

La précipitation est largement utilisée au laboratoire, en particulier en chimie inorganique, et est à ce titre souvent décrite dans la littérature. Il s'agit également d'une opération industrielle de première importance mais de réalisation souvent délicate.

Elle présente des avantages très intéressants dans le cas de productions de poudres très fines, en particulier dans l'industrie des pigments de peinture, des produits pour applications photographiques et pharmaceutiques.

Aperçu théorique des phénomènes intervenant en précipitation

La cristallisation et la précipitation ont des aspects communs dès lors qu'il s'agit pour l'une comme pour l'autre de provoquer l'apparition d'un solide à partir d'une solution. S'il fallait les distinguer, on pourrait définir :

La cristallisation comme étant le résultat d'une variation des propriétés physiques d'une solution (température, concentration) résultant en la sursaturation du milieu. Alors que,

La précipitation pourrait être considérée comme le résultat d'une réaction chimique entre deux solutions réactives ou par relargage (addition de tiers corps), avec apparition d'un produit insoluble. Cette opération, généralement irréversible, est extrêmement rapide puisqu'elle a lieu à des fortes sursaturations.

Söhnel et Garside (1992) définissent la précipitation comme une cristallisation rapide, caractérisée par un écart élevé entre la solubilité et la concentration des réactifs mis en jeu [Shonel-1992].

1.1 Notions générales

1.1.1 Solubilité

La solubilité est utilisée pour désigner la quantité maximale de soluté qu'on peut dissoudre dans une quantité donnée de solvant pour une température et une pression donnée. Elle est en général une fonction croissante et très sensible de la température. Elle s'exprime en mole de soluté par unité de volume de solution ou en kg de soluté par kg de solution par exemple.

1.1.2 Saturation et sursaturation

La saturation Une solution est saturée en soluté à température et pression données lorsque sa concentration atteint la valeur maximale C^* de « solubilité ». La concentration C^* est liée à la température par l'équation 1.1, où ΔH_d représente l'enthalpie de dissolution.

$$\frac{d \ln C^*}{dT} = \frac{\Delta H_d}{RT^2} \quad (1.1)$$

La sursaturation Est un état instable où la concentration du soluté est plus élevée que C^* dans les mêmes conditions de température et de pression ; cet écart induit *la force motrice* de la précipitation ou de la cristallisation. Elle gouverne les différents processus de germination et de croissance et conditionne la pureté, la morphologie et la taille des cristaux. La force motrice ($\Delta\mu_i$) de la précipitation est donnée par l'écart entre le potentiel chimique de la solution à l'état sursaturé ($\mu_{\text{sursaturée}}$), et celui de la solution à l'état saturé ($\mu_{\text{saturée}}$) :

$$\begin{aligned} \Delta\mu_i &= \mu_{\text{sursaturée}} - \mu_{\text{saturée}} = \Delta G \\ &= (\mu^0 + k_B T \ln a) - (\mu^0 + k_B T \ln a_{\text{éq}}) \\ &= k_B T \ln \left(\frac{a_i}{a_{\text{éq}}} \right) \end{aligned} \quad (1.2)$$

a_i : activité de l'espèce en solution,

$a_{\text{éq}}$: activité de l'espèce dans la solution saturée,

T : température absolue,

k_B : constante de Boltzman $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K/molécule,

μ^0 : potentiel chimique à l'état standard en solution.

Le passage de l'état sursaturé à l'état saturé a lieu spontanément tant que $\Delta G < 0$, et tend à un état d'équilibre lorsque $\Delta G = 0$. On distingue trois formules de définition de la sursaturation : la sursaturation absolue (éq. 1.3), la sursaturation relative (éq. 1.4) et le rapport de sursaturation (éq. 1.5). Pour un électrolyte de type $A_x B_y \rightleftharpoons x A_{aq}^\alpha + y B_{aq}^\beta$ on a :

$$\Delta a = \left(\frac{a_A^x a_B^y}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}} - \left(\frac{a_A^{*x} a_B^{*y}}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}} \quad (1.3)$$

$$S_r = \left(\frac{a_A^x a_B^y}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{x+y}} - 1 \quad (1.4)$$

$$S = 1 + S_r \quad (1.5)$$

Où $K_{sp} = a_A^{*x} \cdot a_B^{*y}$ désigne le produit de solubilité.

De nombreux ouvrages (livres ou thèses de doctorat) décrivent en détail les différents phénomènes intervenant lors d'une précipitation. Nous nous contenterons dans ce manuscrit de rappeler brièvement ceux-ci.

1.2 Germination

La germination ou la nucléation est l'étape par laquelle une phase solide apparaît sous forme de germes qui constituent les embryons des futurs cristaux. C'est l'étape la plus difficile à appréhender et à observer, mais elle est primordiale car elle détermine : le nombre de grains préparés, la taille, la faciès, la pureté, le polymorphisme, etc. La figure 1.1 montre qu'on peut classer les processus de germination en deux grandes catégories : germination primaire et germination secondaire.

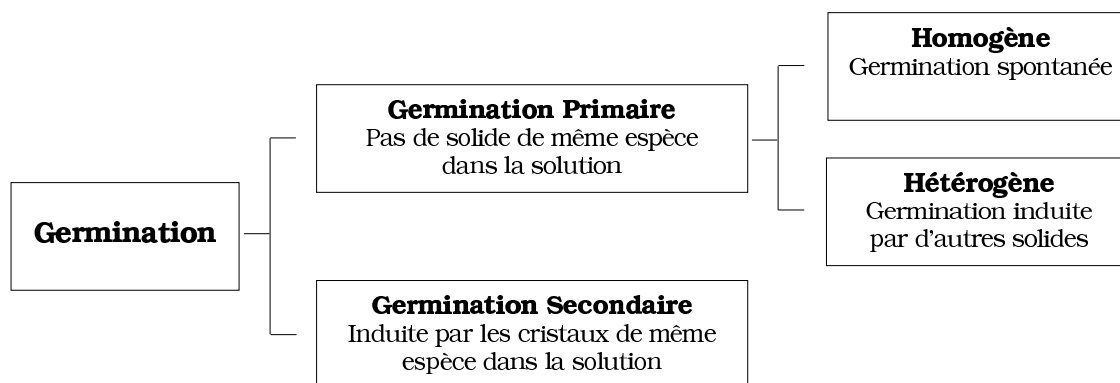


FIG. 1.1 – Concept de la germination.

Dans le cas de la germination primaire, les germes apparaissent dans un milieu libre de cristaux. Cette germination est homogène si les germes se forme dans le volume même de la solution. Elle est hétérogène si les germes apparaissent sur la surface d'une phase solide de nature physique ou chimique différente de celle du cristal.

Si la solution contient un grand nombre de cristaux introduits préalablement ou déjà formés, ceux-ci peuvent, par choc, libérer des micro-cristaux qui se mettent à grossir : on déclenche ainsi une nouvelle vague de germination dite secondaire.

1.2.1 Germination primaire

Elle correspond à la formation de cristaux très fins à partir d'une solution sursaturée ne contenant pas initialement de cristaux. On distingue deux types de germination primaire : homogène et hétérogène.

Germination primaire homogène Dans une solution sursaturée, il existe des molécules isolées et des embryons formés de plusieurs molécules. L'embryon atteint une taille suffisante pour être considéré comme un germe cristallin. La naissance des germes, implique à la fois la création d'un volume et d'une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes dont la résultante est l'énergie libre de germination ΔG . Si on suppose le germe parfaitement sphérique de rayon r , l'énergie libre s'écrit :

$$\Delta G = \underbrace{(4\pi r^2) \gamma}_A - \underbrace{\left(\frac{4\pi r^3}{3 V_m}\right) k_B \ln S}_N \quad (1.6)$$

ΔG_s : terme de surface positif ΔG_v : terme de volume négative

- A : surface du germe,
- N : nombre d'ions ou molécules contenues dans le germe,
- V_m : volume moléculaire,
- γ : énergie interfaciale cristal-solution.

Cette énergie libre possède un maximum ΔG^* correspondant à un germe de taille critique r^* . A cette taille critique, le germe est en équilibre instable. Il croit ou se dissout selon qu'on lui ajoute ($r > r^*$) ou qu'on lui retire ($r < r^*$) une molécule (fig. 1.2).

Il convient donc de tenir compte de la cinétique de ce processus que l'on écrit généralement de la manière suivante (éq. 1.7) :

$$\begin{aligned}
 J_1 &= A_{hom} \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}^*}{k_B T}\right) \\
 &= A_{hom} \exp\left(-\frac{B_{hom}}{(\ln S)^2}\right)
 \end{aligned}
 \tag{1.7}$$

- J_1 : fréquence de germination ou nombre de germes formés par unité de temps et de volume,
 A_{hom} : coefficient cinétique qui correspond à la vitesse maximale de germination,
 B_{hom} : constante qui englobe en une seule valeur l'influence de plusieurs grandeurs physico-chimiques et géométriques.

Remarque : Il est souvent difficile d'évaluer la tension interfaciale, le volume moléculaire et la forme géométrique des particules. Pour cette raison, on fait apparaître la constante B_{hom} dans l'expression de la vitesse de germination (éq. 1.7).

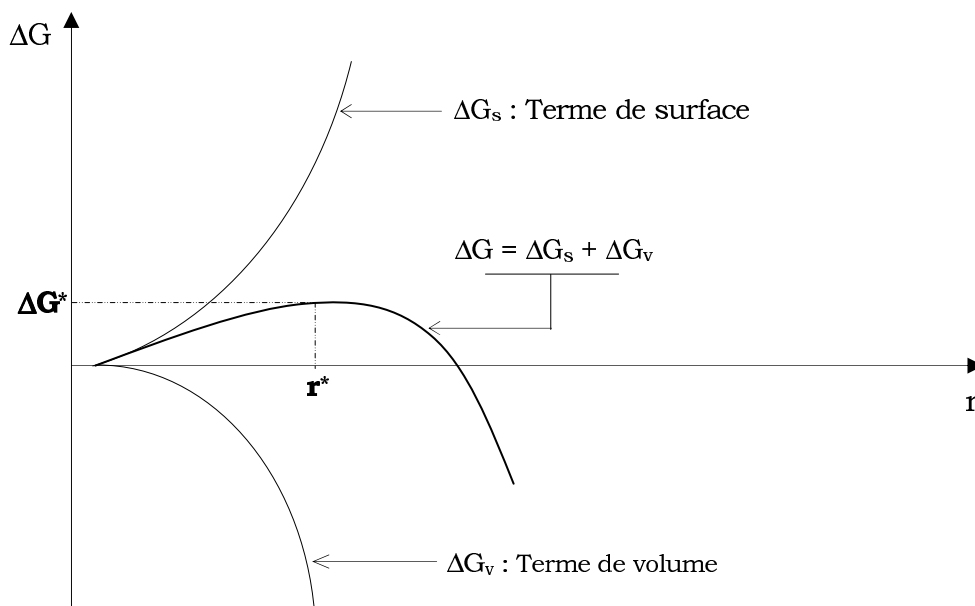


FIG. 1.2 – Énergie libre de germination homogène en fonction du rayon du germe.

Germination primaire hétérogène Le processus de germination primaire hétérogène est identique à celui de la germination primaire homogène, à la différence près que les germes naissent préférentiellement sur la surface d'un substrat : parois, agitateur, chicanes, impuretés . . . plutôt que dans la solution mère homogène. Le mécanisme de la germination primaire hétérogène est contrôlée par l'angle de mouillage θ .

$$\Delta G_{hét} = f_{\theta} \cdot \Delta G_{hom} \quad 0 < f_{\theta} < 1 \quad (1.8)$$

f_{θ} est une fonction dépendante de l'angle de mouillage entre la particule étrangère et la solution (fig 1.3). Suivant la valeur de θ on distingue plusieurs cas :

- Si $\theta = 180^{\circ}$, la phase solide n'est pas mouillée par le liquide ($f_{\theta} = 1$),
- Si $\theta = 0^{\circ}$, c'est la mouillabilité totale ($f_{\theta} = 0$).

L'expression de $\Delta G_{hét}$ est donc plus compliquée, mais aboutit à un rayon r^* et une énergie libre ΔG^* plus conforme aux résultats expérimentaux.

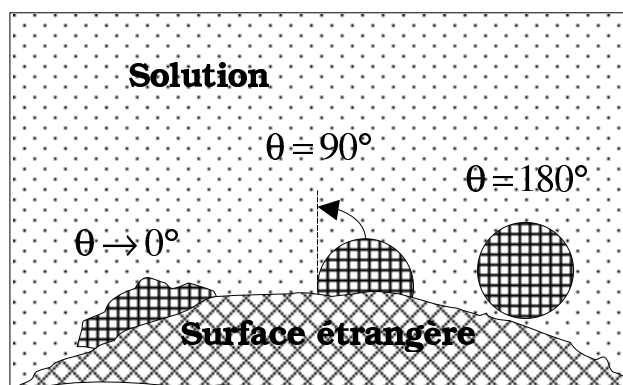


FIG. 1.3 – Angle de contact d'après [Mersmann-1988].

D'après Söhnel et Garside (1992), la théorie classique de germination homogène peut être étendue aussi à la germination hétérogène [Shonel-1992]. En effet, la vitesse de germination primaire hétérogène est exprimée par la même relation de la vitesse de germination homogène (éq. 1.7), mais les constantes A et B seront modifiées. On écrit :

$$J_2 = A_{hét} \exp \left(-\frac{B_{hét}}{(\ln S)^2} \right) \quad (1.9)$$

Les équations cinétiques 1.7 et 1.9 n'étant pas faciles à manipuler mathématiquement (par exemple, dans un bilan de population), il est souvent plus pratique de les écrire sous la forme d'une relation empirique de type :

$$J_2 = k_{J_2}(S - 1)^i \quad (1.10)$$

- k_{J_2} : constante cinétique de germination primaire (homogène ou hétérogène),
- i : exposant caractéristique de la germination concernée.
 - germination primaire hétérogène $3 \leq i \leq 6$
 - germination primaire homogène $6 \leq i \leq 100$

1.2.2 Germination secondaire

La germination secondaire se produit dans une solution de très faible sursaturation. En effet, ce sont les cristaux ensemencés ou déjà formés qui en génèrent de nouveaux. Les sources majeures de cette germination sont multiples, on distingue :

La germination secondaire apparente venant de la brisure des cristaux au cours de l'agitation ou des micro-cristaux présents dans les semences, et,

La germination secondaire vraie due au détachement d'excroissances dendritiques ou d'une certaine rugosité ou d'embrayons présents dans une couche adjacente à la surface par le cisaillement du liquide en mouvement. Ces fragments ne grandissent que si elles sont supérieures à la taille critique r^* .

La germination secondaire est un phénomène complexe et peu connu. Une théorie générale prédisant la vitesse de germination n'existe pas encore. Malgré cela, dans la pratique, Van Der Heijden et al. (1994) proposent une loi semi-empirique pour décrire la cinétique de germination secondaire [Heijden-1994].

$$J_3 = k_{J_3} \epsilon^h (S - 1)^i M_c^j \quad (1.11)$$

- J_3 : fréquence de germination secondaire ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$),
- k_{J_3} : constante cinétique dépendant de la température et la nature de l'agitation,
- ϵ : puissance d'agitation (W/kg), h va de 0 à 1,
- S : rapport de sursaturation, i varie entre 0,5 et 3,
- M_c : masse totale de cristaux par unité de volume de suspension (kg/m^3), j varie de 0,5 à 3.

Ces trois exposants (h , i et j) dépendent des matériaux cristallisés et des conditions hydrodynamiques [Klein].

La vitesse globale de naissance des cristaux sera donnée par, exprimée en nombre de particules par unité de temps par unité de volume ($\text{nb.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) :

$$J_{\text{globale}} = J_1 + J_2 + J_3 \quad (1.12)$$

Une fois nés, ces cristaux vont grossir par un mécanisme de croissance.

1.3 Croissance

Un cristal est limité par un ensemble de faces qui constitue une forme. La morphologie du cristal est représentée par l'ensemble des formes qui apparaissent pour ce cristal ; la notion de forme extérieure du cristal est donnée par le faciès.

L'étude de la croissance des cristaux nécessite une analyse de tous les faciès de croissance, et d'en retirer une loi par faciès. Cette approche est très complexe d'autant que les faces ne croissent pas nécessairement à la même vitesse, et que les impuretés peuvent accélérer ou ralentir la croissance. Il est hors de question en génie des procédés d'utiliser une modélisation complète du processus, on se contente donc d'une loi phénoménologique simple dite loi de Mc CABE :

$$G = \frac{dL}{dt} = k_c (C_{cs} - C^*)^n \quad (1.13)$$

- k_c : constante de croissance qui suit une loi de type d'Arrhénius (indépendant du d_{cristal}),
- C_{cs} : concentration à l'interface cristal solution,
- n : exposant qui varie entre 1 et 3.

Un cristal va grossir par dépôt de matière (soluté : atomes, molécules, ions ...) contenue dans la solution, et ce tant que cette solution restera sursaturée. La taille moyenne des particules finales dépend donc du nombre de germes présents dans la solution et de la quantité de matière disponible au cours de la synthèse.

La croissance cristalline résulte donc la compétition entre deux phénomènes distincts : croissance par limitation diffusionnelle : diffusion externe du soluté dans la couche limite entourant le cristal, et croissance par intégration : incorporation du soluté dans le réseau cristallin du cristal en croissance. Chaque phénomène possède sa cinétique propre.

1.4 Evolution ultérieure des suspensions

L'agglomération, la brisure, l'attrition et le mûrissement d'Ostwald sont des mécanismes qui ne se produisent pas nécessairement en cours d'une cristallisation/précipitation, contrairement à la germination et la croissance qui sont souvent des phénomènes systématiques. Ils contribuent à modifier le faciès, la distribution en taille et en masse des cristaux.

1.4.1 Phénomène d'agglomération

Industriellement ce phénomène est très important, il est favorisé par les paramètres de la précipitation : la sursaturation, l'agitation, le nombre et la taille des cristaux . . . L'agglomération augmente systématiquement la taille moyenne des particules et diminue le nombre des cristaux fins.

Dans la figure 1.4, on distingue l'agrégation où les particules se rencontrent par collision et sont liées par les forces physiques, de l'agglomération qui associe de façon simultanée l'agrégation à la croissance cristalline qui joue ici un rôle de « consolidation ». Les agglomérats sont souvent plus fragiles que les cristaux et risquent de se rompre en fines particules pendant le stockage et le transport.

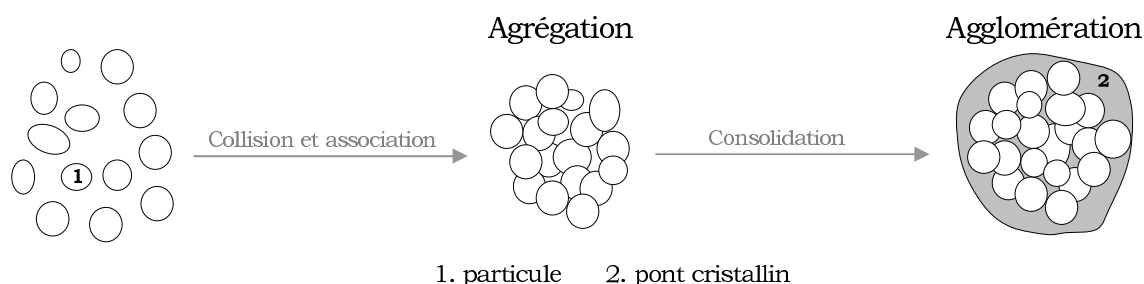


FIG. 1.4 – Différentes phases constituant le processus d'agglomération.

Les forces physiques sont de deux types :

- Force de van der Waals : interaction attractive liée essentiellement à la présence de dipôles induits dans les particules,
- Forces électrostatiques : interaction répulsive liée à l'existence des couches électrochimiques à la surface des particules (potentiel zéta),

Leur rôle est primordial quand les particules sont très proches l'une de l'autre.

Compte tenu de ces interactions, le pH du milieu (pour les suspensions aqueuses) joue un rôle important car, il modifie les charges superficielles des particules et la nature de la double couche électrique.

L'origine de la collision des particules dépend de leur taille. Elle est due au :

- mouvement brownien dû à l'action thermique du fluide sur les particules de taille inférieure à $1 \mu\text{m}$.
- champ de cisaillement des suspensions dues aux conditions d'agitation (laminaire ou turbulent) pour les particules dont la taille est supérieure à $1 \mu\text{m}$.

La collision ne sera efficace, c'est-à-dire conduira à un agrégat ou agglomérat, que si les forces attractives surmontent les forces répulsives et la résistance hydrodynamique.

Caractéristiques des agglomérats La forme des agglomérats dépend des paramètres physico-chimiques, hydrodynamiques et morphologiques. On distingue deux types d'agglomérats : les agglomérats compacts et les agglomérats ramifiés ou fractals.

1.4.2 Brisure

C'est un phénomène mécanique dû aux chocs contre les parois, l'agitateur ou par cisaillement du liquide. Ce sont surtout les agglomérats ou les cristaux de taille supérieure à $200 \mu\text{m}$ qui sont sensibles à la brisure.

1.4.3 Mûrissement d'Ostwald

Quand des particules solides sont en suspension dans leur propre solution, les fines particules ont tendance à se dissoudre pour alimenter les plus grosses. En théorie ce processus devrait conduire à une distribution granulométrique monodisperse de grosses particules.