$(E-3) \quad S^b = \frac{C_A^b C_B^b}{P_s}$$

Le mécanisme de mélange est représenté sur la Figure E-1, et fait l'hypothèse que le phénomène le plus influencé par le mécanisme de mélange est la nucléation primaire consécutive au contact moléculaire entre les espèces réactives. A cause de la petite taille des nuclei, la nucléation primaire n'entraîne pas de consommation significative de réactifs. De plus, on émet l'hypothèse qu'une consommation négligeable de réactifs frais (due aux autres phénomènes tels que la croissance, l'agglomération, la brisure ou la nucléation secondaire) se produit durant la courte phase de mélange. La croissance, l'agglomération, la brisure et la nucléation secondaire sont supposés être lents comparés à la nucléation primaire. Bien sûr, la distribution granulométrique finale est déterminée par tous ces phénomènes.

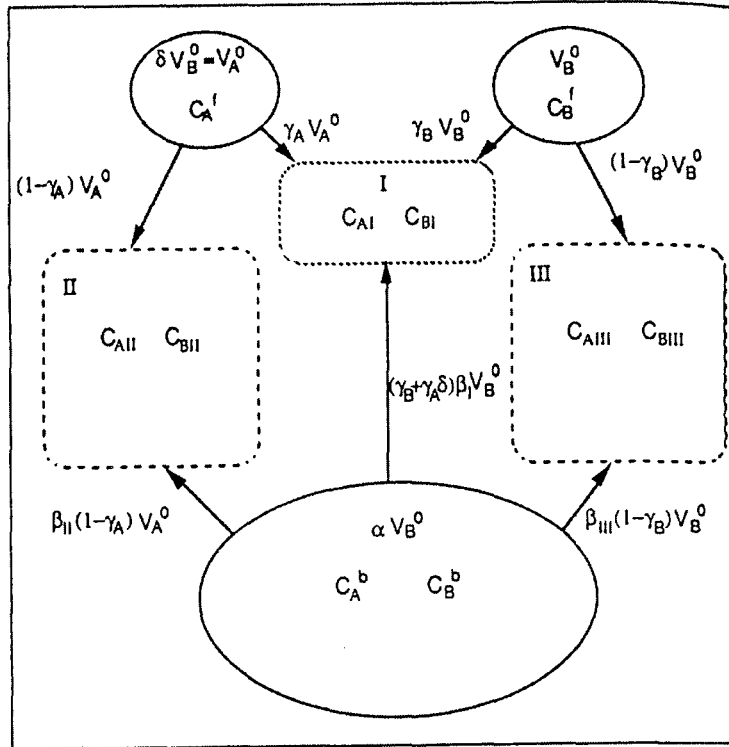


Figure E-1 : Modèle de mélange (David et Marcant, 1994).

La plupart des molécules A et B atteignent l'état de contact moléculaire entre les espèces réactives avant la distribution spatiale complète, c'est-à-dire le macromélange des deux débits d'alimentation dans la solution. Le contact moléculaire se produit d'une part entre une fraction de chaque courant de fluide frais et la solution, et d'autre part, entre les restes des courants de fluides frais (Figure E-1). Alors, prenant en compte un contact direct entre les courants d'alimentation, on peut émettre l'hypothèse qu'une fraction γ_B de V_B^0 , plutôt que d'être entièrement mélangée avec la solution du réacteur, est mélangée jusqu'au niveau moléculaire avec l'autre réactif frais A et un volume $\beta_I(\gamma_B + \gamma_A \delta)V_B^0$. La fraction restante $(1 - \gamma_B)$ est mélangée avec un volume $(1 - \gamma_B)\beta_I V_B^0$ de la solution seule. V_A^0 est aussi divisé en deux fractions, l'une de volume $\gamma_A V_A^0$ étant mélangée avec le réactif B frais et la solution comme indiqué ci-dessus, l'autre $(1 - \gamma_A)V_A^0$ étant mélangée avec le volume $(1 - \gamma_A)\beta_{II} V_A^0$ de la solution. Ces trois zones de mélange sont numérotées I, II, III respectivement, comme indiqué sur la Figure E-1. De plus :

$$(E-4) \quad \beta_I(\gamma_B + \gamma_A \delta) + \beta_{III}(1 - \gamma_B) + \delta\beta_{II}(1 - \gamma_A) \leq \alpha$$

Les concentrations dans les régions I, II et III sont les suivantes :

$$(E-5) \quad C_{AI} = \frac{\beta_I(\gamma_B + \gamma_A \delta)C_A^b + \gamma_A \delta C_A^f}{(\gamma_B + \gamma_A \delta)(1 + \beta_I)}$$

et

$$(E-6) \quad C_{BI} = \frac{\beta_I(\gamma_B + \gamma_A \delta)C_B^b + \gamma_B C_B^f}{(\gamma_B + \gamma_A \delta)(1 + \beta_I)}$$

$$(E-7) \quad C_{AII} = \frac{\beta_{II} C_A^b + C_A^f}{1 + \beta_{II}} \text{ et } C_{BII} = \frac{\beta_{II} C_B^b}{1 + \beta_{II}}$$

$$(E-8) \quad C_{AIII} = \frac{\beta_{III} C_A^b}{1 + \beta_{III}} \text{ et } C_{BIII} = \frac{\beta_{III} C_B^b + C_B^f}{1 + \beta_{III}}$$

Et les sursaturations correspondantes peuvent s'écrire :

$$(E-9) \quad S_I = \frac{S^b \left[\beta_I (\gamma_B + \gamma_A \delta) + \gamma_A \frac{\delta C_A^f}{C_A^b} \right] \left[\beta_I (\gamma_B + \gamma_A \delta) + \gamma_B \frac{C_B^f}{C_B^b} \right]}{(\gamma_B + \gamma_A \delta)^2 (1 + \beta_I)^2}$$

$$(E-10) \quad S_{II} = \frac{S^b \beta_{II} \left(\beta_{II} + \frac{C_A^f}{C_A^b} \right)}{(1 + \beta_{II})^2}$$

$$(E-11) \quad S_{III} = \frac{S^b \beta_{III} \left(\beta_{III} + \frac{C_B^f}{C_B^b} \right)}{(1 + \beta_{III})^2}$$

On fait l'hypothèse que la vitesse de nucléation primaire dans chaque région de sursaturation σ est donnée par la relation de Volmer et Weber (1926) :

$$(E-12) \quad r_N = A_N \exp \left(- \frac{B_N}{\log_e^2 S} \right)$$

Des valeurs de B_N de l'ordre de 1 indiquent une nucléation primaire hétérogène, alors que des valeurs de l'ordre de 100 à 1000 sont caractéristiques d'une nucléation primaire homogène.

Le volume total de liquide est $(1 + \alpha + \delta)V_B^0$; ainsi, il est possible d'évaluer le flux de nucléation dans le réacteur entier pour un mélange parfait instantané par :

$$(E-13) \quad \Phi^0 = (1 + \alpha + \delta)V_B^0 r_N^0$$

Le flux correspondant au cas d'un mélange non parfait est :

$$(E-14) \quad \Phi = V_B^0 \left[\begin{aligned} & \{ \alpha - \beta_{III} (1 - \gamma_B) - \delta \cdot \beta_{II} \cdot (1 - \gamma_A) - (\gamma_A \cdot \delta + \gamma_B) \cdot \beta_I \} r_N^b + (\gamma_A \cdot \delta + \gamma_B) (1 + \beta_I) r_{NI} \\ & + \delta (1 + \beta_{II}) (1 - \gamma_A) r_{NII} + (1 + \beta_{III}) (1 - \gamma_B) r_{NIII} \end{aligned} \right]$$

On définit un critère pour représenter la différence entre le flux de nucléation réel Φ et le flux de nucléation parfait Φ^0 relativement au même volume injecté V_B^0 .

$$(E-15) \quad \eta = \frac{\Phi - \Phi^0}{A_N V_B^0}$$

Une valeur positive de η signifie que la nucléation primaire est augmentée en comparaison avec le cas du mélange parfait. Au contraire, une valeur négative de η signifie que la nucléation primaire est diminuée en comparaison avec le cas du mélange parfait.

Afin de réduire le grand nombre de paramètres du modèle (11 au total) B_N , S^b , α , δ , β_I , β_{II} , β_{III} , γ_A , γ_B , C_A^f / C_A^b , C_B^f / C_B^b , on peut émettre les hypothèses suivantes :

(1) Les concentrations dans la solution sont à l'équilibre, c'est-à-dire :

$$(E-16) \quad C_A^b = C_B^b = P_S^{1/2} \text{ ou } S^b = 1.$$

En conséquence, $r_N^b = 0$.

(2) L'alimentation est stoechiométrique :

$$(E-17) \quad C_B^f = \mathcal{X} C_A^f$$

(3) L'alimentation est symétrique :

$$(E-18) \quad \gamma_A = \gamma_B = \gamma \text{ et } \beta_{II} = \beta_{III} = \beta$$

(4) Lorsque le mélange moléculaire final avec la solution se produit, les portions de fluides d'alimentation précédemment prémélangés reçoivent la même proportion de fluide de la part de la solution. D'où :

$$(E-19) \quad \beta_I = \beta_{II} = \beta_{III} = \beta$$

Introduisons :

$$(E-20) \quad S^f = \frac{C_A^f C_B^f}{P_S}$$

Le problème est alors réduit à six paramètres B_N , S^f , α , δ , β , γ si l'on considère que :

$$(E-21) \quad \frac{C_A^f}{C_A^b} = \left(\frac{S^f}{\delta} \right)^{1/2} \text{ et } \frac{C_B^f}{C_B^b} = (S^f \delta)$$

Le premier résultat des calculs montre que le signe de η est clairement indépendant de β et γ . En conséquence, le signe dépend principalement de B_N , S^f , α , et δ . Une représentation schématique du comportement d'une précipitation double-jet se trouve sur la Figure E-2 pour $\delta=1$.

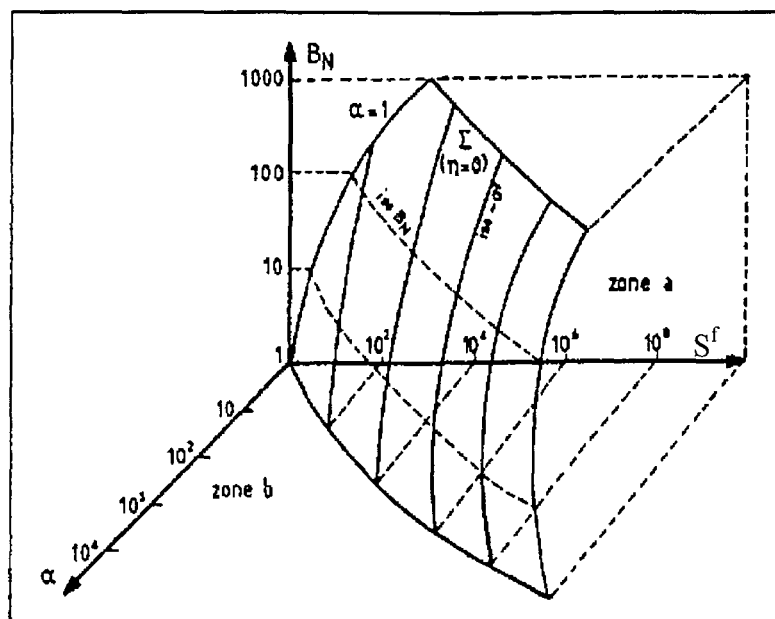


Figure E-2 : Influence des paramètres B_N , S^f , et α sur l'efficacité de nucléation primaire η (David et Marcant, 1994).

Le plan (B_N, S^f, α) est divisé en deux zones par la surface Σ , où Σ est l'ensemble des points tels que $\eta = 0$. La concavité de Σ couvre la zone pour laquelle le flux de nucléation est diminué par le mélange imparfait (zone a; $\eta < 0$). Au contraire, l'écart au mélange parfait augmente le flux de nucléation à l'extérieur de Σ (zone b; $\eta > 0$). Notons que l'existence de Σ signifie qu'il existe des conditions de mélange partiel (β et $\gamma > 0$) pour lesquels le flux de nucléation est le même que le flux relatif au micromélange parfait.

L'influence des deux derniers paramètres β et γ est représentée dans les deux exemples donnés sur les figures correspondant aux zones a (Figure E-3) et b (Figure E-4).

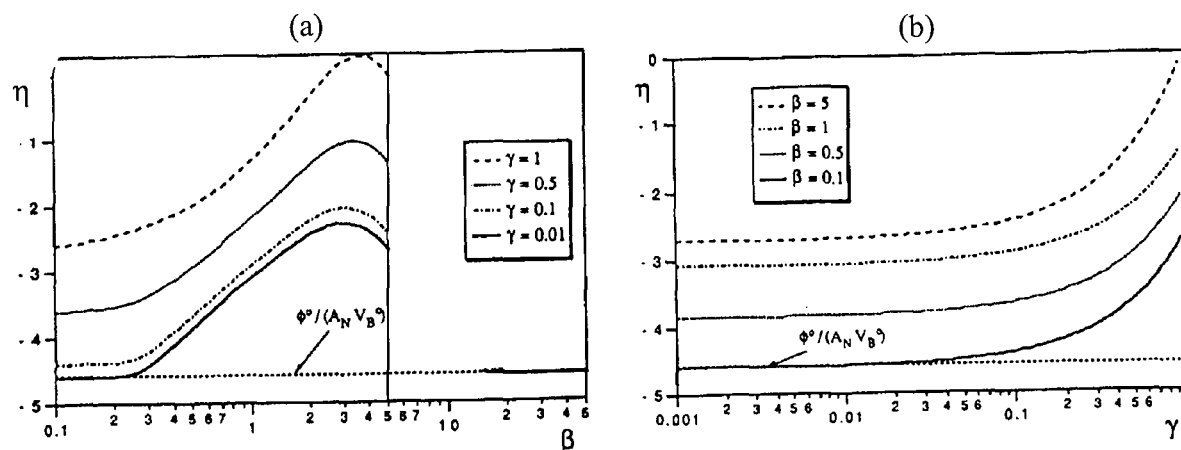


Figure E-3 : Zone a, (a) $\eta=f(\beta)$, (b) $\eta=f(\gamma)$ (David et Marcant, 1994).

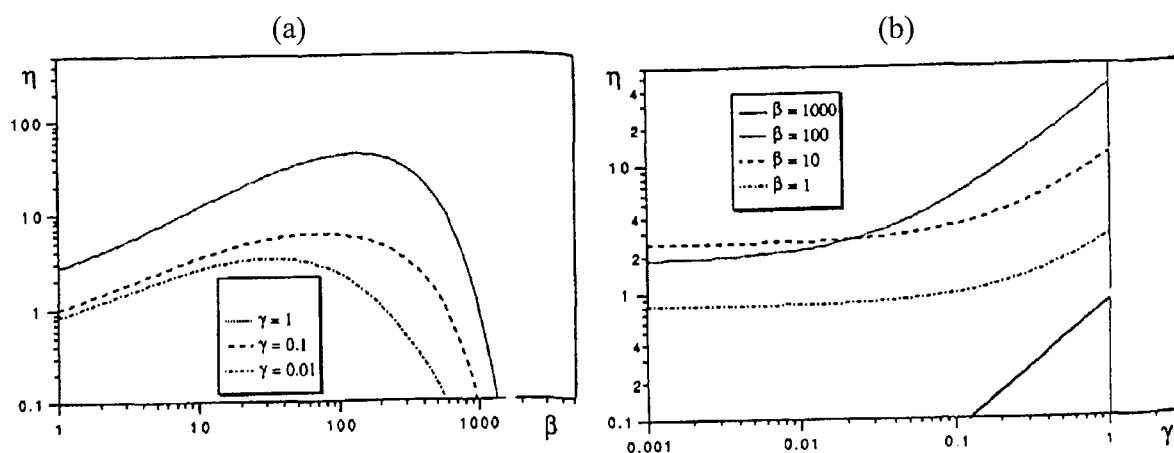


Figure E-4 : Zone b, (a) $\eta=f(\beta)$, (b) $\eta=f(\gamma)$ (David et Marcant, 1994).

β représente le niveau de turbulence local. Il peut être représenté par le temps de micromélange dans la zone d'injection. γ représente l'interaction entre les deux jets. Il peut être représenté par la distance entre les deux jets.

Pour γ constant, on a :

- En zone a, la nucléation croît lorsque β augmente, puis décroît légèrement.
- En zone b, la nucléation croît légèrement puis décroît lorsque β augmente.

Pour β constant, on a :

- En zone a et b, la nucléation augmente lorsque γ augmente.

Le modèle nous permet donc de prédire de façon qualitative les effets du micromélange sur le flux de nucléation primaire.

Afin de déterminer dans quelle zone (a ou b) on se trouve pour des conditions opératoires données, il faut calculer α . Pour les réacteurs semi-fermés, α peut être calculé comme suit : soit t_f le temps d'alimentation et V_0 le volume initial dans le réacteur. Les résultats expérimentaux et théoriques de Bourne et Dell'Ava (1987) montrent que le mélange au niveau moléculaire est pratiquement complet lorsque l'on atteint une recirculation dans le réacteur, c'est-à-dire au bout du temps de circulation t_{circ} . Le volume de réactif B qui entre dans le réacteur pendant t_{circ} est $Q_B^f \cdot t_{circ}$, et ainsi, on peut considérer que ce volume est mélangé indépendamment des fractions précédentes et suivantes :

$$(E-22) \quad \alpha = \frac{V_0}{V_B^0} = \frac{V_0}{Q_B^f t_{circ}}$$

REFERENCES

REFERENCES

- AKBARIEH M., TAWASHI R, 1991, "Calcium oxalate crystal growth in the presence of mucin", *Scanning Microscopy*, Vol. 5, N°4, 1019-1027.
- ALLEN T., 1990, "Particle Size Measurement", Chapman & Hall, London.
- ANGERHOFER M., MERSMANN A., 1993, "Determination of nucleation and growth kinetics from batch-precipitation of barium sulphate", 12th Symposium on Industrial Crystallization, Vol. 1, 2-061, 2-066.
- BALDYGA J., BOURNE J.R., 1988, "Calculation of micromixing in inhomogeneous stirred tank reactors", *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 66, 33-38.
- BALDYGA J., PODGORSKA W., POHORECKI R., 1995, "Mixing-Precipitation model with application to double fedd semibatch precipitation", *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, N°8, 1281-1300.
- BARREIROS F.M., FERREIRA P.J., FIGUEIREDO M.M., 1996, "Calculating shape factors from particle sizing data", *Part. Part. Syst. Charact.*, **13**, 368-373.
- BEDDOW J.K., MELOY T., 1980, "Testing and Characterization of Powder and Fine Particles", London : Heyden.
- BERGLUND K.A., KAUFMAN E.L., LARSON M.A., 1983, "Growth of contact nuclei on potassium nitrate", *AIChE Journal*, **29**, 867-869.
- BERNARD-MICHEL B., ROHANI S., PONS M.N., VIVIER H., HUNDAL H.S., 1997, "Classification of crystal shape using Fourier descriptors and mathematical morphology", *Part. Part. Charact.*, **14**, 193-200.
- BESANCON P., FRIGOT P., LAFAYE J.M., LAFAYE A., 1985, "Comparaison des mesures granulométriques par tamisage et microscopie optique- statistique des mésodiamètres", *Sciences des technologies pharmaceutiques*, **1**, 508-515.
- BONIFAZI G., MAZZAROTTA B., 1996, "Characterization of attrition fragments morphology", 13th Symposium on industrial crystallization, Vol.1, 49-54.
- BOROVOI A.G., NAATS E.I., OPPEL U.G., 1998, "Retrieval of shape parameters of particles from light scattering". *World Congress on Particle Technology 3*, **34**.
- BOTTLINGER M. et JOHN R., 1998, "Three-dimensional analysis of mineral fibres and fibre agglomerates", *World Congress on Particle Technology 3*, **14**.
- BOURNE J.R., DELL'AVA P., 1987, "Micro- and Macro-mixing in stirred tank reactors of different sizes", *Chem. Eng. Res. Des.*, **65**, 180.

- BOWEN P., HUMPHRY-BAKER R., HERARD C., 1998, "Particule size distribution measurement of regular anisotropic particles - cylinders and platelets". World Congress on Particle Technology 3, **29**.
- BRAMLEY A.S., HUNSLOW M.J., RYALL R.L., 1997, "Aggregation during precipitation from solution. Kinetics for calcium oxalate monohydrate", Chemical Engineering Science, Vol 52, N°5, 747-757.
- BRECEVIC L., SKRTIC D., GARSIDE J., 1986, "Transformation of calcium oxalate hydrates", Journal of crystal growth, **74**, 399-408.
- BRECEVIC L., KRALJ D., 1989, "Factors influencing the distribution of hydrates in calcium oxalate precipitation", Journal of crystal growth, **970**; 460-468.
- BRIANT J., 1989, "Phénomènes d'interface, agents de surface, principes et modes d'action", Editions Technip.
- CAILLIEZ F., PAGES J.P., 1976, "Introduction à l'analyse des données", Smash.
- CAQUOT M.A., Soc. des Ing. Civils, 562, 1937.
- CASTEL B., 1996, "Mise en forme des solides : aspects théoriques", Techniques de l'ingénieur, Vol. J 3380.
- CHIANG P.P. et DONOHUE M.D., 1988, "A kinetic approach to crystallization from ionic solution.I. Crystal growth". Journal of colloid and Interface science, 122, 1, 230-250.
- CHORAO J., FEYO DE AZEVEDO S., 1996, "A discretized population balance approach for the modelling of industrial sucrose crystallisation", 13th Symposium on industrial crystallization, Vol. 2, 719-725.
- CORDIER F., OULAHNA D., CONTARIN R., DODDS J.A., PONS M.N., 1998, "Characterization of the structure of granules by Image Analysis. World Congress on Particle Technology 3, **91**.
- COSTER M., CHERMANT J.L., 1989, "précis d'analyse d'images", Presses du CNRS
- CURIEN H. et KERN R., 1957, "Macles par contact et par pénétration. Essai d'interprétation causale", Bulletin de la société française de Minéralogie et Cristallographie, **80**, 111-132.
- DAVID R., MARCANT B., 1994, "Prediction of micromixing effects in precipitation : case of double-jet precipitators", AIChE Journal, Vol. 40, N°3, 424-432.
- DELONG J.D., BRIEDIS D., 1985, "A technique for the study of growth rates of single crystals of sparingly soluble salts", Journal of crystal growth, **71**, 689-698.
- DELPECH DE SAINT GUILHEM X., RING T.A., 1987, "Exact solution for the population in a continuous stirred tank crystallizer with agglomeration", Chemical Engineering Science, Vol. 42, N°5, 1247-1249.

DE SMET J.G.A.E., HEFFELS C., SZYCHTER H.S., MERKUS H., SCARLETT B., 1998, "Measurement of particle size and shape by forward light scattering", World Congress on Particle Technology 3, **48**.

DIRKSEN J.A., RING T.A., 1991, "Fundamentals of crystallization : kinetic effects on particle size distributions and morphology", Review article number 34. Chemical Engineering Science, Vol. 46, N°10, 2389-2427.

EINAX J.W., ZWANZIGER H.W., GEIß S., 1997, "Chemometrics in environmental analysis", VCH.

ETZLER F.M., SANDERSON M.S., 1995, "Particle size analysis : a comparative study of various methods", Part. Part. Syst. Charact., **12**, 217-224.

ETZLER F.M., DEANNE R., 1997, "Particle size analysis : a comparison of various methods II", Part. Part. Syst. Charact., **14**, 278-282.

EVANS A., ANSELL R.O., JONES M.G., KNIGHT E.A., 1998, "The use of low angle laser light scattering (LALLS) and image analysis techniques for the dry characterisation of particulate solids", World Congress on Particle Technology 3, **43**.

FITCHETT D.E., TARBELL J.M., 1990, "Effect of mixing on the precipitation of barium sulfate in an MSMPR reactor", AIChE Journal, Vol. 36, N° 4, 511-522.

GARSDIE J., 1971, "The concept of effectiveness factors in crystal growth", Chemical Engineering science, **26**, 1425-1431.

GARSDIE J., BRECEVIC L., MULLIN J.W., 1982, "The effect of temperature on the precipitation of calcium oxalate", Journal of crystal growth, **57**, 233-240.

GIULIETTI M., DERENZO S., NYVLT J., IASHIDA L.K., 1995, "Crystallization of copper sulphate", Crystal research and technology, Vol. 30, Fasc. 2, 177-183.

GONZALEZ R.C., WOODS R.E., 1993, "Digital Image Processing", Addison Wesley.

GRASES F., MILLAN A., GARCIA-RASO A., 1988, "Polyhydroxycarboxylic acids as inhibitors of calcium oxalate crystal growth; relation between inhibitory capacity and chemical structure", Journal of crystal growth, **89**, 496-500.

GREGORY P.J., JIA X., LUKE S.P., SHI T.M., WILLIAMS R.A., DICKIN F.J., GATE L.F., TAYLOR S.E., 1998, "Fine Particle Characterisation using microelectrical resistance imaging", World congress on Particle Technology 3, 18.

HARTMAN P. et PERDOK W.G., 1955, "On the relations between structure and morphology of crystals.I", Acta Crystallographica, **8**, 49-52.

HARTMAN P., 1956, "On the morphology of growth twins", Zeitschrift für Kristallographie, **107**, 225-237.

- HOSTOMSKY J., JONES A.G., 1993, "Crystallization and agglomeration kinetics of calcium carbonate and barium sulphate in the MSMPR crystallizer", 12th Symposium on Industrial Crystallization, Vol. 1, 2-049,2-054.
- HOUCINE I., PLASARI E., DAVID R., VILLERMAUX J., 1997, "Influence of mixing characteristics on the quality and size of precipitated calcium oxalate in a pilot scale reactor", Trans. IchemE, Vol 75, Part A, 252-256.
- HOUNSLOW M.J., 1990a, "Nucleation, Growth, and aggregation rates from steady-state experimental data", AIChE Journal, Vol. 36, N°11, 1748-1752.
- HOUNSLOW M.J., 1990b, "A discretized population balance for continuous systems at steady state", AIChE Journal, Vol. 36, N°1, 106-116.
- HOUNSLOW M.J., RYALL R.L., MARSHALL V.R., 1998, "A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation" AIChE Journal, Vol. 34, N°11, 1821-1832.
- HU M.K., 1962, "Visual Pattern Recognition by Moment Invariants", IRE Trans. Info. Theory, Vol. IT-8, 179-187.
- HULBURT H.M. et KATZ S., 1964, "Some problems in particle technology", Chemical Engineering Science, **19**, 555-574.
- HUNDAL H.S., ROHANI S., WOOD H.C., PONS M.N., 1997, "Particle shape characterization using image analysis and neural networks", Powder Technology, **91**, 217-227.
- JANSE A.H. et DE JONG E.J., 1976, "The occurrence of growth dispersion and its consequences", Industrial Crystallization 75, 145-154, editeur : J.W. Mullin, Plenum Press, New York.
- JEANJEAN D., 1996, "Méthode heuristique pour la recherche des paramètres de conduite d'une cristallisation en discontinu", DEA-INPL, ENSIC-LSGC.
- KAISCHEW R., 1957, Acta Physica Hungaria, **8**, p75.
- KAREL M.K., HOSTOMSKY J., NYVLT J., KONIG A., 1990, "Comparison of copper sulphate pentahydrate growth rates determined by different methods", Collect. Czech. Chem. Commun., Vol. 55, 1691-1707.
- KAYE B.H., 1991, "Characterizing the structure of abrasive fine particles", Part. Part. Systems Characterization, **9**, 110-115.
- KAYE B.H., ALLIET D., SWIZER L., TURBITT-DAOUST C., 1997, "The effect of shape on Intermethod Correlation of techniques for characterizing the size distribution of powder. Part 1 : Correlating the size distribution measured by sieving, image analysis and diffractometer methods", Part. Part. Syst. Charact., **14**, 219-224.

- KIPP S., LACMANN R., REICHEL T. M., SCHRÖDER W., 1996, "Tailor-Made Additives to Influence the Habit of Barite (BaSO_4) Obtained by Precipitation", *Chem. Eng. Technol.*, **19**, 543-549.
- KOROLEVICH A.N., KOKHANOVSKI A.A., 1998, "The development of method of correlation spectroscopy to investigate characteristics of particles under high concentrations", *World congress on Particle Technology 3*, **1**.
- LAMLEY M.D., RING T.A., 1986, "The effects of agglomeration in a continuous stirred tank crystallizer", *Chemical Engineering Science*, Vol. 41, N°5, 1213-1219.
- LECLERC D., BALUAIS G., 1996, "Filtration", *Techniques de l'ingénieur.*, Vol. J 3500 et J3501.
- LIAO P.F. et HULBURT H.M., 1976, "Agglomeration processes in suspension crystallization", *AIChE Meeting*, Chicago.
- LINES R.W., 1997, "Report of the meeting : novel techniques in particle characterisation", *Part. Part. Syst. Charact.*, **14**, 304-306.
- MARCANT B., 1992, "Méthodologie d'analyse d'un système de précipitation soumis à l'influence des conditions de mélange : cas de l'oxalate de calcium", *Thèse INPL-Nancy*.
- MATUCHOVA M., WURZELOVA J., NYVLT J., 1979, "Kinetics of crystallisation of Inorganic and Organic Compounds in a model batch crystalliser", *Industrial Crystallization* **78**, 345-355.
- MCCABE W.L., 1929, "Crystal growth in aqueous solution.I- Theory", *Industrial and Engineering Chemistry*, **21**, N°1, 30-33.
- MERCIER M., 1998, "Etude de la cristallisation du sulfate de cuivre pentahydrate par évaporation", *DEA-INPL, ENSIC-LSGC*.
- MEYER T., FLEURY P.-A., RENKEN A., DARBELLAY J., LARPIN P., 1992, "Barium sulfate precipitation as model reaction for segregation studies at pilot scale, *Chemical Engineering and Processing*, **31**, 307-310.
- MEYER J., KATZER M., SCHMIDT E., CIHLAR S., TURK M., 1998, "Comparative Particle size measurements in lab-scale nanoparticle production processes", *World Congress on Particle Technology 3*, **31**.
- MIDOUX N., 1990, "Opérations unitaires mécaniques", *Cours ENSIC-Nancy*.
- MIDOUX N., 1994, "Mécanique et rhéologie des fluides", *Lavoisier*, 384-392.
- MOHANTY R., BHANDARKAR, ZUROMSKI, BROWN R., ESTRIN J., 1988, "Characterizing the product crystals from a mixing tee Process", *AIChE Journal*, Vol 34, N°12, 2063-2068.

MONNIER O., FEVOTTE G., HOFF C., KLEIN J.P., 1997, "Model identification of batch cooling crystallizations through calorimetry and image analysis", *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, N°7, 1125-1139.

MURTHY M.S., 1994, "Theory of crystal growth in phase transformations : precipitation of barium sulphate", *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, N°14, 2389-2393.

NYVLT J., SOHNEL O., MATUCHOVA M., BROUL M., 1985, "The kinetics of industrial crystallization", Elsevier, 322-326.

PENICOT P., MUHR H., PLASARI E., VILLERMAUX J., 1998, "Influence of the internal crystallizer geometry and the operational conditions on the solid product quality", *Chem. Eng. Technol.*, **21**, 6, 507-514.

PICKETT J., CLARK N., SHUKER S., 1991, "A re-examination of Piper's shape analysis technique", *Part. Part. Systems Characterization*, **8**, 110-115.

PLASARI E., MUHR H., PIC N., VILLERMAUX J., 1995, "Maîtriser la morphologie et la granulométrie des cristaux", *Informations chimie*, Fasc. 365, 92-94.

PODGORSKA W., BALDYGA J., POHORECKI R., 1993, "Micromixing effects in double feed semibatch precipitation", *12th Symposium on Industrial Crystallization*, Vol. 1, 2-015,2-020.

PONS M.N., VIVIER H., 1990, "Crystallization analysis by quantitative image analysis", *Analytica Chimica Acta*, **238**, 243-249.

PONS M.N., 1995, "Minerals and crystals", *Encyclopedia of analytical science*, 3228-3238.

PONS M.N., VUCAK M., BERNARD-MICHEL B., TESTA J.P., AOUN M., PLASARI E., 1996, "Quantification of process conditions effects on Particle shape during precipitation", *5th world congress of chemical engineering*, Vol 5, 669-674.

PONS M.N., VIVIER H., DODDS J., 1997, "Particle shape characterization using Morphological descriptors", *Part. Part. Charact.*, **14**, 272-277.

PONS M.N., VIVIER H., ROLLAND T., 1998a, "Pseudo-3D Shape Description for Faceted Materials", *Part. Part. Syst. Charact.*, **15**, 100-107.

PONS M.N., VIVIER H., BELAROU K., BERNARD-MICHEL B., CORDIER F., OULHANA D., DODDS J.A., 1998b, "Morphologie des particules : de la visualisation à la mesure", *2^e colloque science et technologie des poudres*, 93-100.

PRICE C.J., 1993, "Characterizing the effect of growth conditions and crystal habit on the distribution of imperfections amongst populations of crystals", *Journal of crystal growth*, **128**, 1277-1281.

PUEL F., MARCHAL P., KLEIN J., 1997, "Habit Transient analysis in industrial crystallization using two dimensional crystal sizing technique", *Trans. IChemE*, Vol. 75, Part A, 193-205.

- RAMSHAW C., PARKER I.B., 1973, "Crystalliser design-models of steady-state opération", Trans. Instn. Chem. Engrs, Vol. 51, 82-92.
- RANDOLPH A.D. et LARSON M.A., 1962, "Transient and steady state size distributions in continuous mixed suspension crystallizers", AIChE Journal, **8**, N°5, 639-645.
- RANDOLPH A.D. et WHITE E.T., 1977, "Modelling size dispersion in the prediction of crystal size distribution", Chemical Engineering Science, **32**, 1067-1076.
- REVILLON A., 1998, "Extension des méthodes granulométriques vers les milieux concentrés", Spectra Analyse, N°200, 16-20.
- REYTER C., 1997, "Etude granulométrique et morphologique de la cristallisation du sulfate de cuivre en réacteur continu et en réacteur fermé", DEA-INPL, ENSIC-LSGC.
- RIEBEL U., KOFLER V., LOFFLER F., 1991, "Shape Characterization of crystals and crystal agglomerates", Part. Part. Syst. Charact., **8**, 48-54.
- ROMEDER J.M., 1973, "Méthodes et programmes d'analyse discriminante", Dunod.
- SCHAER, 1997, "Conception d'un procédé pour la production de microparticules filtrables et redispersables", Thèse INPL, Nancy.
- SCHMOLUCHOWSKI M.V., 1917, "Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetic kolloider lösungen", Zeitschrift für Physikalische Chemie, **92**, 129-168.
- SCHULE A., RASEMANN W., PREUßE C., 1997, "Characterization of the composition of solid mixtures using particle shape distributions obtained by image analysis", Part. Part. Charact., **14**, 21-29.
- SCOTT D.M., BOXMAN A., JOCHEN C.E., 1998a, "In-Line Particle Characterization", Part. Part. Syst. Charact., **15**, 47-50.
- SCOTT D.M., BOXMAN A., DAVIES R., 1998b, "Industrial Applications of In-Line Particle Characterization", World Congress on Particle Technology 3, **17**.
- SHA Z., ALATALO H., OINAS P., PALOSAARI S., 1997, "Effect of suspension density distribution on steady state of a continuous crystallizer", ECCE1, 1495-1498.
- SKIRTIC D., FILIPOVIC-VINCEKOVIC N., BABIC-IVANCIC V., 1992, "The effect of dodecylammonium chloride on crystal growth of calcium oxalate", Journal of crystal growth, **121**, 197-201.
- TAVARE N.S., SHAH M.B. and GARSIDE J., 1985, "Crystallization and agglomeration kinetics of Nickel Ammonium Sulphate in a MSMR Crystallizer", Powder Technology, **44**, 13-18.
- TAVARE N.S. et PATWARDHAN A.V., 1992, "Agglomeration in a continuous MSMR Crystallizer", AIChE Journal, Vol.38, N°3, 377-384.

- TAVARE N.S., GARSIDE J., 1993, "Silica precipitation in a semi batch crystallizer", *Chemical Engineering Science*, Vol. 48, N°3, 475-788.
- TESTA J.P., 1996, "Caractérisation de la morphologie cristalline lors de la précipitation du sulfate de baryum par analyse d'images", *Microthèse*, ENSIC-LSGC.
- TOMAZIC B., NANCOLLAS G.H., 1979, "The kinetics of dissolution of calcium oxalate hydrates", *Journal of crystal growth*, **46**, 355-361.
- VALETAN J.J.P., 1915, *Ber. D. Math.-Phys. Klasse d. Kgl. Sachs. Ges. D. Wiss. Leipzig*, **67**, p1.
- VAN LEEUWEN M.L.J., BRUINSMA O.S.L., VAN ROSMALEN G.M., 1996, "Precipitation and mixing : influence of hydrodynamics on crystal size and shape", 5th world congress of chemical engineering, Vol. 5, 710-715.
- VILLERMAUX J., 1982, "Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs", Chapitre 6, 147-233, Lavoisier, Paris.
- VILLERMAUX J., 1992, "Mélange et Micromélange", Cours ENSIC.
- VIVIER H., MARCANT B., PONS M.N., 1994, "Morphological shape characterization : application to oxalate crystals, Part. P
- VIVIER H., PONS M.N., BERNARD-MICHEL B., ROLLAND T., VOIGNIER L., VUCAK M., 1996, "Quantification of particle Morphology in powder process technology", *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **7**, 467-475.
- VOLMER M. et WEBER A., 1926, "Keimbildung in übersättigten Gebilden", *Z. Phys. Chem.*, **119**, 277.
- WADSWORTH H.M., 1990, "Handbook of statistical methods for engineers and scientists", Mc Graw-Hill, New-York.
- WANG T., JIN Y., WANG Z., YU Z., 1998, "A study of the morphology of the goethite crystallization process", *Chemical Engineering Journal*, **69**, 1-5.
- WATANO S., SATO Y., MIYANAMI K., 1997, "Optimization and validation of an image processing system in fluidized bed granulation", *Advanced Powder Technol.*, Vol. 8, N°4, 269-277.
- WHITE E.T. et WRIGHT P.G., 1971, "Magnitude of size dispersion effects in crystallization", *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, **67**, N°110, p81.
- WILL E.J., BIJVOET O.L.M, BLOMEN L.J.M.J, VAN DER LINDEN H., 1983, "Growth kinetics of calcium oxalate monohydrate", *Journal of crystal growth*, **64**, 297-305.
- WU J.S., LEOU J.J., 1993, "New polygonal approximation schemes for object shape representation", *Pattern Recognition*, Vol 26, N°4, 471-484.

WULFF G., 1901, "Zur frage der geschwindigkeit des wachshums und der auflösung der krystallflächen", Zeitschrift für Kristallographie, **34**, 449-530.

ZAHN C.T. and ROSKIES R.Z., 1972, "Fourier descriptors for plane closed curves", IEEE Transactions on Computers, Vol. c-21, N°3, 269-281.

ZUMSTEIN R.C., ROUSSEAU R.W., 1989a, "Agglomeration of copper sulfate pentahydrate crystals within well-mixed crystallizers", Chemical Engineering Science, Vol. 44, N°10, 2149-2155.

ZUMSTEIN R.C., ROUSSEAU R.W., 1989b, "Anomalous Growth of large and small copper sulfate pentahydrate crystals", Ind. Eng. Res., **28**, 289-297.

NOTATIONS ET SYMBOLES

NOTATIONS ET SYMBOLES

A	Aire projetée d'une particule (m^2)
A_C	Surface d'une particule (m^2)
A_{hkl}	Aire de la face hkl (m^2)
a_n	Coefficient de Fourier
A_N	Constante de nucléation primaire homogène ($no.m^{-3}.s^{-1}$)
a_Z	Activité de l'espèce Z
B_0	Vitesse de nucléation ($no.m^{-3}.s^{-1}$)
B_0^{Agg}	Vitesse d'apparition des agglomérats ($no.m^{-3}.s^{-1}$)
B_0^{Mon}	Vitesse nette d'apparition des monocristaux ($no.m^{-3}.s^{-1}$)
b_n	Coefficient de Fourier
B_N	Constante de nucléation primaire homogène
C	Concentration ($mol.m^{-3}$)
C	Facteur de Circularité
C_{abs}	Coefficient d'absorption (m^2)
C_{eq}	Solubilité ($mol.m^{-3}$)
C_{ext}	Coefficient d'extinction relative (m^2)
C_n	Amplitude harmonique
CV_w	Coefficient de variation en masse de la distribution
C_s	Concentration massique en pentahydrate par volume d'eau à saturation ($kg.m^{-3}$)
C_{sca}	Coefficient de diffusion pure (m^2)
d	Diamètre de Stokes d'une particule (m)
D	Diamètre de la turbine (m)
d_1	Taille minimum des particules
d_2	Taille maximum des particules
d_e	Diamètre extérieur du tube de recirculation (m)
D_{eq}	Diamètre-équivalent-surface (m)
$D_{géod}$	Diamètre géodésique (m)
D_i	Diamètre intérieur du cristalliseur (m)
F	Variable statistique de Fisher
$f(L)$	Distribution normée de taille en nombre (m^{-1})
F_{conc}	Facteur de concavité
F_{max}/D_{eq}	Féret maximum divisé par le Diamètre-équivalent-surface
F_{max}/F_{min}	Féret maximum divisé par le Féret minimum
F_{moy}	Diamètre de Féret moyen (m)
f_{obj}	Fonction objectif
G	Vitesse de croissance linéaire ($m.s^{-1}$)
$g(L)$	Distribution normée de taille en masse (m^{-1})
G_{Agg}	Vitesse de croissance des agglomérats ($m.s^{-1}$)
G_{Mon}	Vitesse de croissance des monocristaux ($m.s^{-1}$)
H_0	Hypothèse nulle
H_1	Hypothèse alternative
I(P)	Distribution d'intensité
I_{agg}	Indice d'agglomération
I.C.	Indice de concavité
INF	Facteur d'influence de l'agglomération

J_{Mon}	Vitesse d'apparition des monocristaux ($\text{no.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
J_{Agg}	Vitesse d'apparition des agglomérats ($\text{no.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
k	Vecteur d'onde
k_{Agg}	Constante de croissance des agglomérats (m.s^{-1})
k_{B}	Constante de Boltzmann (J.K^{-1})
k_{d}	Coefficient de transfert de matière (m.s^{-1})
k_{Mon}	Constante de croissance des monocristaux (m.s^{-1})
k_{N}	Constante de nucléation primaire hétérogène
k_{S}	Constante de nucléation secondaire
K_{S}	Produit de solubilité
L	Taille caractéristique (m)
\bar{L}	Taille moyenne des cristaux (m)
$L_{4,3}$	Diamètre moyen en masse de cristaux (m)
L_{agg}	Taille moyenne des agglomérats (m)
L_{C}	Taille critique de sédimentation (m)
L_{d}	Taille critique des cristaux piégés dans le dépôt (m)
L_{e}	Taille de l'ensemencement (m)
$L_{i,j}$	Dimension L_j du groupe de cristaux sélectionné dans l'expérience i (m)
L_{mon}	Taille moyenne des monocristaux (m)
L_{N}	Taille critique de nucléation (m)
\bar{L}_{N}	Taille moyenne en nombre (m)
\bar{L}_{V}	Taille moyenne en volume (m)
L^*	Taille critique de nucléation (m)
m	Indice de réfraction
m	Nombre de fractions d'alimentation
m_{e}	Masse de cristaux ensemencés (kg)
m_{C}	Masse d'un cristal (kg)
M_{C}	Masse molaire du cristal (kg.mol^{-1})
m_{f}	Masse de cristaux en fin de cristallisation (kg)
M_{pq}	Moment géométrique discret d'ordre $p+q$
m_{S}	Masse de cristaux soutirés (kg)
M_{S}	Masse de cristaux par unité de volume (kg.m^{-3})
m_{V}	Masse de cristaux par volume de suspension soutirée (kg.m^{-3})
m_{Z}	Coefficient d'humidité du gâteau
n	Nombre d'éléments au sein de l'échantillon
N	Vitesse d'agitation (tour.s^{-1})
N_{a}	Nombre de particules disparues par agglomération
n_{Agg}	Constante de croissance des agglomérats
N_{e}	Nombre de cristaux ensemencés
N_{f}	Nombre de cristaux en fin de cristallisation
n_{Mon}	Constante de croissance des monocristaux
N_{n}	Nombre de cristaux créés par nucléation
N_{T}	Nombre total de cristaux par unité de suspension (no.m^{-3})
n_{x}	Nombre d'éléments dans la distribution x
n_{y}	Nombre d'éléments dans la distribution y
P	Pression au sein du réacteur (bar)
P	Périmètre (m)
P	Puissance de chauffe (W)
P_{C}	Produit de concentrations

$P_{C,eq}$	Produit de solubilité
P_S	Produit de solubilité
Q	Débit ($m^3.s$)
Q_{alim}	Débit d'alimentation ($m^3.s^{-1}$)
Q_E	Débit à l'entrée du cristalliseur ($m^3.s^{-1}$)
Q_S	Débit en sortie de cristalliseur ($m^3.s^{-1}$)
Q_r	Débit de recirculation ($m^3.s^{-1}$)
R	Constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
$R(\theta)$	Signature du contour
$R\langle N \rangle$	Fonction de rondeur
R_G	Taux global de croissance en masse ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
r_A	Distribution de vitesse d'agglomération ($no.m^{-4}.s^{-1}$)
r_B	Distribution de vitesse de brisure ($no.m^{-4}.s^{-1}$)
$r_{i,m}$	Rapport des dimensions caractéristiques du groupe de cristaux sélectionné
r_N	Vitesse de nucléation ($no.m^{-3}.s^{-1}$)
r_{NT}	Distribution de vitesse globale de nucléation ($no.m^{-4}.s^{-1}$)
s	Ecart-type
s	Abscisse curviligne (m)
s'	Abscisse curviligne normé
S	Finesse de l'ellipse
S	Rapport de sursaturation
S_p	Surface projetée de la particule (m^2)
s_x	Ecart-type de la distribution x
s_y	Ecart-type de la distribution y
t	Variable statistique de Student
t	Temps (s)
T	Température (K)
t_C	Temps de cristallisation (s)
t_{circ}	Temps de circulation (s)
t^i	Temps d'alimentation (s)
t_i	Moment de la nucléation du groupe de cristaux sélectionné (s)
T_r	Diamètre du réacteur (m)
t_s	Temps total de soutirage (s)
u	Onde incidente
u_0	Onde diffusée
u_a	Vitesse ascensionnelle de la suspension ($m.s^{-1}$)
u_t	Vitesse terminale de chute d'une particule ($m.s^{-1}$)
V	Volume de suspension (m^3)
V_0	Volume d'eau initialement présent dans le réacteur (m^3)
V_1	Volume de la partie parfaitement agité du cristalliseur continu (m^3)
V_2	Volume de la partie piston du cristalliseur continu (m^3)
V_A^0	Fraction de volume de A (m^3)
V_{agg}	Volume des agglomérats (m^3)
V_B^0	Fraction de volume de B (m^3)
V_{Ba}	Volume de chlorure de baryum versé (m^3)
V_C	Volume d'une particule (m^3)
V_{Ca}	Volume d'oxalate de calcium versé (m^3)
V_f	Volume de solution final (m^3)
V_i	Volume de solution initial (m^3)

V_K	Volume d'oxalate de potassium ou de sulfate de potassium versé (m^3)
V_{mon}	Volume des monocristaux (m^3)
X	Pourcentage d'agglomérats au sein de la semence
\bar{x}	Moyenne de la distribution x
X_{agg}	Pourcentage d'agglomérats
\bar{y}	Moyenne de la distribution y

Lettres Grecques

α	Rapport du volume initialement présent V_0 sur le volume V_K .
α	Rapport du volume initial de solution V_0 sur le volume de fluide frais V_B^0
α	Erreur de première espèce
α_c	Critère de rejet
α_e	Facteur d'entropie superficielle
α_n	Angle de phase harmonique
β	Rapport des volumes d'une fraction de la solution et d'une fraction du fluide frais mélangés dans les zones II et III..
β	Erreur de seconde espèce
β_0	Noyau d'agglomération ($m^3 \cdot \text{no}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
β_1	Fréquence de collisions ($m^3 \cdot \text{no}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
β_1	Probabilité de collage
γ	Fraction de fluide frais directement mélangée à une fraction du second fluide frais
γ	Tension superficielle ($J \cdot m^{-2}$)
$\Gamma(L)$	Distribution de taille en volume des particules (m^{-1})
δ	Rapport des volumes V_A^0 sur V_B^0
δ	Fonction de Dirac
ΔC	Sursaturation absolue ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
$\Delta \Phi_i$	Angle
Δl_i	Longueurs de segment
$\Delta \mu$	Variation de potentiel chimique (J)
ε	Puissance dégradée par unité de volume ($W \cdot m^{-3}$)
ε	Porosité de la poudre
η	Critère de flux de nucléation primaire
$\Theta_\nu(L, \Phi_\nu)$	Densité en nombre de particules de taille comprise entre L et $L+dL$ et de
μ	Viscosité (Pa.s)
μ_j	Potentiel chimique à l'état i (J)
μ_i	Moment d'ordre i de la distribution de taille en nombre ($\text{no} \cdot \text{m}^{i-3}$)
μ_{nf}	Moment d'ordre n de la distribution en nombre normée
ν	Degré de liberté
ν	Viscosité cinématique ($m^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
ν_{hkl}	Vitesse de croissance de la face hkl ($m \cdot \text{s}^{-1}$)
ξ	Simplicité
ρ_{app}	Densité apparente d'une poudre ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
ρ_C	Masse volumique du cristal ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

ρ_L	Masse volumique de la phase liquide (kg.m^{-3})
σ	Sursaturation relative
$\sigma(\theta)$	Signature du contour
σ_N	Ecart-type de la distribution en nombre (m)
Φ	Flux de nucléation (no.s^{-1})
Φ_A	Facteur de forme surfacique
$\Phi(l)$	Fonction angulaire cumulée
Φ_V	Facteur de forme volumique
$\Phi_{VM}(L)$	Facteur de forme volumique moyen en nombre des particules de taille L
$\Psi(L)$	Distribution de taille en nombre des particules ($\text{no.m}^{-3}.\text{m}^{-1}$) facteur de forme volumique compris entre Φ_V et $\Phi_V+d\Phi_V$
Ψ_{agg}	Distribution de taille en nombre des agglomérats (no.m^{-4})
Ψ_{mon}	Distribution de taille en nombre des monocristaux (no.m^{-4})

Indices

A	Réactif A
B	Réactif B
I, II, III	Zones I, II, et III du réacteur

Exposants

b	Solution
f	Alimentation
0	Conditions initiales
°	conditions de mélange parfait, après mélange de $V_A^0 + V_B^0$ avec la solution

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame BISCANS Béatrice, Directeur de Recherches CNRS, ENSIGCT Toulouse,
Monsieur BOWEN Paul, Docteur Associé de Recherches, EPFL Lausanne (Suisse).**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BERNARD-MICHEL Bruno

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE, une thèse intitulée :

**"Caractérisation granulométrique et morphologique de particules
cristallines. Applications en cristallisation et en précipitations."**


en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GÉNIE DES PROCÉDÉS"**

Fait à Vandoeuvre le, **23 Décembre 1998**

Le Président de l'I.N.P.L.,


J. HARDY



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

RESUME

Les propriétés d'usage des poudres, qui constituent un enjeu industriel particulièrement important, dépendent directement des caractéristiques (composition chimique, taille, morphologie, ...) de ces poudres; ces caractéristiques dépendent elles même du procédé de fabrication mis en jeu qui implique le plus souvent une étape de cristallisation ou de précipitation.

Un outil de quantification morphologique, basé sur un jeu de six paramètres morphologiques 2D et d'un paramètre pseudo-3D, ainsi qu'un outil de classification automatique en groupes morphologiques basé sur l'Analyse en Composantes Principales et l'Analyse Factorielle Discriminante, ont été développés et validés. Ils permettent de différencier la plupart des formes cristallines rencontrées et de quantifier certains phénomènes de cristallisation/précipitation (degré d'agglomération, croissance directionnelle ou stratifiée, pourcentage d'agglomérats, ...).

L'objectif ultime d'une quantification granulométrique et morphologique est d'aboutir à une modélisation à la fois de la taille et de la forme des cristaux. Dans ce travail, la modélisation de la morphologie s'est limitée à la prédiction de la croissance directionnelle des monocristaux dans le cas de l'oxalate de calcium et du pourcentage d'agglomérats dans le cas de la cristallisation du sulfate de cuivre. La modélisation complète de la morphologie est donc loin d'être atteinte, mais ce travail constitue une première étape vers cet objectif.

Les informations quantitatives sur les phénomènes permettent de valider et d'ajuster des modèles complexes de procédé, non plus par rapport à la seule information granulométrique, mais par rapport à plusieurs informations de nature différente (taille, pourcentage d'agglomérats, ...). Cette technique d'ajustement multi-critères a été utilisée dans des études de cristallisation/précipitation. Les paramètres cinétiques obtenus sont en accord avec l'information granulométrique et morphologique expérimentale.

ABSTRACT

End-use properties of powders, which are of a particular interest for industry, depend directly on characteristics (composition, size, shape, ...) of these powders; these characteristics depend on the process involved, which implies most of the time a crystallization or a precipitation step.

A shape quantification tool, based on a set of six 2D-morphological parameters and a pseudo-3D parameter, and an automated classification tool into morphological groups, based on Principal Component Analysis and Factorial Discriminant Analysis, were developed and validated. They allow to differentiate most of crystalline shapes met and to quantify some crystallization/precipitation phenomena (degree of agglomeration, directional and stratified growth, yield of agglomerates, ...).

The final purpose of a size and shape quantification is to end up with a size and shape modelling of crystals. In this work, the morphological modelling was limited to the prediction of monocystals directional growth in the case of calcium oxalate precipitation and to the prediction of the yield of agglomerates in the case of copper sulfate crystallization. The complete modelling of morphology is not reached yet, but this work is a first step in this way.

Quantitative information on phenomena allows to validate and to fit complex process models, not by comparison with the size information only, but by comparison with several informations of a different nature (size, yield of agglomerates, ...). This multi-criteria fitting technique was used in crystallization/precipitation studies. Kinetic parameters obtained are in agreement with both size and shape experimental information.