



**HAL**  
open science

# Cristallisation sous champ magnétique: applications dans la prévention du phénomène d'entartrage

Maxime Drochon

► **To cite this version:**

Maxime Drochon. Cristallisation sous champ magnétique: applications dans la prévention du phénomène d'entartrage. Sciences pharmaceutiques. 2018. dumas-01835212

**HAL Id: dumas-01835212**

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01835212v1>

Submitted on 11 Jul 2018

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

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

**UNIVERSITE DE BORDEAUX**  
**U.F.R DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES**

Année : 2018

N°56

Thèse pour l'obtention du

**DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE**

Présentée et soutenue publiquement le 22 juin 2018 à Bordeaux

Par **Maxime DROCHON**

Né le 09 décembre 1992 à Saint-Jean-de-Luz

**CRISTALLISATION SOUS CHAMP MAGNETIQUE :**  
**APPLICATIONS DANS LA PREVENTION DU PHENOMENE D'ENTARTRAGE**

Directeur de thèse

M. Hervé MUHR

Jury

M. Luc GRISLAIN	Professeur & CEO Bertin Pharma	Président de jury
M. Hervé MUHR	Directeur de recherche CNRS	Directeur de thèse
Mme Marie LE PAGE	Maitre de conférences	Jury
M. Michel REYNE	Consultant technique en industrie pharmaceutique	Jury
M. Valentin JACOB	Ingénieur en procédés pharmaceutiques	Jury

*La science, quand elle est bien digérée, n'est que du bon sens et de la raison.*

*- Stanislas Leszczynski*

## Remerciements

### **A Monsieur Grislain,**

Pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, symbole de toutes ces années d'apprentissage.

### **A Madame Le Page et Monsieur Muhr,**

Pour avoir suivi mes travaux, questionné mes raisonnements, soutenu mes idées et pour votre disponibilité. J'ai beaucoup appris et j'ai apprécié ces moments au laboratoire.

### **A Monsieur Reyne,**

Pour avoir jugé ce travail et apporté une dimension et un point de vue industriel sur cette thématique.

### **A Valentin Jacob,**

Pour m'avoir fait part de ton sens critique et de ta vision des choses sur de multiples sujets. Nos échanges ont été source d'évolution personnelle et professionnelle.

### **A mes collègues de bureau,**

Pour avoir fait de ces moments plus que des travaux de recherche : des moments agréables, de rire et des galettes des rois à n'en plus finir.

### **A mes parents,**

Pour m'avoir soutenu et encouragé dans mes décisions quelles qu'elles soient. Pour avoir toujours attisé ma curiosité et mon intérêt dans tous les domaines, vous êtes la raison de ce que je suis aujourd'hui.

### **A mes amis,**

On aura passé de longs moments sur les bancs de la faculté et à la BU. On aura passé au moins autant de temps à rire et profiter de ces moments ensemble : ce fut de bonnes années passées à vos côtés, et ce n'est pas terminé !

## Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>10</b>
<b>Chapitre 1. Cristallisation : aspects théoriques.....</b>	<b>12</b>
1.1 Caractéristiques des structures cristallines.....	12
1.1.1 Maille élémentaire et réseau cristallin .....	12
1.1.2 Réseau de Bravais.....	13
1.1.3 Morphologie et polymorphisme .....	14
1.2 Notions fondamentales .....	16
1.2.1 Solubilité.....	16
1.2.2 Sursaturation et métastabilité .....	16
1.2.3 Règle des phases et équilibre liquide-solide.....	16
1.2.4 Force motrice de la cristallisation .....	17
1.3 Mécanismes de la cristallisation.....	18
1.3.1 Nucléation .....	18
1.3.2 Croissance cristalline .....	21
1.3.3 Agglomération.....	25
1.4 Granulométrie et bilan de population.....	31
1.4.1 Taille caractéristique d'un cristal .....	31
1.4.2 La granulométrie laser .....	31
1.4.3 Distribution de taille des cristaux.....	33
<b>Chapitre 2. Physico-chimie de l'entartrage.....</b>	<b>36</b>
2.1 Caractère entartrant et dureté d'une eau.....	36
2.2 Chimie du carbonate de calcium en solution .....	36
2.3 Formes polymorphes du carbonate de calcium .....	37
2.4 Facteurs influençant la cristallisation .....	39
2.4.1 Température de l'eau.....	39
2.4.2 Elévation du pH .....	40
2.4.3 Présence d'éléments favorisant la précipitation .....	41

<b>Chapitre 3. Champ magnétique : théorie physique et applications.....</b>	<b>42</b>
3.1 Découverte du magnétisme .....	42
3.2 Aspects théoriques .....	43
3.3 Effet d'un champ électromagnétique sur les solutions aqueuses .....	46
3.3.1 Modification de la structure des molécules d'eau.....	46
3.3.2 Effets sur les liaisons hydrogène .....	46
3.4 Expériences menées sur la précipitation du carbonate de calcium.....	47
<b>Chapitre 4. Etude de la précipitation contrôlée du carbonate de calcium soumis à un champ magnétique .....</b>	<b>49</b>
4.1 Protocole expérimental .....	49
4.1.1 Descriptif de l'installation .....	49
4.1.2 Préparation de la solution : solubilisation initiale.....	51
4.1.3 Déroulement de la précipitation .....	54
4.2 Résultats et analyse statistique .....	56
4.2.1 Effets du champ magnétique sur le temps d'induction .....	56
4.2.2 Influence sur la distribution de taille de particules.....	61
4.2.3 Etude de la cinétique de la cristallisation .....	66
4.2.4 Polymorphisme observé.....	72
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>73</b>
<b>Références .....</b>	<b>74</b>

## Liste des figures

Figure 1. Prélèvement d'eau pour l'industrie entre 1999 et 2009 [3] .....	10
Figure 2. Systèmes cristallins élémentaires [5] .....	13
Figure 3. Modèle des 14 réseaux de Bravais [6] .....	13
Figure 4. Ampicilline tri-hydrate et paroxetine hemi-hydrate .....	14
Figure 5. Maille cristalline de la forme 1 (à gauche) et 2 (à droite) du paracétamol [11] .....	15
Figure 6. Diagramme d'équilibre de phase d'un composé [12] .....	17
Figure 7. Enthalpie libre du germe en fonction du rayon [13] .....	18
Figure 8. Récapitulatif des différents mécanismes de nucléation .....	19
Figure 9. Vitesse globale de nucléation en fonction de la sursaturation relative [14] .....	20
Figure 10. Limite de zone métastable (zone 1) et mécanismes prédominant de nucléation [15] .....	20
Figure 11. Représentation des diverses faces d'un cristal [16] .....	22
Figure 12. Croissance bidimensionnelle: mécanisme « birth and Spread » [18] .....	23
Figure 13. Théorie BCF – Mécanisme de croissance en spirale [16] .....	23
Figure 14. Zones mortes induites par des impuretés adsorbées sur une face de cristal [20] ....	25
Figure 15. Modèle d'agglomération entre particules [19] .....	25
Figure 16. Illustration des composantes de la force de Van Der Waals [20] .....	27
Figure 17. Modèle de la double couche électrostatique [21] .....	29
Figure 18. Illustration de la théorie DLVO [22] .....	30
Figure 19. Schéma de fonctionnement d'un granulométrie laser [23] .....	32
Figure 20. Interaction entre un faisceau lumineux et une particule [24] .....	32
Figure 21. Représentation graphique des valeurs du d10, d50 et d90 [26] .....	35
Figure 22. Distribution log-normale et valeurs d'intérêt .....	35
Figure 23. Illustration de la loi d'Ostwald .....	37
Figure 24. Imagerie MEB des différents polymorphes du carbonate de calcium .....	38
Figure 25. Influence de la température sur la solubilité du carbonate de calcium .....	40
Figure 26. Masse de carbonate de calcium déposée en fonction de la température de contact [30] .....	40
Figure 27. Répartition des espèces carbonées selon le pH de la solution ( — à 25°C et - - à 85°C) .....	41

Figure 28. Illustration d'une onde électromagnétique [33].....	42
Figure 29. Illustration de l'expérience d'Orsted [34] .....	43
Figure 30. Champ électrique généré par une molécule chargée [35] .....	43
Figure 31. Force électrique s'exerçant entre deux particules [36] .....	44
Figure 32. Champ magnétique exercé par une particule en mouvement [37] .....	45
Figure 33. Structure d'une molécule d'eau non magnétisée .....	46
Figure 34. Interactions spatiales des molécules d'eau [40] .....	46
Figure 35. Aquatube 4D Série 60.....	49
Figure 36 . Photographie de l'installation .....	50
Figure 37. Schéma de l'installation .....	51
Figure 38. Evolution de la conductivité lors de la solubilisation du carbonate de calcium .....	53
Figure 39. Schématisation du transfert de matière entre phase aqueuse et gazeuse.....	54
Figure 40. Evolution du pH lors de la précipitation du carbonate de calcium.....	55
Figure 41. Evolution de la conductivité lors de la précipitation du carbonate de calcium.....	55
Figure 42. Temps d'induction de la cristallisation selon la pré exposition au champ magnétique .....	57
Figure 43. Regression multilinéaire d'ordre 1 .....	58
Figure 44. Regression multilinéaire d'ordre 2 .....	58
Figure 45. représentation des temps d'induction selon l'application d'un champ magnétique	59
Figure 46. Distribution de la taille des cristaux sans ou avec champ électromagnétique.....	61
Figure 47. Fréquence cumulée des divers échantillons .....	62
Figure 48 . Représentation des D50 selon l'application d'un champ magnétique .....	63
Figure 49. Représentation des span de la distribution selon l'application d'un champ magnétique .....	64
Figure 50. Masse de solide formée au cours du temps selon le temps de pré-exposition .....	67
Figure 51. Vitesse de nucléation selon le temps de pré-exposition .....	69
Figure 52. Comparaison de la cinétique de nucléation avec et sans EMF.....	69
Figure 53. Vitesse de croissance cristalline selon le temps de pré-exposition .....	71
Figure 54. Comparaison des vitesses de croissance cristalline .....	71
Figure 55. Images MEB représentative des échantillons avec champ magnétique .....	72
Figure 56. Images MEB représentative des échantillons sans champ magnétique.....	72

# Nomenclature

## ABBREVIATIONS

<i>BCF</i>	Burton, Cabrera et Franck
<i>CGS</i>	Centimètre Gramme Seconde
<i>DLVO</i>	Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
<i>ELS</i>	Equilibre liquide-solide
<i>ELSV</i>	Equilibre liquide-solide-vapeur
<i>ELV</i>	Equilibre liquide-vapeur
<i>ESV</i>	Equilibre solide-vapeur
<i>MEB</i>	Microscope électronique à balayage
<i>SEM</i>	Erreur standard à la moyenne
<i>SI</i>	Système International

## INDICES

<i>a</i>	Activation
<i>aq</i>	Aqueux
<i>crit</i>	Critique
<i>g</i>	Gazeux
<i>ind</i>	induction
<i>liq</i>	liquide
<i>tot</i>	Totale

## SYMBOLES GRECS

$\beta$	Degré de sursaturation
$\sigma$	Sursaturation relative
$\varepsilon$	Constante diélectrique
$\varepsilon_0$	Permittivité du vide
$\varphi$	Facteur de sphéricité
$\phi_S$	Facteur de forme surfacique
$\phi_V$	Facteur de forme volumique

$\chi, \Lambda$	Conductivité
$\Lambda_0$	Conductivité en solution infiniment diluée
$\mu$	Potentiel chimique
$\eta$	Viscosité du milieu
$\Omega$	Surface cristalline

## SYMBOLES LATINS

$C$	Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )
$C^*$	Concentration à l'équilibre thermodynamique (mol.L <sup>-1</sup> )
$E_{rep}$	Energie résultante des forces de répulsion électrostatiques (J)
$E_{tot}$	Energie d'interaction totale (J)
$E_{vdw}$	Energie résultante des forces d'attraction de Van der Waals (J)
$F$	Constante de Faraday = 96 485,3329 C/mol
$G$	Vitesse linéaire de croissance cristalline (m.s <sup>-1</sup> )
$G$	Gauss (10 <sup>-4</sup> Tesla)
$g(L)$	Distribution de taille en masse (m)
$I$	Force ionique de la solution (mol.L <sup>-1</sup> )
$k_b$	Constante de Boltzmann = 1,38064852 × 10 <sup>-23</sup> m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
$k_N$	Constante cinétique de nucléation
$k_C$	Constante cinétique de croissance
$K_s$	Produit de solubilité
$L$	Taille caractéristique du cristal (m)
$Na$	Nombre d'Avogadro = 6,023.10 <sup>23</sup>
$P$	Pression
$r_N$	Vitesse totale du nucléation
$s$	Solubilité (mol.L <sup>-1</sup> ) ou sursaturation relative
$T$	Température (°C) ou Tesla
$t$	Temps (min ou s)
$V$	Volume de la solution (m <sup>3</sup> ou L)
$z_i$	Charge électrique de l'ion $i$

## Introduction

L'industrie utilise d'importantes quantités d'eau. En 2009, 3.4 milliards de m<sup>3</sup> d'eau ont été prélevés en France métropolitaine [1] dont 10% sont dédiés aux besoins de l'industrie. En France, les quatre secteurs d'activité que sont la chimie de base et de production de fibres synthétiques, l'industrie du papier et du carton, la métallurgie, ainsi que la parachimie et l'industrie pharmaceutique, totalisent à eux seuls les deux tiers de la consommation industrielle [2]. Le rôle majeur de l'eau dans ces industries explique ces larges volumes utilisés. On note par exemple son utilisation en tant que solvant, produit de nettoyage ou en tant que fluide caloporteur dans les chaudières, échangeurs de chaleur par exemple.

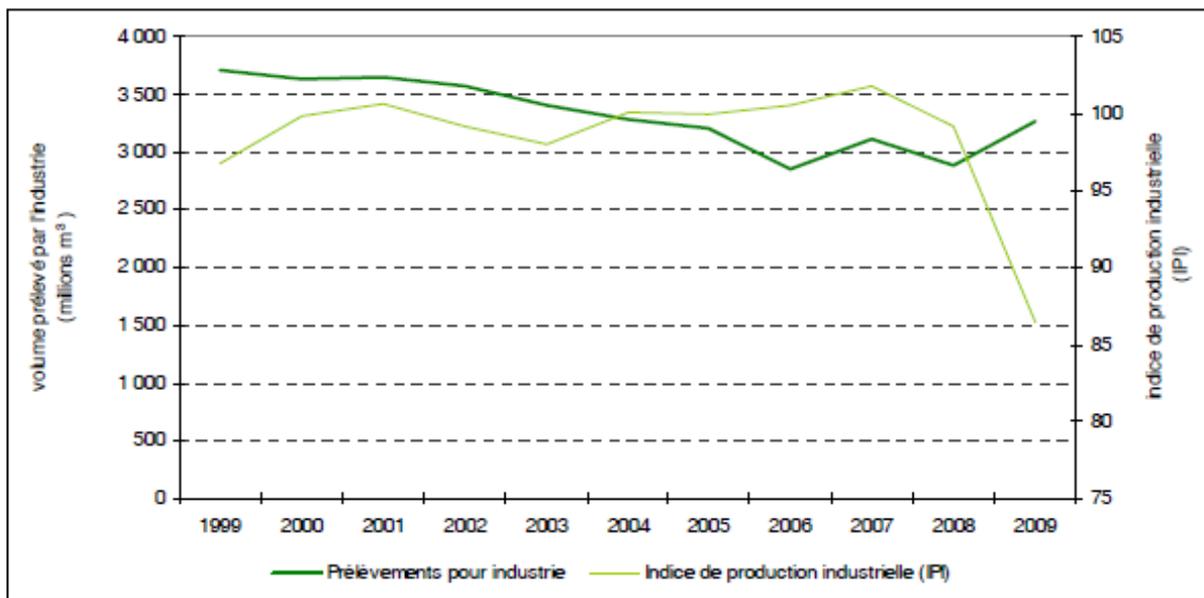


FIGURE 1. PRELEVEMENT D'EAU POUR L'INDUSTRIE ENTRE 1999 ET 2009 [3]

Les divers ions contenus dans ces eaux sont cependant responsables de la formation de tartre dans les canalisations, qui entraîne une baisse d'efficacité des installations de filtration, ou encore du transfert thermique, une hausse des coûts de maintenance et qui favorise l'adhésion de biofilm et ainsi la contamination microbienne.

Les moyens de lutte actuels contre ce phénomène d'entartrage regroupent des méthodes chimiques [4] (usage d'adoucisseur, de polyphosphates, d'acide) des méthodes mécaniques lorsque la surface est accessible, ainsi que des procédés magnétiques.

Le but de ce travail est d'étudier les effets de l'application d'un champ magnétique sur la formation initiale de tartre. Ce document traite les concepts essentiels à l'examen d'un tel

phénomène, sans oublier les intérêts industriels d'une amélioration de la qualité des procédés contraints à la formation de tartre. L'étude s'appuiera sur des grandeurs d'intérêt comme le temps d'induction de précipitation du carbonate de calcium, la distribution de taille des cristaux ainsi que les formes polymorphiques présentes avec ou sans application de champ magnétique.

Dans un premier temps, les principaux mécanismes intervenant dans le processus de cristallisation seront introduits. Une seconde partie abordera la physico-chimie de l'entartrage en développant les caractéristiques du carbonate de calcium, objet de notre étude. Les conditions d'apparition du tartre dans l'eau, les diverses formes rencontrées ainsi que les facteurs influençant sa précipitation seront ensuite analysées. Ceci permettra d'établir les grandeurs à mesurer dans la partie expérimentale.

Le dispositif étudié reposant sur l'action d'un champ magnétique, les aspects théoriques relatifs au magnétisme seront présentés, afin de comprendre la corrélation possible entre le passage d'un fluide dans un champ magnétique et l'impact sur la cristallisation. Ceci permettra éventuellement d'expliquer les fondements d'une action possible des dispositifs magnétiques dans le traitement de l'eau, et plus particulièrement dans le contrôle du phénomène d'entartrage.

Enfin, une dernière partie présentera la méthode expérimentale mise en place afin de tester l'influence du champ magnétique sur la cristallisation du carbonate de calcium. Finalement, les différents paramètres établis seront analysés et ceci permettra de juger de l'efficacité du dispositif dans la prévention de dépôts calcaires.

## **Chapitre 1. Cristallisation : aspects théoriques**

La cristallisation est une opération unitaire de génie chimique permettant de séparer différents constituants d'un mélange en faisant intervenir un changement de phase. Ce document traite de la cristallisation en solution bien qu'il existe d'autres modes de cristallisation comme par exemple, la cristallisation en phase vapeur (sublimation suivie d'une condensation solide) ou en bain fondu (fusion suivie d'une cristallisation).

La cristallisation et la précipitation se différencient de par leurs cinétiques de nucléation et de précipitation, ainsi que par la morphologie du produit obtenu. En effet, la cristallisation conduit à la formation d'un solide cristallin dont les dimensions sont d'autant plus grandes que la cristallisation est lente et fait intervenir des procédés physiques tels que l'évaporation ou le refroidissement. Les valeurs de vitesse de nucléation dans les procédés de cristallisation sont inférieures à celle des procédés de précipitation.

La précipitation conduit à formation de solide amorphe ou cristallin par basculement de solvant ou par réaction chimique. Dans ce dernier cas, le mélange de deux composés réactifs entraîne la formation d'un composé tiers peu soluble qui précipite avec une cinétique de nucléation très élevée. Comme conséquence, la matière produite est constituée de particules généralement plus petites que celles générées par cristallisation.

### **1.1 Caractéristiques des structures cristallines**

#### **1.1.1 Maille élémentaire et réseau cristallin**

La structure cristalline est définie par une position ordonnée des atomes qui constituent le réseau cristallin, par opposition aux structures amorphes. La périodicité structurale d'un cristal est donc représentée par un ensemble de points régulièrement espacés appelés nœuds du réseau.

### 1.1.2 Réseau de Bravais

Si l'on ne considère que les systèmes cristallins construits sur des mailles élémentaires simples qui ne contiennent qu'un nœud par maille, ils sont au nombre de sept : triclinique, monoclinique, orthorhombique, quadratique, rhomboédrique, hexagonal et cubique.

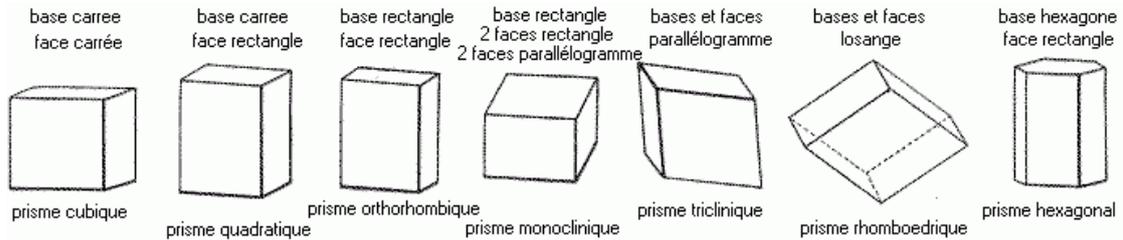


FIGURE 2. SYSTEMES CRISTALLINS ELEMENTAIRES [5]

Cependant, il existe aussi des mailles multiples contenant plus d'un nœud et qui ne sont pas réductibles en mailles simples. Si l'on envisage tous les réseaux possibles, on en dénombre 14 qui correspondent aux réseaux de Bravais, présentés en figure 3.

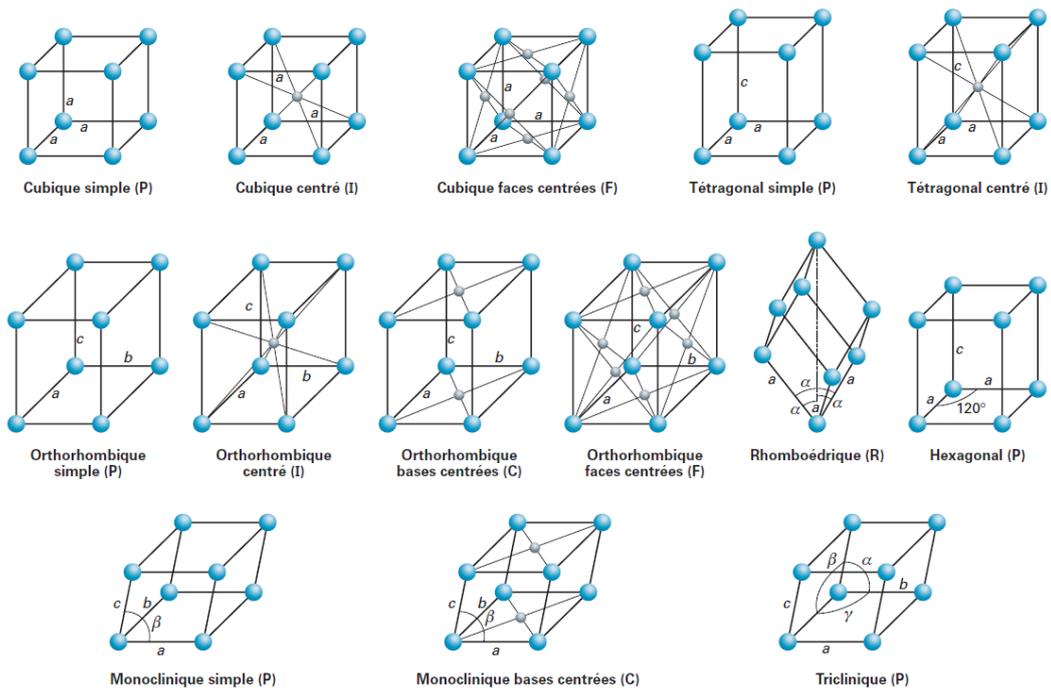


FIGURE 3. MODELE DES 14 RESEAUX DE BRAVAIS [6]

### 1.1.3 Morphologie et polymorphisme

La plupart des composés organiques peuvent exister sous différentes formes solides. Cette forme solide peut être organisée de façon structurée et est appelée cristal, ou sans structure particulière et est dans ce cas appelée amorphe. Le terme « polymorphes » désigne deux cristaux ayant la même composition chimique mais un arrangement spatial différent.

De plus, si la structure élémentaire contient des molécules d'eau ou de solvant en quantité stœchiométrique, on parle alors d'hydrates ou de solvates (ex : ampicilline tri-hydrate, paroxétine hemi-hydrate illustrés en figure 4). Environ un tiers des substances actives pharmaceutiques peuvent former des structures hydratées [7]. Ces structures sont généralement englobées sous le terme de pseudo-polymorphisme.

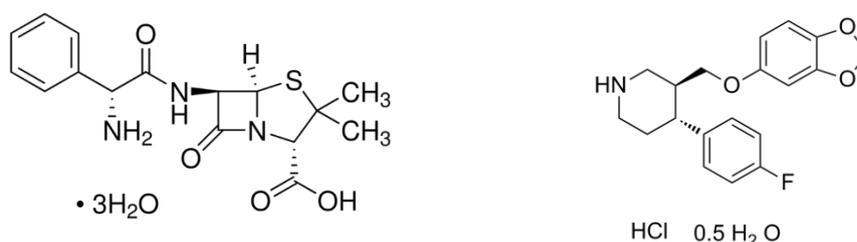


FIGURE 4. AMPICILLINE TRI-HYDRATE ET PAROXETINE HEMI-HYDRATE

Il est cependant nécessaire de distinguer les termes de « polymorphisme » et « morphologie » : Le polymorphisme réfère à la structure du cristal tandis que la morphologie décrit la forme macroscopique du cristal (cube, aiguille, flocon...). Ainsi, un même polymorphe peut présenter plusieurs morphologies et des polymorphes différents peuvent posséder une morphologie similaire.

La morphologie cristalline est un paramètre à prendre en compte car elle impacte directement la qualité du produit obtenu [8]. Elle impacte la stabilité de la molécule [9], les propriétés rhéologiques des suspensions, la densité apparente et l'écoulement des lits granulaires et la conduite des procédés ultérieurs (filtration, centrifugation, séchage, granulation, compactage).

*En règle générale, le degré de symétrie des entités moléculaires diminue lorsque la taille de celles-ci augmente. Cela explique pourquoi, en particulier pour les molécules d'intérêt pharmaceutique qui présentent des masses molaires importantes (généralement supérieures à 200 g/mol), les systèmes cristallins rencontrés sont essentiellement de type monoclinique, triclinique et orthorhombique, de plus faible symétrie que les quatre autres.*

- **Exemple du paracétamol :**

Pour illustrer ce paragraphe, nous présentons ici le cas du Paracétamol et de deux de ses formes polymorphiques dites forme 1 et forme 2 [10].

La forme 1 contient quatre molécules de Paracétamol formant une structure en feuillet plissé alors que la forme 2 contenant huit molécules par maille cristalline et présente une structure plus plane. Cette différence de conformation peut être utilisée lors des étapes de compression par exemple : en effet, la planéité de la structure limite le phénomène de déformation élastique lors de l'opération de compression et favorise une déformation plastique.

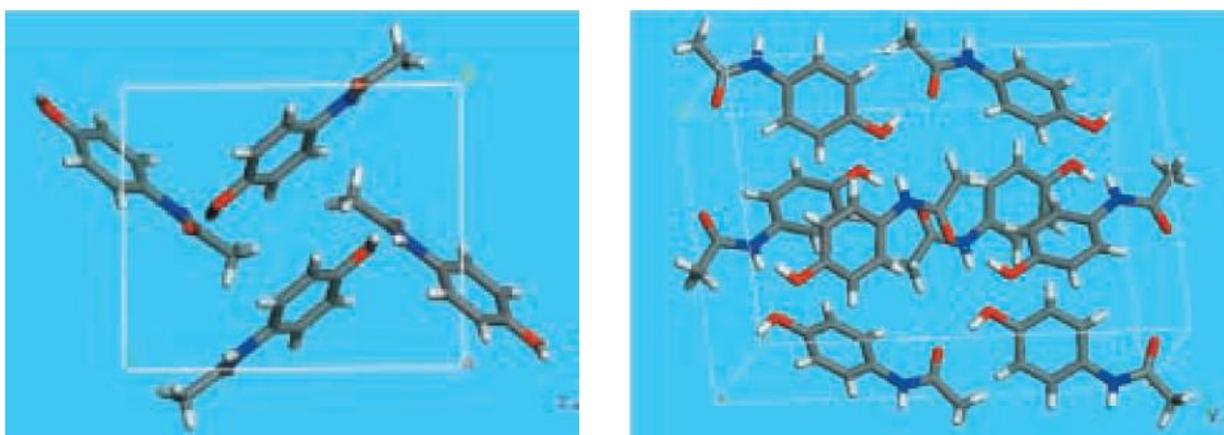


FIGURE 5. MAILLE CRISTALLINE DE LA FORME 1 (A GAUCHE) ET 2 (A DROITE) DU PARACETAMOL [10]

Caractéristiques	Forme 1	Forme 2
<b>Formule chimique</b>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
<b>Masse molaire</b>	151.16	151.16
<b>Système cristallin</b>	Monocyclique	Orthorhombique
<b>Paramètres de maille :</b>		
<b>a (Å)</b>	7.0939	17.1657
<b>b (Å)</b>	9.2625	11.7773
<b>c (Å)</b>	11.6570	7.2120
<b>β (°)</b>	97.672	-
<b>Volume</b>	759.09	1458.0
<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.323	1.377

TABLEAU 1. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES FORMES 1 ET 2 DU PARACETAMOL [11]

## 1.2 Notions fondamentales

### 1.2.1 Solubilité

Pour mélanger plusieurs substances dissoutes, il existe une limite thermodynamique représentée par la solubilité. La solubilité  $s$  d'une substance chimique dans un solvant désigne la quantité de matière maximale de ce corps pouvant être dissoute par quantité de solvant à une température donnée. Lorsque la limite maximale de solubilisation de cette substance est atteinte, la solution est dite « saturée ».

### 1.2.2 Sursaturation et métastabilité

Une solution sursaturée est une solution qui contient plus de soluté qu'elle ne peut en dissoudre à l'équilibre thermodynamique. La sursaturation représente donc la force motrice de la cristallisation et elle mesure l'écart à l'équilibre du système.

Si  $C$  est la concentration de la solution avant que la cristallisation n'ait lieu et  $C^*$  la concentration à saturation - c'est-à-dire la solubilité - alors il est possible de définir la sursaturation de différentes manières :

- Le degré de sursaturation  $\beta = \frac{C}{C^*}$
- La sursaturation relative  $\sigma = \frac{C-C^*}{C^*}$
- La sursaturation absolue  $\Delta C = C - C^*$

### 1.2.3 Règle des phases et équilibre liquide-solide

Tout corps pur peut exister sous trois états. Il existe des valeurs particulières de température ou de pression pour lesquelles le corps est diphasique (ELV, ELS, ESV) voir triphasique (ELSV). Gibbs a décrit en 1875 une relation entre le nombre de phase  $\varphi$  d'un corps pur et la variance du système. La variance est le nombre de variables intensives appartenant à au moins l'une des phases qu'il est nécessaire de fixer pour définir l'état intensif de chacune des phases du système. Elle est définie pour un corps pur par :

$$variance = 3 - \varphi$$

Ainsi, pour le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  en équilibre liquide-solide (nombre de phase  $\varphi = 2$ ), la variance est égale à 1 : le système est dit monovariant et il suffit de fixer une variable intensive du système pour déterminer toutes les autres. A une température fixée, il n'existe qu'un seul point du plan (Concentration, Température) pour lequel la solution est en équilibre liquide-

solide. Il existe donc une courbe unique représentant cet équilibre, illustré par la courbe de saturation ci-dessous.

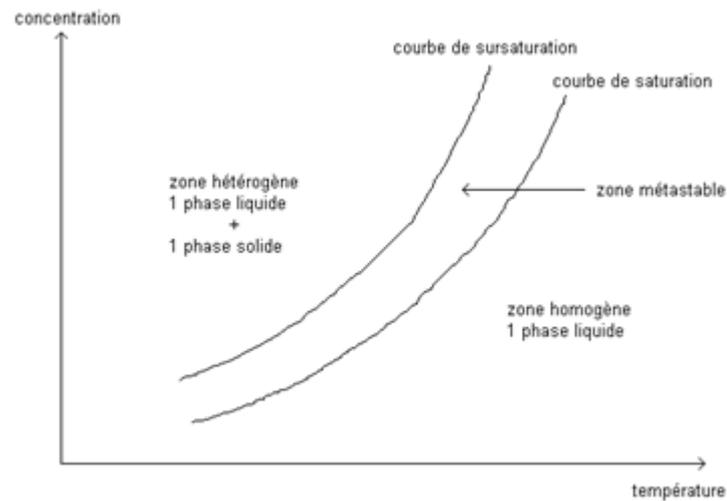


FIGURE 6. DIAGRAMME D'EQUILIBRE DE PHASE D'UN COMPOSE [12]

#### 1.2.4 Force motrice de la cristallisation

L'équilibre thermodynamique est régi par l'équilibre des potentiels chimique  $\mu$  dans les différentes phases. La force motrice de cristallisation  $\Delta\mu$  est donc la différence de potentiel chimique tel que :

$$\Delta\mu = kT \cdot \ln\left(\frac{C}{C^*}\right) = kT \cdot \ln(\beta)$$

Avec  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  constante de Boltzmann ( $m^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ )

$T$  : température thermodynamique (K)

$\beta$  : le degré de sursaturation

Ainsi, lors de fortes sursaturations, l'écart entre les potentiels chimiques est élevé et la force motrice de cristallisation est importante. *A contrario*, lorsque les concentrations  $C$  et  $C^*$  sont identiques, la force motrice est nulle : le système est à l'équilibre.

## 1.3 Mécanismes de la cristallisation

### 1.3.1 Nucléation

La nucléation est l'étape de transition entre deux états d'organisation de la matière. Elle correspond à l'apparition de petits cristaux thermodynamiquement stables appelés germes ou *nuclei*. Ce phénomène est le résultat de collisions entre les molécules de soluté, induite par l'agitation moléculaire, formant alors des agrégats.

Le processus de formation d'un cristal met en jeu une certaine enthalpie libre, notée  $\Delta G$ . Créer un germe implique de créer un volume et une surface, qui mettent en jeu deux énergies antagonistes. En effet, l'augmentation de la taille de l'agrégat apporte l'énergie de volume mais le germe présente alors une surface plus importante et donc une instabilité énergétique due à la tension interfaciale existant entre deux phases différentes. Il existe donc un rayon critique des *nuclei* où ces énergies se compensent (représenté en Figure 4).

Le germe critique est en équilibre instable. Si on lui ajoute une molécule, il croît spontanément et si une molécule est retirée, il se dissout spontanément puisque dans les deux cas, il y a diminution de l'énergie libre du système.

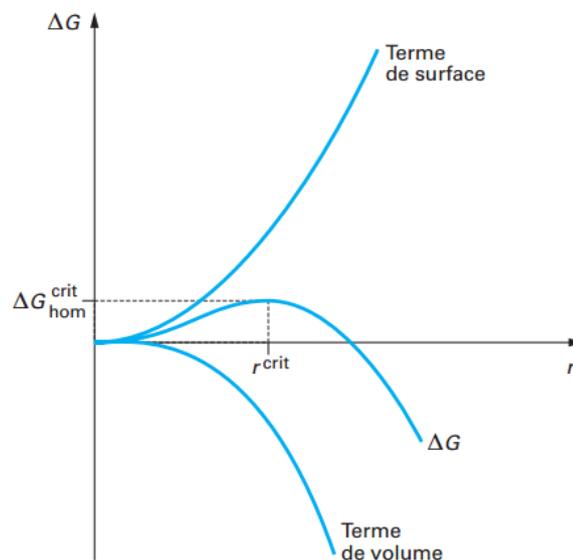


FIGURE 7. ENTHALPIE LIBRE DU GERME EN FONCTION DU RAYON [13]

Selon l'origine de la formation du germe, on distingue plusieurs types de nucléation :

- La **nucléation primaire** lorsque les nuclei ou germes se forment spontanément dans une solution exempte de cristaux. Il convient de distinguer la nucléation primaire homogène lorsque les nuclei se forment au sein même de la solution, de la nucléation hétérogène lorsque les cristaux se forment au contact d'une surface (agitateur, paroi d'un réacteur, impuretés dans la solution, etc.)
- La **nucléation secondaire** fait intervenir des cristaux déjà présents dans la solution, introduits par ensemencement ou suite à la nucléation primaire.

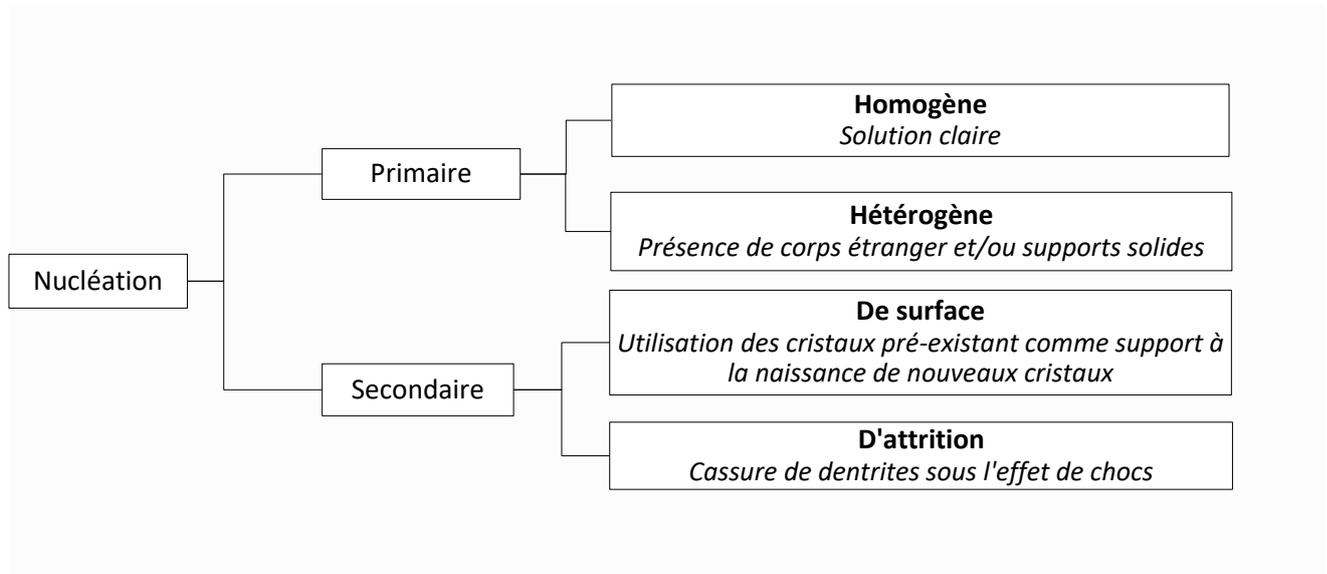


FIGURE 8. RECAPITULATIF DES DIFFERENTS MECANISMES DE NUCLÉATION

Ces différents mécanismes s'effectuent en parallèle, mais certains prédominent selon le degré de sursaturation de la solution. La vitesse réelle de nucléation est donc la somme des vitesses de ces différents mécanismes. La relation est alors de la forme :

$$r_N = r_{\text{somme}} = r_{\text{hom}} + r_{\text{het}} + r_{\text{surf}} + r_{\text{att}}$$

Cette relation peut également être représentée graphiquement comme schématisé en figure 9.

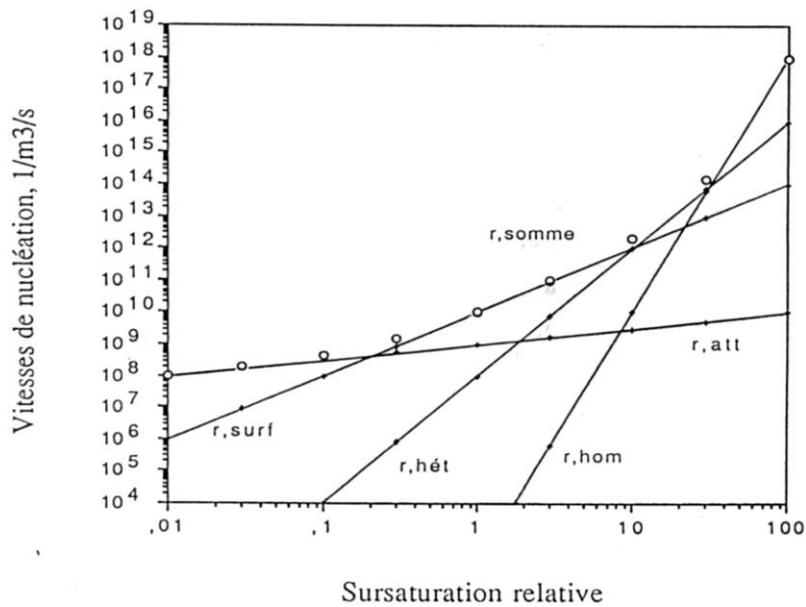


FIGURE 9. VITESSE GLOBALE DE NUCLEATION EN FONCTION DE LA SURSATURATION RELATIVE [14]

La Figure 10 représente le mécanisme prédominant en fonction de la concentration et de la température, donc de la sursaturation de la solution. Pour une concentration en soluté donnée, la baisse de température diminue la solubilité entraînant une hausse de la sursaturation. Il apparaît que des mécanismes de nucléation primaire homogène ne se produisent qu'à très forte sursaturation, suivi de la nucléation primaire hétérogène et enfin, la nucléation secondaire de surface. Par ailleurs, le mécanisme de nucléation secondaire d'attrition est purement mécanique et ne nécessite que de très faibles sursaturations.

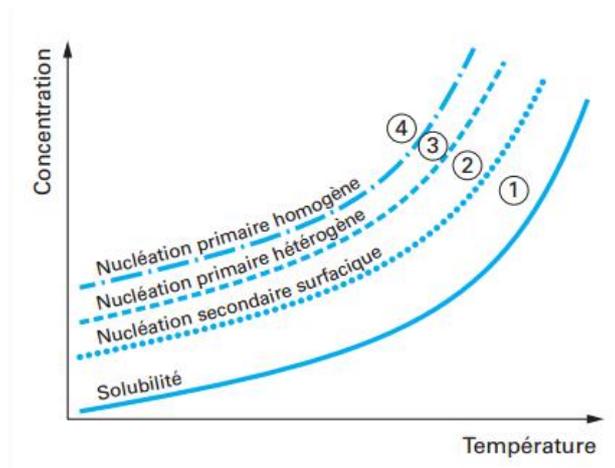


FIGURE 10. LIMITE DE ZONE METASTABLE (ZONE 1) ET MECANISMES PREDOMINANT DE NUCLEATION [13]

### 1.3.2 Croissance cristalline

La croissance cristalline est un des principaux processus influençant sensiblement la qualité du produit cristallin, c'est-à-dire la distribution de taille des cristaux, leur morphologie et leur pureté.

La nucléation correspond au commencement de la formation de la phase solide. Après leur "naissance", les noyaux continuent à croître donnant des cristaux bien développés. Ainsi, lorsque les germes ont dépassé la taille critique, le cristal croît tant que le milieu est sursaturé afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique représenté par la courbe d'équilibre liquide-solide.

La croissance cristalline est dominée par deux processus consécutifs. Chaque processus est caractérisé par sa vitesse propre, tandis que la vitesse globale de croissance cristalline est limitée par la vitesse la plus faible.

- **Transfert du soluté** vers la surface du cristal (étape de diffusion)
- **Intégration du soluté** dans le réseau cristallin (étape d'intégration)

Ces étapes se font à des vitesses différentes et sont dépendantes des caractéristiques de chacune des faces du cristal. Cependant, en cristallisation industrielle on ne mesure pas la croissance linéaire face par face et on introduit une vitesse de croissance globale  $G(\text{m.s}^{-1})$  définie comme l'accroissement de la taille caractéristique  $L$  du cristal au cours du temps. On a ainsi :

$$G = \frac{dL}{dt}$$

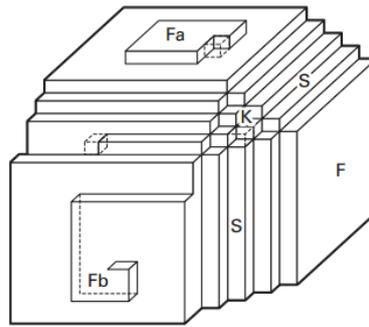
La vitesse linéaire de croissance cristalline est souvent utilisée pour deux raisons principales :

- les distributions de taille sont exprimées en fonction de la taille caractéristique des cristaux
- les appareils de mesure granulométrique donnent directement la taille caractéristique des cristaux, il est donc simple de suivre la variation de ce paramètre en fonction du temps.

#### 1.3.2.1 Influence de la morphologie des faces sur la croissance cristalline

Les faces d'un cristal présentent trois géométries différentes présentées sur la figure 11:

- F (Flat) : Surface plane
- S (Step) : Surface en marche d'escalier
- K (Kinked) : Surface en coin



Les faces F du cristal croissent :  
 - soit par germination bidimensionnelle (Fa) ;  
 - soit par spirale de croissance (Fb).

**FIGURE 11. REPRESENTATION DES DIVERSES FACES D'UN CRISTAL [13]**

Les faces présentes sur la surface d'un cristal sont celles dont les vitesses de croissance sont les plus faibles. Les faces F sont donc plus représentées sur les cristaux car elles croissent plus lentement, dues à une attraction plus faible entre les particules de soluté et le cristal sur une surface « parfaitement lisse ».

### **1.3.2.2 Mécanismes d'intégration du soluté sur le cristal**

On distingue deux types de croissance cristalline :

- Croissance bidimensionnelle
- Croissance par dislocation à vis

#### **Croissance bidimensionnelle :**

La croissance bidimensionnelle est prédominante lors de sursaturations élevées. Elle fait intervenir l'intégration d'un germe sur une surface plane (face F) du cristal. Le germe ne trouvant aucun site d'accroche préférentiel, un certain nombre de molécules se rencontrent et coalescent en un complexe appelé germe bidimensionnel. Chaque nouvelle couche est formée par la jonction de plusieurs îlots qui s'étalent à partir de la surface du cristal se sont formés les germes critiques. Les nouvelles couches sont donc créées à partir des couches incomplètes formées auparavant [15].

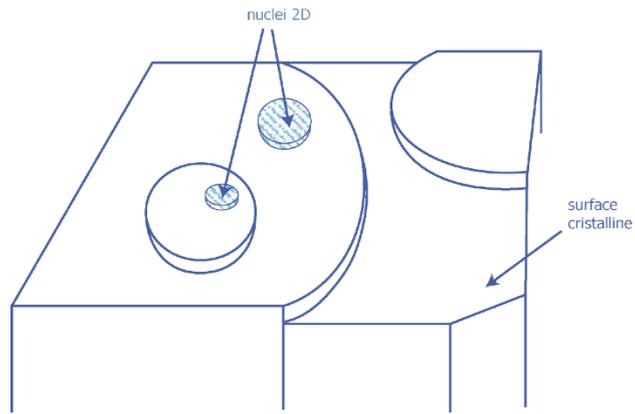


FIGURE 12. CROISSANCE BIDIMENSIONNELLE: MECANISME « BIRTH AND SPREAD » [16]

### Mécanisme de croissance en spirale - Théorie BCF :

Les cristaux sans défaut sont rares. Ainsi, la croissance par dislocation vis - ou spirale de croissance - est de loin la plus fréquente. C'est le mécanisme ayant lieu lors de faibles sursaturations. En 1951, Burton, Cabrera et Franck (BCF) ont proposé une théorie prenant en compte ce mécanisme de croissance. La croissance d'un cristal serait due à l'existence sur sa surface de dislocations à vis. Une telle conformation permettrait d'agir comme une source d'accroche à la surface du cristal et élimine le besoin de nucléation bidimensionnelle.

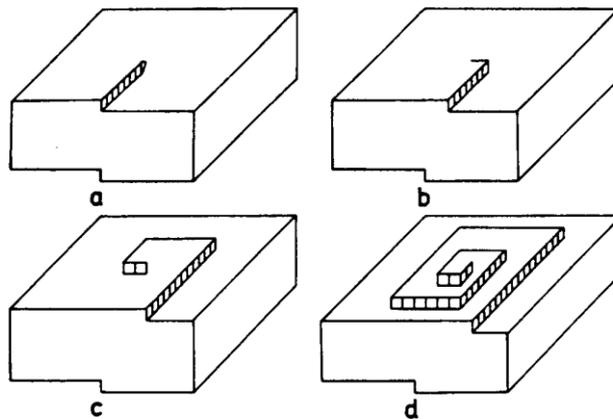


FIGURE 13. THEORIE BCF – MECANISME DE CROISSANCE EN SPIRALE [16]

### 1.3.2.3 Croissance en présence d'impuretés ou d'additifs

Quand des impuretés sont présentes dans la solution (solvant, impuretés des matières premières...), la vitesse de croissance est sensiblement modifiée. Chaque face du cristal (F,S ou K) est affectée différemment selon son affinité avec l'impureté et l'endroit d'adsorption de l'impureté induit une modification de la vitesse qui lui est spécifique.

En théorie, la présence d'impuretés diminue la vitesse de croissance du fait de leur adsorption sur le cristal, qui entraîne une diminution de l'enthalpie libre et augmente ainsi la stabilité du cristal. Le blocage de quelques faces K par la présence d'une impureté peut par exemple entraîner une diminution de la vitesse de croissance de plusieurs ordres de grandeur. En effet, ces impuretés entraînent une gêne stérique inhibant l'intégration du soluté sur les sites de croissance et ralentissant ainsi le processus de croissance cristalline.

Ce mécanisme de ralentissement de la croissance cristalline est dépendant de l'énergie d'adsorption de l'impureté :

- Si l'énergie nécessaire pour que la molécule de soluté soit adsorbée est faible, l'impureté quitte alors aisément la surface car l'adsorption de la molécule - mécanisme compétitif avec les molécules d'impuretés - est plus probable et le cristal croît normalement.
- Inversement, lorsque l'énergie d'adsorption est importante, les sites de surface sont constamment pollués. L'intégration du soluté sur le cristal est ainsi fortement ralentie à cause de la faible cinétique de désorption de l'impureté.

De manière générale, l'impact des impuretés augmente avec leur concentration car la probabilité d'imprégnation à la surface du cristal augmente. Cet impact diminue cependant lorsque la sursaturation de la solution augmente –l'énergie d'activation  $\Delta G_a$  du carbonate de calcium est inversement proportionnelle à la sursaturation et facilite l'inclusion sur le cristal au dépend de l'impureté.

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3V_m} kT \cdot \ln(\beta) + 4\pi r^2 \gamma_{g,l}$$

Avec  $r$  : rayon du germe (m)

$V_m$  : volume moléculaire ( $m^3$ )

$\gamma_{g,l}$  : énergie interfaciale entre le germe et le liquide (N/m)

Lorsque la sursaturation est faible, le cristal croît lentement et ses faces sont immédiatement bloquées par les impuretés potentiellement présentes. Il existe alors des zones de sursaturation faibles appelées zones mortes où la croissance cristalline est nulle. Sur la figure 14, cela se traduit par le fait qu'il faille dépasser des sursaturations critiques  $\beta^*$ , fonction croissante de la teneur en impuretés pour avoir une vitesse de croissance non nulle.

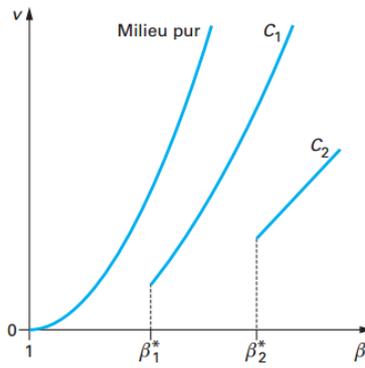


FIGURE 14. ZONES MORTES INDUITES PAR DES IMPURETES ADSORBEES SUR UNE FACE DE CRISTAL [13]

### 1.3.3 Agglomération

Dans la littérature, les termes agglomération et agrégation sont souvent utilisés sans distinction : il est cependant important de différencier les **agrégats qui forment de structures fragiles** dont les particules élémentaires sont facilement redispersables sous l'effet de contraintes hydrodynamiques, des **agglomérats redissociables uniquement sous l'effet de contraintes mécaniques**. L'agglomération est donc l'unification de particules qui sont ensuite liées entre elles par des ponts cristallins.

#### 1.3.3.1 Les différentes étapes de l'agglomération

Le mécanisme d'agglomération peut être divisé en trois étapes [17] [18] :

- Approche des particules
- Collision entre les particules
- Formation de ponts cristallins

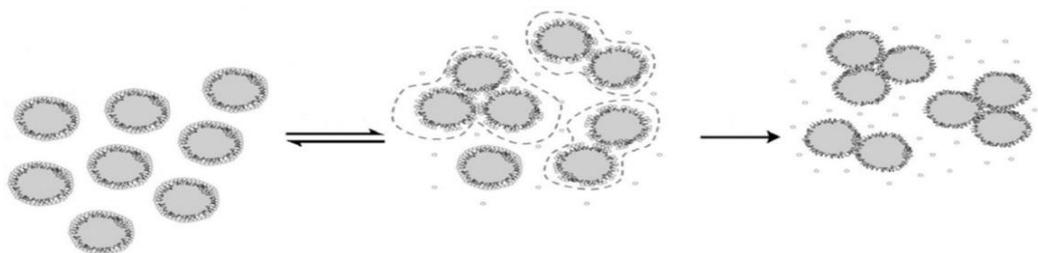


FIGURE 15. MODELE D'AGGLOMERATION ENTRE PARTICULES [19]

- **Approche des particules :**

Les particules se rapprochent et entrent en collision selon différents modes qui dépend de leurs tailles :

- Mouvement brownien pour les particules de taille nanométrique
- Cisaillement pour les plus grandes particules

- **Collision entre particules :**

Les particules plus petites que la micro échelle de Kolmogoroff entrent en collision dans les micro-tourbillons créés par la turbulence et restent jointes par des forces de Van der Waals qui dépendent de la sursaturation de la solution au moment de la collision. Une fois les particules en contact, elles doivent rester associées une certaine durée afin que la collision soit efficace.

Lorsque les particules sont plus grandes que la micro-échelle de turbulence, elles sont transportées dans des tourbillons de plus grande taille qui s'interpénètrent et projettent les particules les unes contre les autres. Ainsi, l'hydrodynamique joue un rôle important. D'une façon générale, les collisions sont d'autant plus nombreuses que la vitesse d'agitation est importante et que les particules sont grandes.

- **Formation de ponts cristallins :**

Une fois l'agrégat formé, et uniquement si la sursaturation et le temps de contact sont suffisants, l'agglomération peut avoir lieu. Il se forme des ponts cristallins irréversibles, dus à la croissance cristalline au niveau des joints du grain.

Dans le cas d'une précipitation, il est difficile en pratique de discerner la croissance cristalline de l'agglomération lors du phénomène d'augmentation de la taille des cristaux. La théorie des colloïdes permet cependant une approche dans la compréhension des forces intervenant lors du phénomène d'agglomération.

### 1.3.3.2 Agrégation – Théorie des colloïdes

- **Qu'est-ce qu'une dispersion colloïdale ?**

Une dispersion colloïdale consiste en une phase finement dispersée dans une phase continue. En pratique, un système présente un caractère colloïdal lorsque les dimensions de la phase dispersée se situent entre 1 et 1000 nanomètres.

- **Forces d'attraction : théorie des forces de Van der Waals**

Les forces de Van der Waals, notées  $E_{vdw}$  sont la résultante des interactions s'exerçant entre les dipôles électriques instantanés des molécules. On distingue :

- Les forces de Keesom (a) qui s'établissent entre deux dipôles permanents (molécules polaires)
- Les forces de Debye (b) entre une molécule polaire et une non polaire mais susceptible de le devenir sous l'influence du champ électrique de sa voisine. Cette polarisation résulte de la déformation du nuage électronique due à la présence d'un champ électrique généré par la molécule polaire voisine.
- Les forces de London (c) entre molécules apolaires non chargées. Ces forces sont la résultante d'une fluctuation de la densité électronique qui entraîne la naissance d'un moment dipolaire. Ce dipôle temporaire interagit alors avec un dipôle induit voisin et crée une force d'attraction.

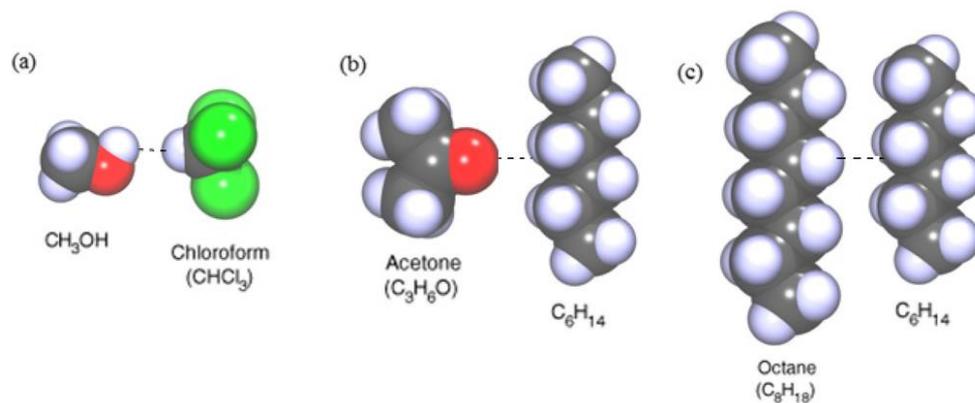


FIGURE 16. ILLUSTRATION DES COMPOSANTES DE LA FORCE DE VAN DER WAALS [20]

- **Force de répulsion**

La répulsion stérique : force de Born ou de Pauli

Lorsque les molécules se rapprochent à une distance voisine ou inférieure à celles des diamètres moléculaires, une certaine quantité d'énergie est requise pour faire chevaucher les nuages électroniques : c'est la force de répulsion de Pauli ou de Born. Elle empêche l'interpénétration et la fusion des molécules et domine les forces d'attraction.

Les forces électrostatiques

A l'interface entre deux phases, on peut observer une tendance à l'accumulation des charges. Les affinités des cations et anions étant généralement différentes, une phase tend à acquérir une charge positive et l'autre une charge négative.

Considérons une particule solide au sein d'une matrice liquide et chargée négativement en surface. La charge accumulée en surface attire les contre-ions positifs qui, en entourant la particule, créent la couche de Stern. En s'éloignant de la particule, la concentration locale de contre-ions, donc le potentiel électrostatique, diminue sous l'effet de la diffusion qui tend à homogénéiser les milieux : cette seconde couche est dite diffuse. La figure 14 présente l'organisation de ces différentes couches autour d'une particule.

L'ensemble des deux couches forme la double-couche électrique à l'origine des forces de répulsion entre les particules et dont l'épaisseur  $\kappa^{-1}$  (longueur de Debye) dépend de la force ionique du milieu : lorsque le milieu est concentré, l'épaisseur de la double couche est réduite par écrasement de la couche diffuse. Les forces de répulsion étant atténuées, l'agrégation des particules est favorisée. La résultante des forces électrostatiques de répulsion est notée  $E_{rep}$ .

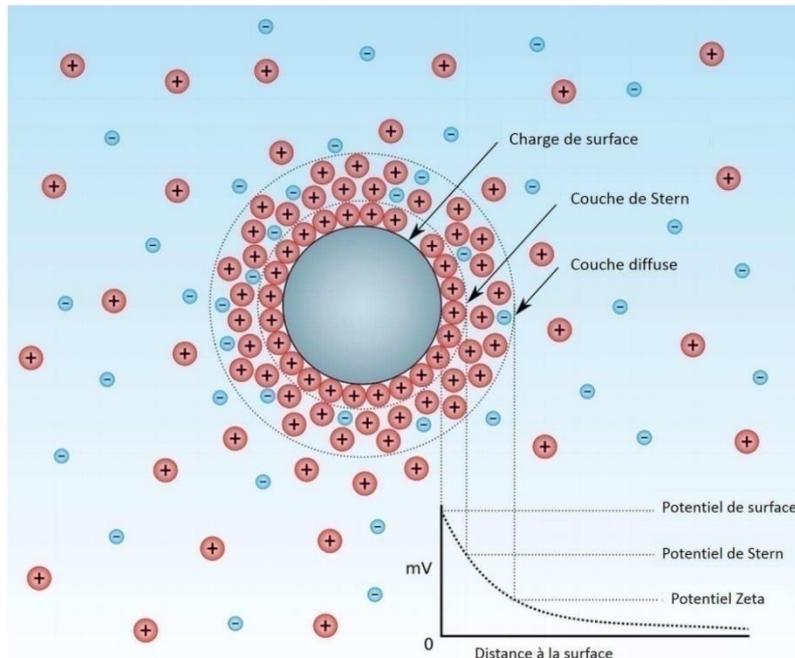


FIGURE 17. MODELE DE LA DOUBLE COUCHE ELECTROSTATIQUE [21]

- **Théorie DLVO**

Derjaguin, Landau Vervey et Overbeek (DLVO) ont développé une théorie sur la stabilité des colloïdes permettant la compréhension des interactions entre particules et le phénomène possible d'agrégation. Elle considère le potentiel d'interaction total entre deux particules, qui est la somme du potentiel attractif (forces de Van der Waals) et répulsif (double couche électrique).

L'énergie d'interaction totale  $E_{tot}$  est déterminée comme la somme des énergies  $E_{vdw}$  et  $E_{rep}$ .

$$E_{tot} = E_{vdw} + E_{rep}$$

Il convient de distinguer plusieurs configurations selon la force ionique de la solution :

- Lorsque la force ionique de la solution est faible (courbe bleue sur la figure 18), il existe une double-couche électrique épaisse et ce sont les forces de répulsion qui sont prédominantes. En effet, une barrière énergétique élevée limite le contact entre les molécules et par conséquent l'agrégation.

- Lorsque la force ionique est élevée (courbe rouge sur la figure 18), les interactions sont dominées par la force attractive de Van der Waals. L'écrasement de la double-couche électrique atténue les forces de répulsion et la barrière énergétique disparaît. Le système se dirigeant naturellement vers les potentiels énergétiques les plus bas, l'agrégation est ainsi favorisée.

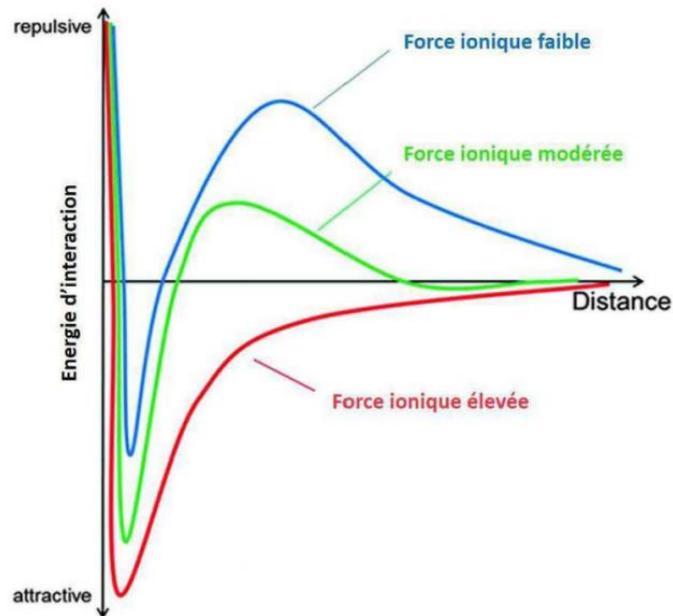


FIGURE 18. ILLUSTRATION DE LA THEORIE DLVO [22]

## 1.4 Granulométrie et bilan de population

La morphologie cristalline est un paramètre clé de la qualité du produit obtenu. En effet, elle impacte les propriétés rhéologiques des suspensions, la densité apparente et l'écoulement des lits granulaires ainsi que la conduite des procédés ultérieurs (filtration, centrifugation, séchage, granulation, compactage).

### 1.4.1 Taille caractéristique d'un cristal

Les cristaux possèdent des morphologies variées (blocs, dendrites...) et devraient donc être caractérisés par plusieurs dimensions géométriques : longueur  $L_{max}$ , largeur  $L_{min}$  ou encore l'équivalent en diamètre de sphère  $L_{eqsphere}$ . En pratique, les appareils utilisés ne mesurent qu'une seule dimension appelée « taille caractéristique ». Cette dimension dépend de la méthode utilisée.

Méthode	Dimension mesurée = taille caractéristique
Tamis	$L_{min}$
Diffraction laser	$L_{max}$
Compteur Coulter	$L_{eqsphere}$

### 1.4.2 La granulométrie laser

La méthode de caractérisation de la distribution de tailles des cristaux utilisée dans cette étude repose sur l'utilisation de la diffraction laser. *Cette méthode est contrainte aux normes ISO13320 et est présente dans la pharmacopée américaine au point n°429 : USP<429>.*

La diffraction laser est une méthode optique de détermination de la distribution de taille des cristaux d'un échantillon. Elle repose sur la diffusion d'un faisceau laser sur les particules et mesure le rayon incident ainsi que le rayon réfléchi (figure 19 et figure 20). Les particules passent à travers un faisceau laser fixe. Chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille, les petites particules diffractant aux grands angles et les grosses particules déviant peu le faisceau laser. La lumière diffractée est recueillie par un détecteur qui génère des images de diffraction. Ces images sont ensuite traitées informatiquement pour établir une courbe de distribution de taille des particules de l'échantillon.

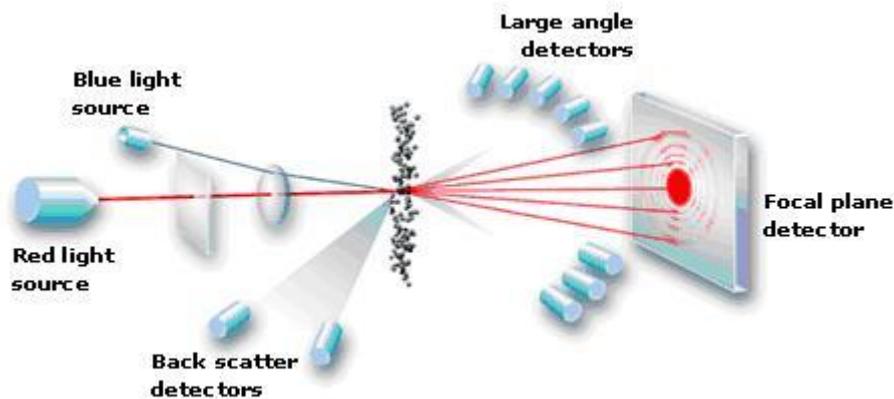


FIGURE 19. SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UN GRANULOMETRIE LASER [23]

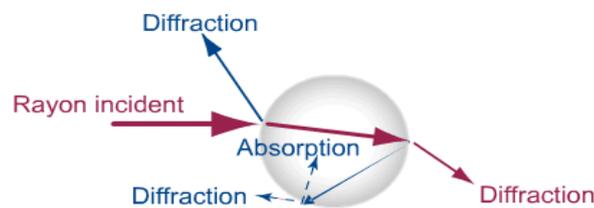


FIGURE 20. INTERACTION ENTRE UN FAISCEAU LUMINEUX ET UNE PARTICULE [24]

### **Théorie de Fraunhofer et de Mie :**

La traduction du signal s'effectue par diverses méthodes de calcul connues sous le nom de méthode de Mie ou de Fraunhofer. L'approximation de Fraunhofer et la théorie de Mie permettent le calcul d'une distribution de taille de particules comprises entre quelques dizaines de nanomètres et plusieurs milliers de micromètres.

La théorie de Fraunhofer est appliquée si la taille des particules est supérieure à la longueur d'onde de la lumière incidente. Si elles sont du même d'ordre de grandeur, on appliquera la théorie de Mie. Pour le traitement des données, les objets sont supposés sphériques, leurs densités et indices de réfraction doivent être connus, et différents de ceux du milieu environnant [25].

*En suivant l'arbre de décision de la norme ISO 13320-1 :2009, on utilise dans ces travaux la méthode de Fraunhofer.*

### 1.4.3 Distribution de taille des cristaux

Le produit issu de la cristallisation est constitué d'un ensemble de particules de tailles différentes et les propriétés du produit dépendent fortement de la distribution de taille des cristaux obtenus. Dans cette partie seront décrites les différentes méthodes de caractérisation de la distribution de taille des cristaux.

#### 1.4.3.1 Distribution en masse $g(L)$

Elle renseigne sur la masse  $m$  des particules de chaque classe comprise entre  $L$  et  $L+dL$ .

$$g(L) = \frac{dm}{m_t} \cdot \frac{1}{dL}$$

Avec  $m_t$  : masse totale de l'échantillon de produit cristallin

On peut à partir de ces distributions de taille définir des grandeurs plus pratiques telles que la  $D_{50}$ ,  $D_{10}$  et  $D_{90}$  qui sont définies par :

$$\int_0^{D_{10}} g(L)dL = 0.10$$

$$\int_0^{D_{50}} g(L)dL = 0.50$$

$$\int_0^{D_{90}} g(L)dL = 0.90$$

#### 1.4.3.2 Distribution en nombre $n(L)$

La distribution de taille en nombre  $n(L)$  exprime la concentration en nombre de cristaux par unité de volume de la suspension, de la fraction cristalline dont la taille est comprise entre  $L$  et  $L+dL$ . Cette distribution est surtout utile pour l'expression des bilans de population dans les cristallisoirs.

*La détermination de la distribution de taille lors de cette étude étant réalisée par diffraction laser, on ne s'étend pas sur les calculs nécessaires à l'obtention de la distribution en nombre d'un échantillon.*

### 1.4.3.3 Valeurs d'intérêt des résultats d'un granulomètre laser

**Moyennes :**

$$D[4,3] = \frac{\sum_1^n D_i^4 v_i}{\sum_1^n D_i^3 v_i}$$

La valeur moyenne la plus utilisée en diffraction laser est la moyenne sur le volume ou D[4,3]. Elle est donc sensible aux grosses particules, et est intéressante lorsque le produit cristallisé est sensible à la présence de larges particules.

$$D[3,2] = \frac{\sum_1^n D_i^3 v_i}{\sum_1^n D_i^2 v_i}$$

La D[3,2] est surtout utilisé dans le cas où les produits sont utilisés sous forme d'aérosol. Il est défini comme le diamètre équivalent d'une sphère de même ratio volume/surface que la particule représentée.

**Largeur de la distribution :**

Les valeurs seules de moyennes de taille de l'échantillon ne permettent pas de représenter un échantillon de poudre de façon satisfaisante. On introduit donc une mesure supplémentaire afin de caractériser la largeur de la distribution.

Le *Span* est la valeur la plus admise en diffraction laser pour mesurer la largeur de la distribution de taille d'un échantillon de particules. Il est déterminé de la façon suivante :

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

Ainsi, une valeur de span proche de zéro indique une population très étroite proche de type monodisperse, alors que des valeurs élevées du *span* indiquent une large distribution de la taille des cristaux.

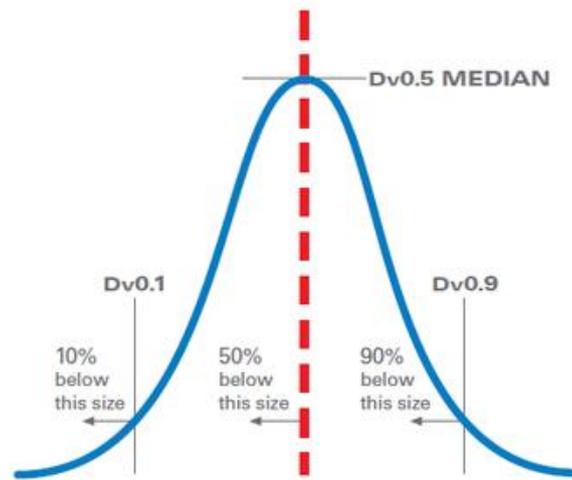


FIGURE 21. REPRESENTATION GRAPHIQUE DES VALEURS DU D10, D50 ET D90 [26]

La distribution de taille des cristaux étant représentée par une distribution de type log-normale, on présente dans la figure ci-dessous les valeurs d'intérêt graphiquement sur cette distribution :

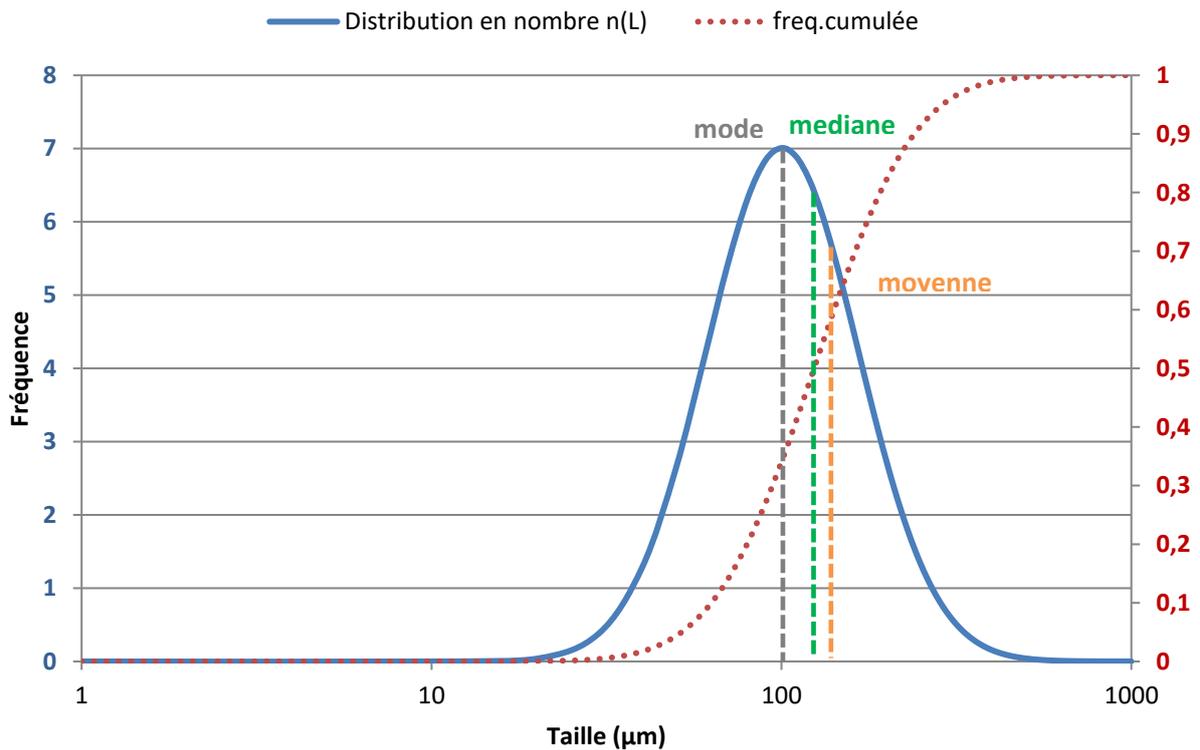


FIGURE 22. DISTRIBUTION LOG-NORMALE ET VALEURS D'INTERET

## Chapitre 2. Physico-chimie de l'entartrage

### 2.1 Caractère entartrant et dureté d'une eau

Les eaux naturelles contiennent différents éléments chimiques dissous, du fait de leur cheminement dans le sol et au contact de l'atmosphère. Certains de ces éléments sont susceptibles de réagir entre eux au sein d'un système appelé système calco-carbonique : c'est ce qui est représenté par la dureté d'une eau.

La dureté de l'eau est un indicateur du niveau de calcaire dans l'eau : elle correspond à sa teneur en ions calcium et en magnésium. La présence de sels de calcium et dans une moindre mesure de magnésium dans l'eau est le premier facteur qui contribue au caractère entartrant de l'eau. Ainsi, plus la dureté de l'eau est élevée, plus il y a une prédisposition à la formation de dépôts calcaires.

La dureté s'exprime en titre hydrométrique (TH) ou degrés français (°F) selon la relation :

$$1^{\circ}F = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ de CaCO}_3 \text{ soit } 10 \text{ mg.L}^{-1} \text{ de CaCO}_3$$

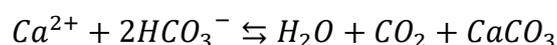
Conductivité à 25°C ( $\mu\text{S/cm}$ )	TH estimatif	Classification de dureté de l'eau
Inférieure à 300	Inférieur à 17	Eau douce
Entre 300 et 550	Entre 17 et 30	Eau dure
Entre 550 et 950	Entre 30 et 55	Eau très dure
Supérieure à 950	Supérieur à 55	Eau extrêmement dure

TABLEAU 1. MESURE DE LA DURETE D'UNE EAU

### 2.2 Chimie du carbonate de calcium en solution

La dureté de l'eau est principalement due à la présence d'ions calcium, magnésium et bicarbonate dans l'eau. Le calcaire ou carbonate de calcium, de formule  $\text{CaCO}_3$  se trouve à l'état naturel sous forme de calcite, marne, craie et marbre et est très difficilement soluble.

Cependant, par réaction chimique avec de l'eau et du dioxyde de carbone, il devient facilement soluble et se transforme en di-hydrogencarbonate de calcium  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Lorsque cette eau est chauffée, l'équilibre chimique s'inverse et conduit de nouveau à la précipitation (calcification) sous forme de  $\text{CaCO}_3$ .



## 2.3 Formes polymorphes du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium possède 3 polymorphes vrais qui sont l'aragonite, la calcite et la vaterite ainsi que 3 formes hydratées que sont la calcite monohydratée, l'ikaite et le carbonate de calcium amorphe (ACC). Ces 3 dernières sont rares mais jouent un rôle important dans la précipitation primaire du tartre.

Les formes hydratées jouent un rôle important dans le processus de nucléation du carbonate de calcium. En effet, la nucléation spontanée ne peut se produire que si l'une des formes hydratées précurseur est générée, c'est à dire qu'une sursaturation du système calco-carbonique par rapport aux formes anhydres est insuffisante pour induire une germination spontanée du  $\text{CaCO}_3$ .

En effet, ces formes instables cristallisent en premier lieu, conformément à la loi d'Ostwald (1897) présenté en figure 23: la structure la plus instable cristallise en premier lieu due à une différence d'enthalpie libre avec la forme initiale plus faible et conduit ensuite à une forme stable, comme la calcite.

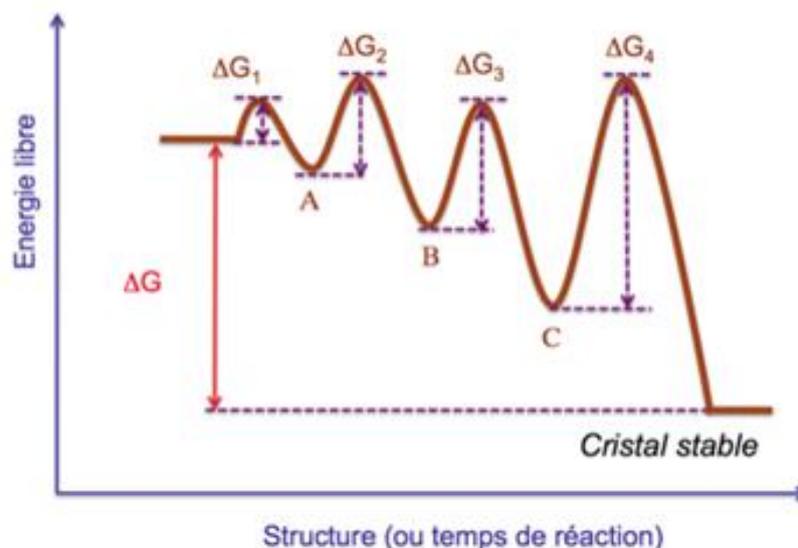


FIGURE 23. ILLUSTRATION DE LA LOI D'OSTWALD

### 2.3.1.1 La calcite

Ce polymorphe du carbonate de calcium est principalement présent sous la forme de système cristallin trigonal. De toutes les variétés du carbonate de calcium, c'est la forme la plus stable thermodynamiquement.

### 2.3.1.2 L'aragonite

L'aragonite est une forme moins stable que la calcite et apparaît pour des coefficients de sursaturation élevés [27]. Les faciès les plus fréquemment rencontrés sont constitués par des aiguilles plus ou moins allongées rassemblées en amas et possède de par leur structure un pouvoir d'accroche moins important que la calcite. *Dans le règne animal, chez les mollusques, la calcite est le constituant majeur de la nacre (95% en volume avec 5% de biopolymères organiques) alors que la partie extérieure, plus friable des coquilles est composé essentiellement d'aragonite.*

### 2.3.1.3 La vaterite

La vaterite est la forme la moins rencontrée naturellement car c'est la moins stable des trois formes anhydres du carbonate de calcium. La vaterite se transforme rapidement en calcite et aragonite en solution aqueuse. Des expériences ont montré que la vaterite peut se transformer en aragonite en 60 minutes à 60°C et peut former de la calcite en 24h à température ambiante [28]. Les faciès couramment rencontrés sont dits en "fleurs" ou encore en "rose des sables".

La figure 24 présente des clichés des différents polymorphismes du carbonate de calcium.

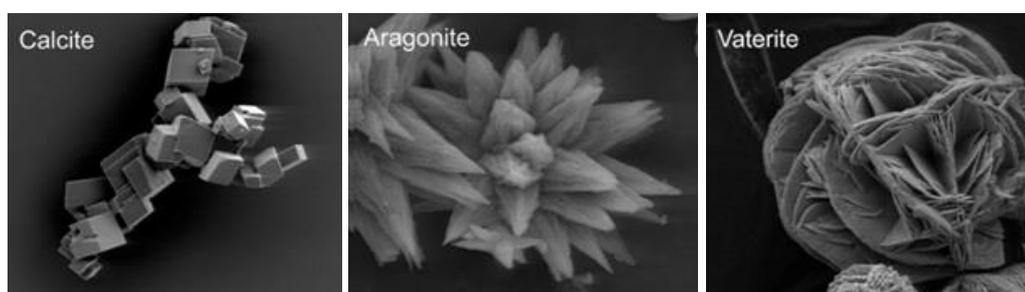


FIGURE 24. IMAGERIE MEB DES DIFFERENTS POLYMORPHES DU CARBONATE DE CALCIUM

## 2.4 Facteurs influençant la cristallisation

Il existe une multitude de facteurs pouvant influencer la cristallisation du carbonate de calcium. En effet, les diverses espèces du système calco-carbonique ne sont pas toutes solubles (présenté plus haut) et certains paramètres physique ou chimique influencent cet équilibre.

La précipitation du carbonate de calcium est favorisée :

- Par l'augmentation de la **concentration en calcium** liée à un phénomène d'évaporation : (distillateurs, tours de refroidissement, chaudières ...) ou de séparation membranaire (osmose inverse, nanofiltration, électrodialyse ...)
- Par l'**augmentation de la température** qui joue à la fois sur la diminution du produit de solubilité, et sur la transformation des bicarbonates en carbonates : c'est le cas chaque fois que l'eau est chauffée (dans les échangeurs de chaleur par exemple).
- Par l'**élévation du pH** qui entraîne une augmentation de la concentration en carbonates : c'est le cas d'injections de produits basiques dans une eau calcique.
- Par **dégazage du gaz carbonique** lié à une élévation de température ou à une modification de la pression partielle de ce gaz par pulvérisation-aération : cas des tours de refroidissement par exemple.

### 2.4.1 Température de l'eau

L'entartrage est un problème majeur dans les procédés industriels puisque les dépôts sur les surfaces de transfert dans le cas des échangeurs de chaleur par exemple, crée une résistance au transfert, augmente les pertes de charge et accélère la corrosion des matériaux.

L'augmentation de la température a plusieurs effets sur l'entartrage :

- elle diminue la solubilité de l'oxygène dissous
- elle augmente la cinétique des réactions chimiques
- elle augmente les coefficients de diffusion
- elle affecte le polymorphe généré en solution [29]

La figure 24 présentée ci-dessous montre l'effet de la température seule sur la solubilité des divers polymorphes du carbonate de calcium et cette solubilité se présente comme une fonction décroissante de la température.

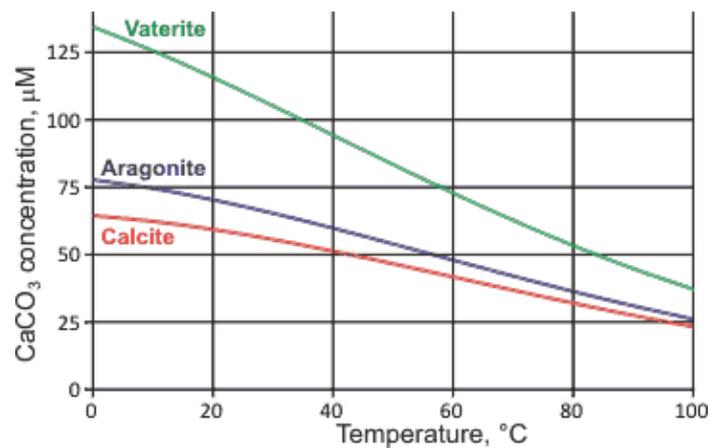


FIGURE 25. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA SOLUBILITE DU CARBONATE DE CALCIUM

Pääkkönen et al. [30] ont montré l'influence de la température sur une plaque chauffée. Les résultats indiquent une évolution exponentielle de la vitesse de cristallisation avec l'élévation de la température (figure 26).

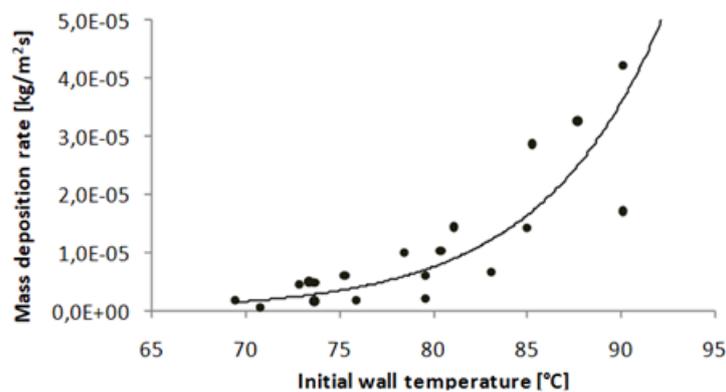
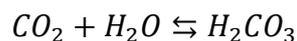


FIGURE 26. MASSE DE CARBONATE DE CALCIUM DEPOSEE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE CONTACT [30]

#### 2.4.2 Elévation du pH

Les effets du pH sur le caractère entartrant d'une solution contenant du  $\text{CaCO}_3$  ont été étudiés par Augustin et Bonnet [31]. Ils ont mis en évidence l'influence significative de ce paramètre sur la précipitation du carbonate de calcium.

Le  $\text{CO}_2$  se dissout dans l'eau selon la réaction suivante :



L'élévation du pH induit le déplacement de l'équilibre carbonique vers la formation de  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$ , qui possèdent un pKa respectivement de 6.37 et 10.32 selon le schéma suivant :

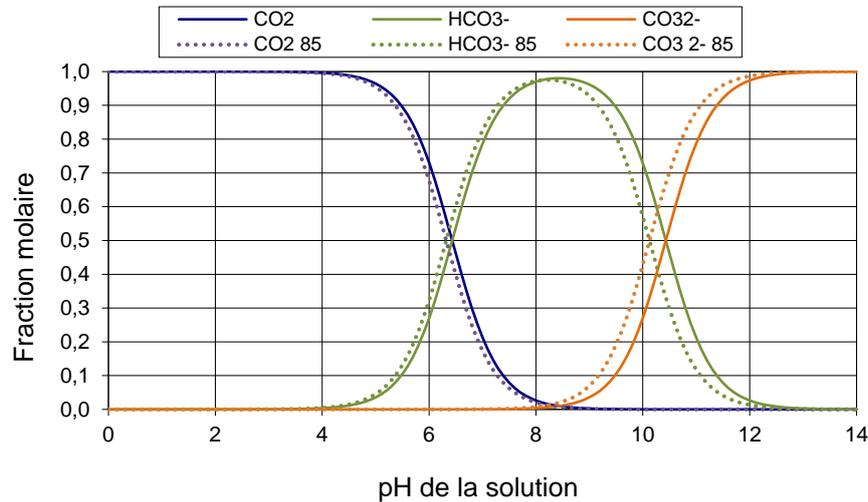
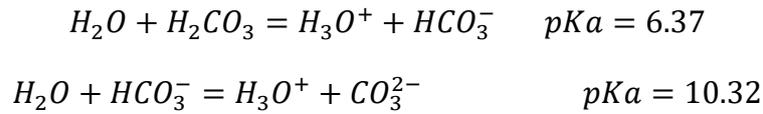


FIGURE 27. REPARTITION DES ESPECES CARBONEES SELON LE PH DE LA SOLUTION ( — A 25°C ET - - - A 85°C)

Cette augmentation de la concentration en  $CO_3^{2-}$  induit une augmentation de la sursaturation, et favorise la cristallisation du carbonate de calcium.

### 2.4.3 Présence d'éléments favorisant la précipitation

Abaouali et al. [32] ont montré dans leurs travaux que la présence d'ions cuivre ou d'ions zinc ralentit les dépôts de  $CaCO_3$  qui restent dans l'eau en suspension. En revanche l'ion  $Fe^{2+}$  est un élément favorisant la formation de tartre. Les quantités nécessaires sont très faibles, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de microgrammes par litre.

## Chapitre 3. Champ magnétique : théorie physique et applications

La force électromagnétique est une des quatre forces fondamentales avec les interactions faibles, interactions fortes et la force gravitationnelle. Toutes les autres forces (par exemple les forces de friction) dérivent de ces quatre forces.

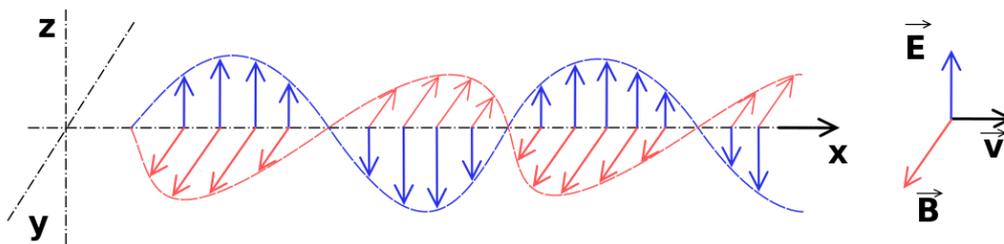


FIGURE 28. ILLUSTRATION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE [33]

### 3.1 Découverte du magnétisme

En 1600, le physicien anglais William Gilbert dans son traité *De Magnete* proposa que l'électricité et le magnétisme étaient deux forces distinctes bien que toutes deux possibles d'attirer ou de repousser des objets.

C'est à Hans Christian Ørsted, physicien et chimiste danois que l'on doit la découverte en 1820 de l'interaction entre électricité et magnétisme. Il démontra expérimentalement ce lien : un fil traversé par un courant électrique est capable de faire bouger l'aiguille d'une boussole. C'est à partir de cette expérience que le mathématicien et physicien français, André-Marie Ampère pose les fondements théoriques de l'électrodynamique.

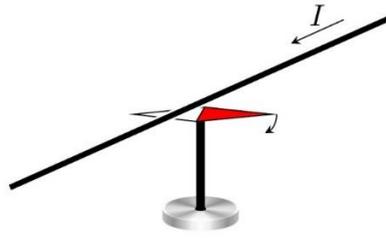


FIGURE 29. ILLUSTRATION DE L'EXPERIENCE D'ORSTED [34]

Dans toutes ces descriptions, la force était donnée comme fonction des propriétés des objets étudiés et de la distance entre ces objets (distance fil électrique et aiguille par exemple) mais jamais en termes de champ électrique ou magnétique. L'approche moderne des concepts de champ électrique et magnétique provient des théories de Michael Faraday avec son concept de ligne de champ, décrit mathématiquement par Lord Faraday et James Clerck Maxwell.

### 3.2 Aspects théoriques

Les équations de Maxwell (ou équations de Maxwell-Lorentz) représentent des lois fondamentales de la physique. Elles forment les postulats de base de l'électromagnétisme, avec l'expression de la force électromagnétique de Lorentz.

#### Particules fixes :

Les charges d'une particule peuvent être positives ou négatives, et sont mesurées en Coulomb (C). Une charge seule émet un champ dans toutes les directions. Ce champ est noté  $E$  (comme électrique). Si une charge est placée dans ce champ, alors il en résulte une force sur cette charge : les charges de même signe se repoussent et celles de signe inverse s'attirent.

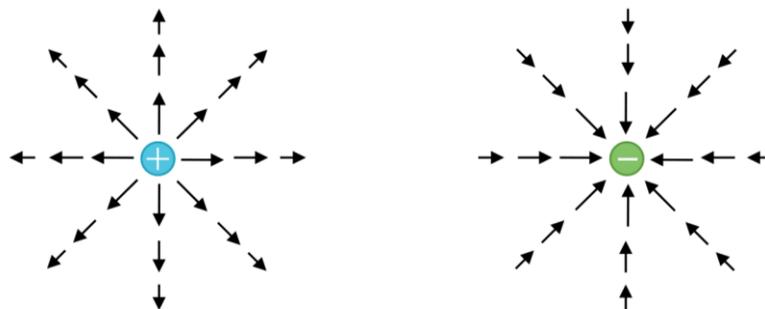


FIGURE 30. CHAMP ELECTRIQUE GENERE PAR UNE MOLECULE CHARGEE [35]

La force exercée est proportionnelle à la charge de la particule et inversement proportionnelle à la distance entre ces deux particules. Cette relation peut être représentée par la loi de Coulomb :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

Avec  $q_1, q_2$  : charge électrique de la particule (Coulomb)

$r$  : la distance entre les deux particules (m)

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide et  $\epsilon_0 = 8.85418782 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$

Et

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r^2}$$

Avec  $E$  : champ électrique

Et ainsi

$$F = qE$$

En utilisant cette relation, il est possible de déterminer le champ exercé par une particule ou la force qui s'exerce entre deux particules chargées, si tant est qu'elles soient immobiles.

La figure 31 représente les forces électriques entre deux particules de mêmes charges et de charges opposées.

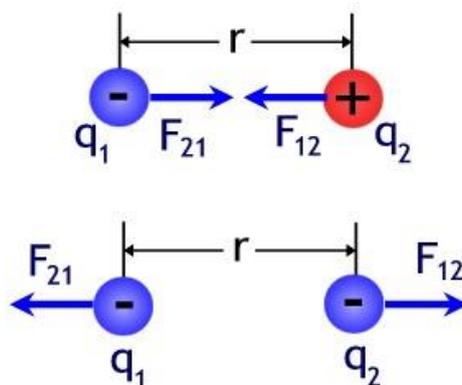


FIGURE 31. FORCE ELECTRIQUE S'EXERÇANT ENTRE DEUX PARTICULES [36]

### Particules en mouvement :

Dès que les particules sont en mouvement, elles produisent un autre champ : le champ magnétique noté  $\vec{B}$  représenté sur la figure 32. Le champ magnétique est créé par des charges en mouvement et agit sur des charges en mouvement. La force exercée sur une particule par le champ électromagnétique s'exprime selon la force de Lorentz :

$$F = q \cdot \vec{E} + q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$$

Avec  $q$  : charge électrique de la particule (Coulomb)

$\vec{E}$  : vecteur champ électrique

$\vec{B}$  : vecteur champ magnétique

$\vec{v}$  : vitesse de la particule (m/s)

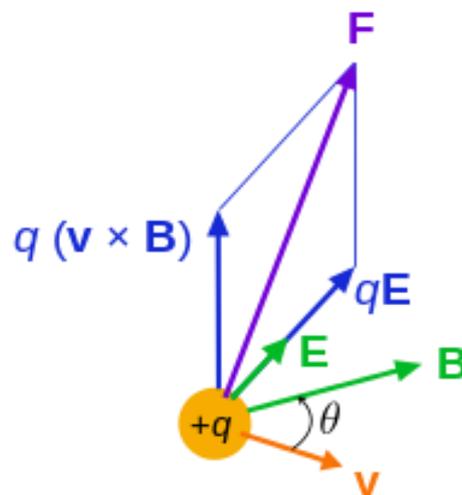


FIGURE 32. CHAMP MAGNETIQUE EXERCE PAR UNE PARTICULE EN MOUVEMENT [37]

### 3.3 Effet d'un champ électromagnétique sur les solutions aqueuses

#### 3.3.1 Modification de la structure des molécules d'eau

L'eau étant une molécule dipolaire, elle peut s'aligner avec les lignes de force sous l'action d'un champ magnétique. L'alignement des molécules, même partiel, induit une courbure ou une cassure des liaisons hydrogène entre les molécules. Selon Zhao et al. [38] le champ électromagnétique aurait action sur la longueur des liaisons O-H d'une molécule d'eau ( $\pm 6\%$  de changement), l'angle des liaisons H-O-H de la molécule d'eau ( $+1\%/ -0.2\%$ ).

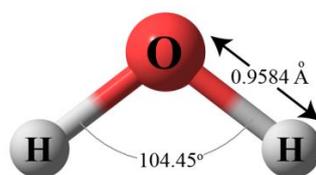


FIGURE 33. STRUCTURE D'UNE MOLECULE D'EAU NON MAGNETISEE

#### 3.3.2 Effets sur les liaisons hydrogène

L'eau possédant un réseau de molécules avec des liaisons hydrogène moins fortes constitue un environnement plus réactif [39], comme le montre la réactivité de l'eau supercritique. A contrario, une structure avec plus de liaisons hydrogène fortes ralentit les réactions du fait d'une augmentation de la viscosité, une diffusivité diminuée et la participation moins active des molécules d'eau.

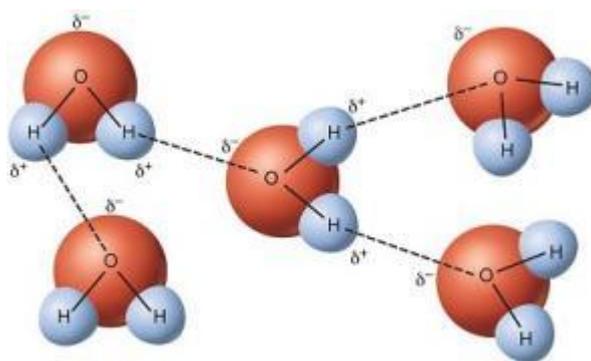


FIGURE 34. INTERACTIONS SPATIALES DES MOLECULES D'EAU [40]

Les facteurs réduisant le nombre de liaisons hydrogène ainsi que la force de ces liaisons telles que les champs électromagnétiques, augmentent donc la réactivité de l'eau. Les clusters possédant des liaisons hydrogènes dans chaque direction (liaisons anisotropes), un champ électromagnétique qui induit une réorientation des molécules nécessite la rupture de certaines liaisons hydrogène, entraînant une cinétique de réaction, ainsi qu'un pouvoir solvatant augmenté [41].

Les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau sont à l'origine de la plupart de ses propriétés physiques. L'établissement d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau modifie leur polarisation et rend deux atomes d'oxygène, plus électronégatifs et électropositifs et peuvent ainsi créer des liaisons plus fortes, plus courtes et plus rectilignes avec d'autres molécules d'eau [42] : C'est l'effet coopératif.

En revanche, l'agitation thermique dans l'eau liquide induit des liaisons plus faibles et plus déformables. Néanmoins, il pourrait alors se former des agglomérats relativement stables d'un plus ou moins grand nombre de molécules d'eau, nommés *clusters*.

Michel Faraday a montré en 1832, que lorsqu'un fluide ionisé passe à travers les lignes de forces d'un champ magnétique, il apparaît un courant électrique dans le fluide, dans la direction du mouvement.

### 3.4 Expériences menées sur la précipitation du carbonate de calcium

Les dispositifs antitartre à champ magnétique peuvent être utilisés pour prévenir la formation de dépôts sur les parois de divers systèmes industriels, en particulier les échangeurs de chaleur, mais ont aussi des applications domestiques [43]. Ce traitement physique possède l'avantage d'éviter l'utilisation de produits chimiques comme les acides ou les polyphosphates, qui peuvent être délétères pour l'environnement et dangereux à utiliser.

L'efficacité de tels systèmes est encore controversée et il n'est pas encore possible d'avoir d'explications claires sur le phénomène. Baker et Judd, (1996) ont montré que cette technique est efficace dans certains cas et pas dans d'autres [44].

Selon la littérature, l'efficacité des dispositifs magnétiques dépend de nombreux paramètres. Par exemple, Chibowski et al. [45] ou Barrett et Parsons [46] ont observé que l'application d'un champ magnétique appliqué en présence d'eau dure diminue la quantité de tartre déposé sur les parois. Le principe d'un tel phénomène n'est pas encore bien établi and de nombreuses hypothèses contradictoires ont été proposées, principalement attribuées à la force de Lorentz exercée soit sur des ions, soit sur des particules non chargées [47].

Le champ électromagnétique pourrait modifier la double couche ionique entourant les particules colloïdales et leur potentiel zêta [48] (*caractérise la répartition des charges électriques sur la surface considérée*). Cette force perpendiculaire à la direction du champ magnétique et du flux guiderait les ions de charge opposée dans des directions contraires. Ceci induirait un échange ionique entre la couche intérieure de Stern stable et la couche externe diffuse entraînant un état métastable. En modifiant cette répartition des charges, l'énergie d'interaction entre les atomes de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  se retrouve modifiée et pourrait ainsi limiter la formation de cristaux de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ .

Selon certains auteurs [46] [47] le champ magnétique tend à réduire la cinétique de nucléation et accélérer la croissance cristalline. Ferreux conclut que l'enthalpie libre du carbonate de calcium pourrait être modifiée par le champ magnétique [49].

La formation modifiée de tartre pourrait aussi être le résultat de la formation préférentielle d'aragonite par rapport à la calcite [50] [51] [52]. L'aragonite formée pouvant être le résultat de la transformation de nuclei de vaterite métastables [53]. L'aragonite possède une forme d'aiguille et un pouvoir d'attache faible aux parois, ces cristaux peuvent donc être éliminés par l'écoulement du liquide circulant [54]. Au contraire, la calcite qui est le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium à température ambiante forme des couches denses, plus difficiles à enlever mécaniquement.

D'après des travaux de Gabrielli et al., le pouvoir entartrant d'une eau traitée par un champ magnétique a été évalué par méthode électrochimique [53]. Il a montré que la force du champ magnétique, la composition ainsi que la vitesse d'écoulement de l'eau ont des effets significatifs sur son pouvoir entartrant.

Finalement, Baker et Judd (1996) ont regroupé les possibilités d'action selon quatre catégories [44]:

- Interactions intramoléculaires / intra ioniques
- Effet de la force de Lorentz
- Dissolution du contaminant
- Effet interfacial : distorsion de la double couche ionique.

## Chapitre 4. Etude de la précipitation contrôlée du carbonate de calcium soumis à un champ magnétique

### 4.1 Protocole expérimental

L'objet de cette étude est d'estimer l'efficacité d'un dispositif électromagnétique sur le phénomène d'entartrage. Afin de postuler d'un tel effet, les temps d'induction de la cristallisation, à savoir la naissance des premiers nuclei stables seront déterminés. La distribution des tailles de cristaux ainsi que la cinétique de cristallisation seront calculées, en différenciant le phénomène de nucléation du phénomène de croissance. Enfin, le polymorphisme du carbonate de calcium observé sera comparé afin de déterminer l'action potentielle du champ magnétique.

#### 4.1.1 Descriptif de l'installation

Les manipulations sont réalisées en circuit fermé. Le réacteur parfaitement agité est équipé d'un mobile en téflon type Scaba et contient la solution de carbonate de calcium. Une pompe installée sur la boucle de circulation permet au fluide de circuler au travers du générateur de champ magnétique (Planet Horizon Technologies 82020 - Aquatube 60F).

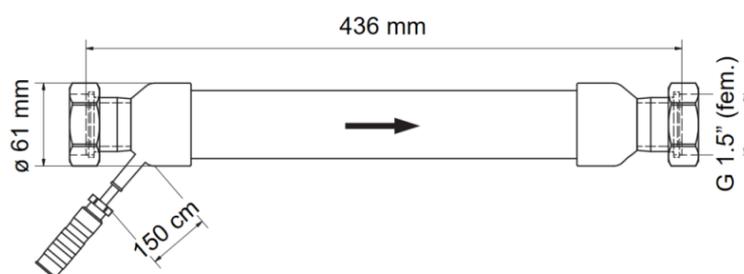


FIGURE 35. AQUATUBE 4D SERIE 60

Les valeurs du pH ainsi que la conductivité du mélange, représentative de la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont suivies de façon continue. En fin de précipitation, le contenu du réacteur est filtré pour récupérer le précipitât afin de déterminer au microscope électronique à balayage (MEB) la morphologie des cristaux obtenus et réaliser au granulomètre laser la distribution de population.

Le réacteur en verre est pourvu d'une double enveloppe permettant son thermostatage. Le CO<sub>2</sub> est envoyé dans le réacteur via une canne de bullage en inox traversant le couvercle qui se termine par un tube en téflon afin de réduire la rugosité et limiter l'apparition de tartre dans la sonde entraînant un bouchage prématuré perturbant l'alimentation en gaz.

Une photographie de l'installation utilisée est présentée en figure 36, et un schéma de cette installation est disponible en figure 37.



**FIGURE 36 . PHOTOGRAPHIE DE L'INSTALLATION**

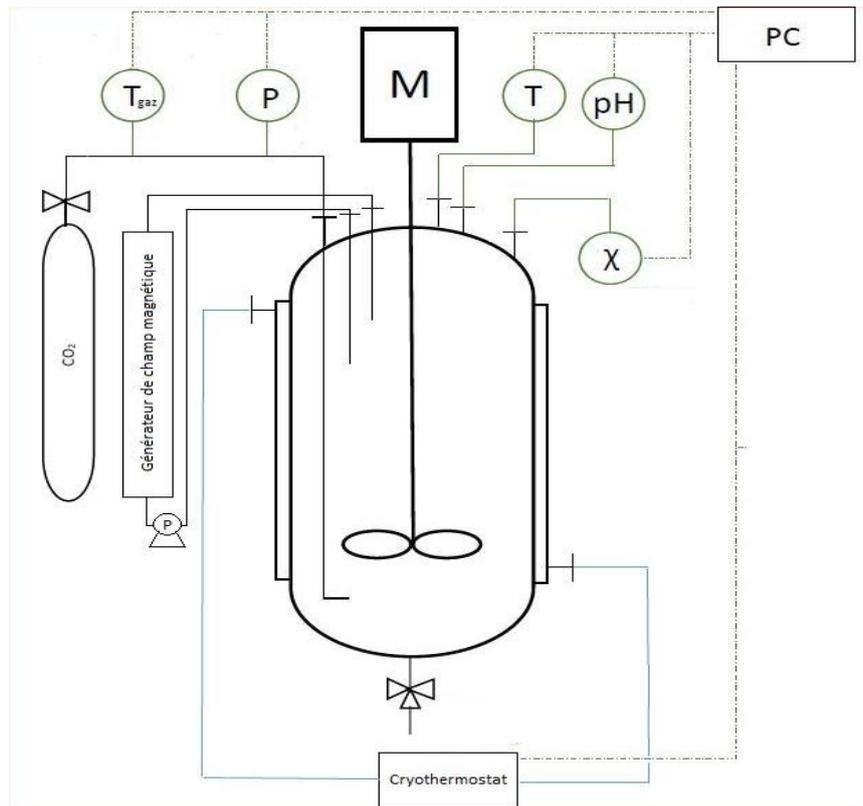
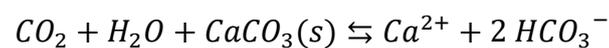


FIGURE 37. SCHEMA DE L'INSTALLATION

#### 4.1.2 Préparation de la solution : solubilisation initiale

De nombreuses expériences ont été effectuées sur la précipitation de carbonate de calcium, produit par méthode de double décomposition en mélangeant deux solutions de  $\text{NaCO}_3$  et  $\text{CaCl}_2$  équimolaires mais cette méthode possède l'inconvénient d'introduire en excès des ions spectateurs  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ce qui augmente artificiellement la conductivité de la solution.

Dans le but d'éviter tout effet d'ions étrangers, la solution est constituée d'eau purifiée et de carbonate de calcium dissous générant des ions carbonate et des ions calcium seulement. Avant le lancement de l'opération, il est nécessaire de solubiliser dans le réacteur la quantité de carbonate de calcium, initialement sous forme de poudre par bullage d'acide carbonique selon la réaction :



- On introduit dans le réacteur 3.4L d'eau purifiée. On ajoute ensuite 1.36g de carbonate de calcium de qualité réactif (Sigma-Aldrich 23921) correspondant à une dureté de 40 degré français (°F), soit une eau très dure.
- On fait barboter à l'aide de la canne de bullage du  $\text{CO}_2$  pur sous la pression de 0.10 bar relatif.

<b>Degré (°F)</b>	40	°F
<b>Soit</b>	4,00E-03	mol/L de Ca
	0,16	g/L de Ca
<b>vol. réacteur</b>	3,4	L
<b>Soit</b>	0,544	g de Ca
	1,36	g de CaCO3
<b>CaCO3 (M=100) CO2</b>	1,36 -	g
<b>Solubilité Masse extractible</b>	15	mg/L à 25°C
	1,309	g de CaCO3

TABLEAU 2. CONDITIONS OPERATOIRES UTILISEES

Lors de la dissolution, la conductivité de la solution augmente du fait de l'augmentation de la concentration en ions calcium et carbonate. En effet, la conductivité d'une solution idéale s'exprime de la façon suivante :

$$\chi = \sum z_i \lambda_i \cdot [X_i]$$

Avec  $\chi$  : conductivité de la solution (S/m)  
 $z_i$  : Nombre de charge de l'ion  
 $\lambda_i$  : conductivité molaire ionique du composé (S.m<sup>2</sup>/mol)  
 $[X_i]$  : concentration du composé (mol/m<sup>3</sup>)

Notre solution étant relativement concentrée, l'hypothèse du caractère idéal de la solution n'est pas vérifiée et on corrige la conductivité avec la relation :

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{I}$$

Avec  $\Lambda$  : conductivité molaire de l'ion  
 $\Lambda_0$  : conductivité molaire de l'ion à dilution infinie  
A : facteur correctif  
I : force ionique de la solution

$$A = \left[ \frac{|z_1 z_2| e^2 \Lambda_0}{3 \varepsilon k_b T} \cdot \frac{q}{1 + \sqrt{q}} + \frac{10^7 F^2 (z_1 + z_2)}{6 \pi \eta N_a} \right] \cdot \sqrt{\frac{8 \pi N_a e^2}{\varepsilon k_b T}}$$

$$q = \frac{z_1 z_2}{z_1 + z_2} \frac{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}{z_1 \lambda_1^0 + z_2 \lambda_2^0}$$

Avec  $z_i$  : charge de l'ion  $i$   
 $e$  : charge élémentaire  
 $k_b$  : constante de Boltzmann  
 $T$  : Température (K)  
 $F$  : constante de Faraday  
 $\epsilon$  : constante diélectrique = 78,75 à 25°C  
 $\eta$  : viscosité du milieu =  $1,03 \cdot 10^{-3}$  à 25°C  
 $N_a$  : nombre d'Avogadro

La force ionique de la solution est calculée selon la formule de Debye et Huckel :

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \cdot [X_i]$$

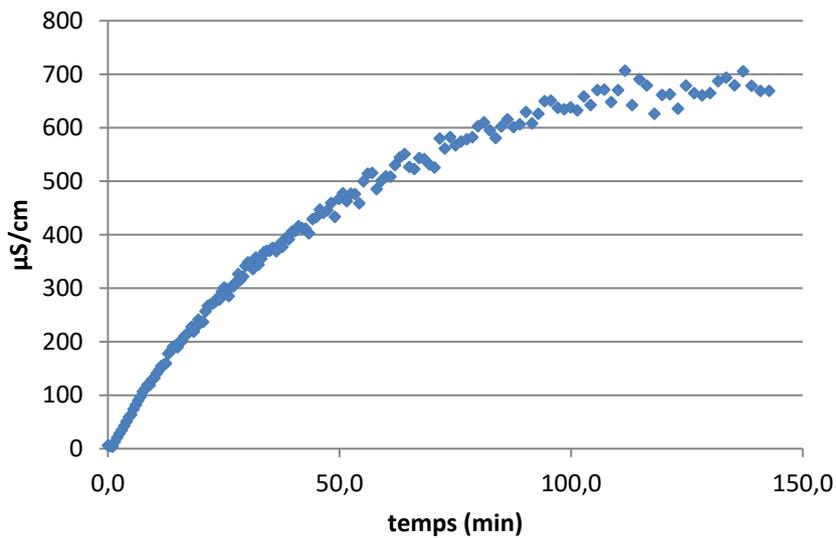


FIGURE 38. EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE LORS DE LA SOLUBILISATION DU CARBONATE DE CALCIUM

Lors de la solubilisation du carbonate de calcium sous forme d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , la concentration en espèce ionique augmente et la conductivité augmente ainsi. Lorsque l'on a atteint un plateau de conductivité, on considère la totalité de l'échantillon dissous.

### 4.1.3 Déroulement de la précipitation

- **Théorie du double film :**

La théorie du double film [55] constitue une théorie largement utilisée pour décrire le transfert d'un composé à travers une interface gaz-liquide. Près de cette interface, il existe un gradient de concentration de CO<sub>2</sub> côté gaz et un gradient de concentration côté liquide modélisé par deux couches limites représentant schématiquement un double film. Ces deux films, l'un gazeux, l'autre liquide, exercent une résistance au transfert des molécules gazeuses entre les deux phases.

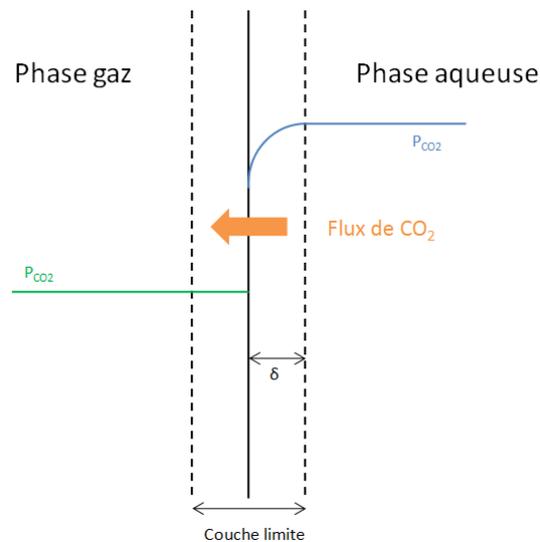
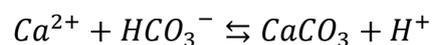


FIGURE 39. SCHEMATISATION DU TRANSFERT DE MATIERE ENTRE PHASE AQUEUSE ET GAZEUSE

Le temps zéro  $t_0$  est fixé lors du bullage d'air comprimé dans le réacteur. Le bullage d'air comprimé entraîne un gradient de CO<sub>2</sub> entre la phase aqueuse et gazeuse. Il en résulte un transfert de CO<sub>2</sub> dissous vers la phase gazeuse, augmentant le pH de la solution.

Lorsque les premiers germes se forment, le pH décroît dû à la libération d'ions H<sup>+</sup> selon la réaction suivante :



Le temps d'induction  $t_{ind}$  de la nucléation du CaCO<sub>3</sub> correspond au changement de la pente sur la courbe suivant le pH en fonction du temps. Ce temps est aussi repérable sur le graphique traçant la conductivité au cours du temps. Les ions présents en solution précipitant sous forme d'espèce non chargée, la conductivité du mélange diminue lors de la germination.

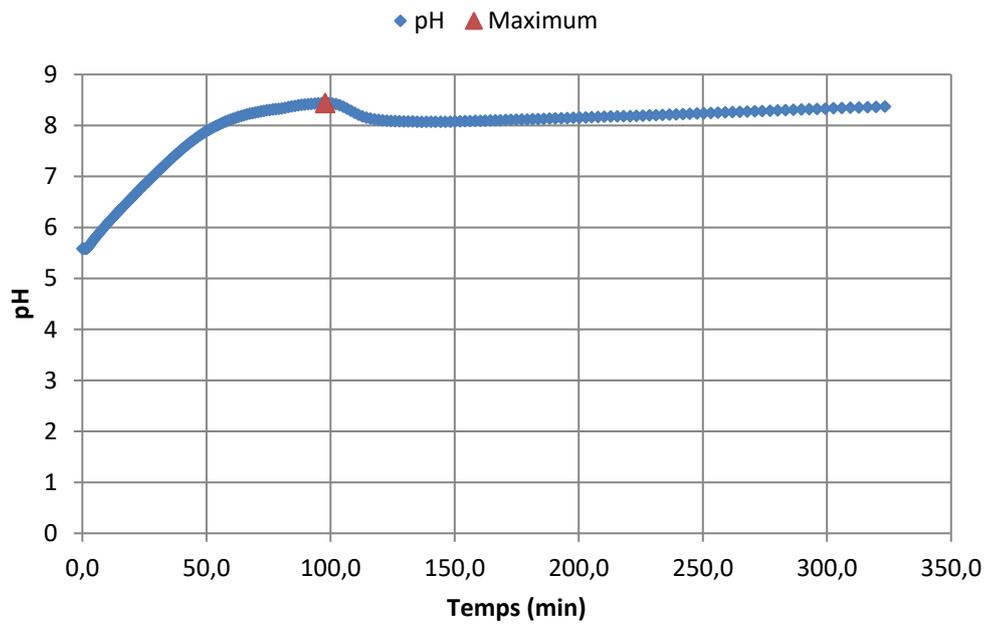


FIGURE 40. EVOLUTION DU pH LORS DE LA PRECIPITATION DU CARBONATE DE CALCIUM

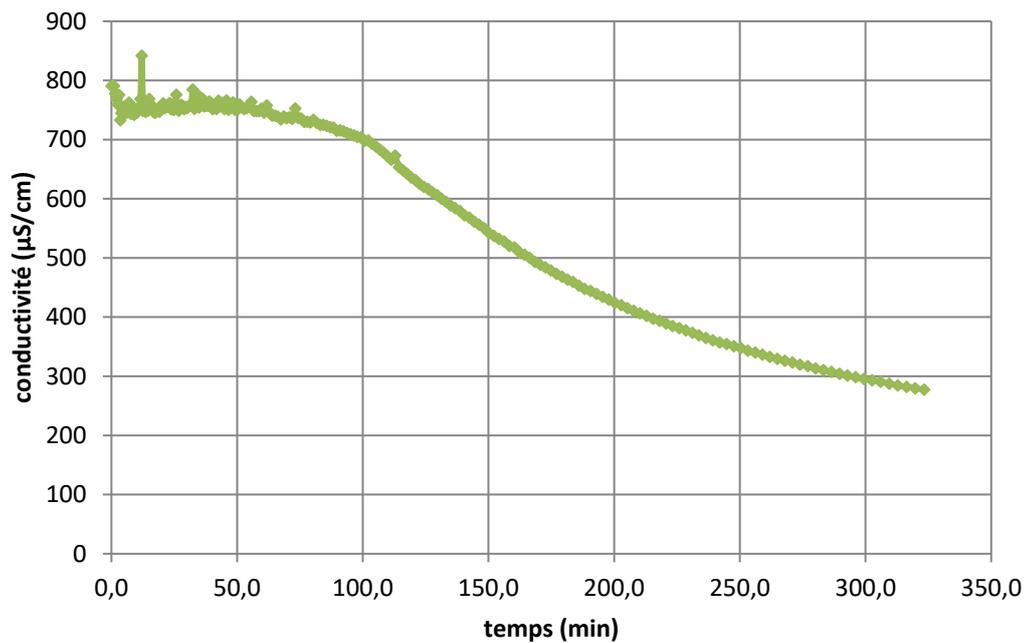


FIGURE 41. EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE LORS DE LA PRECIPITATION DU CARBONATE DE CALCIUM

## 4.2 Résultats et analyse statistique

Les échantillons sont classés dans deux catégories selon qu'ils ont été exposés au champ magnétique (Avec EMF) ou non (Sans EMF). Les différentes expériences avec EMF ont été séparées en trois catégories selon le temps de préexposition, c'est-à-dire avant le lancement de l'étape de précipitation :

- 0 : lancement d'un champ magnétique au moment de l'étape de précipitation
- 20 : lancement du champ magnétique 20 minutes avant le commencement de l'étape de précipitation
- 60 : lancement du champ magnétique 60 minutes avant le commencement de l'étape de précipitation

### 4.2.1 Effets du champ magnétique sur le temps d'induction

- Les expériences réalisées ont fourni les résultats suivants, regroupés dans le tableau 3 et représentés graphiquement sur la figure 41.

Répétition	Temps de cristallisation			
	Sans EMF	Avec EMF		
	-	0	20	60
1	95,3	88,9	97,2	82,5
2	94,4	54,7	62,3	70,8
3	68,6	75,5	54,5	74,2
4	66,6	67,4		
Moyenne	81,2	71,6	71,3	75,8
SEM	7,0	6,4	13,1	3,5

TABLEAU 3. RESULTATS DE L'EXPOSITION A UN CHAMP MAGNETIQUE SUR LE TEMPS D'INDUCTION DE LA CRISTALLISATION

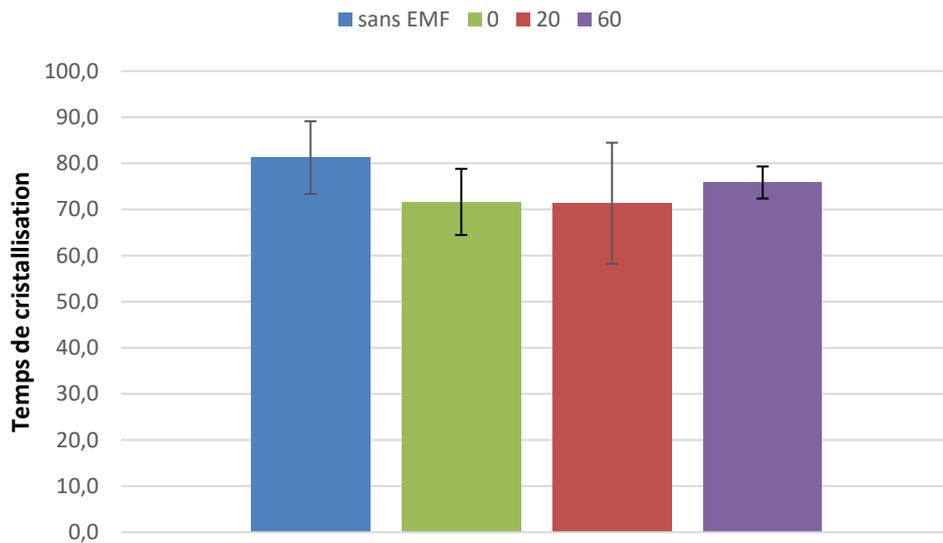


FIGURE 42. TEMPS D'INDUCTION DE LA CRISTALISATION SELON LA PRE EXPOSITION AU CHAMP MAGNETIQUE

#### 4.2.1.1 Etude de l'influence du temps de pré exposition par régression multilinéaire

Dans un premier temps, l'effet du temps de préexposition sur le temps d'induction a été déterminé par une régression multilinéaire d'ordre 1 et d'ordre 2. L'effet du champ magnétique est modélisé sous la forme :

$$t_{ind}(\mathbf{a}, t) = a_0 + a_1 t$$

$$\begin{cases} a_0 \in [65,202 ; 90,715] \\ a_1 \in [-0,4516 ; 0,3082] \end{cases}$$

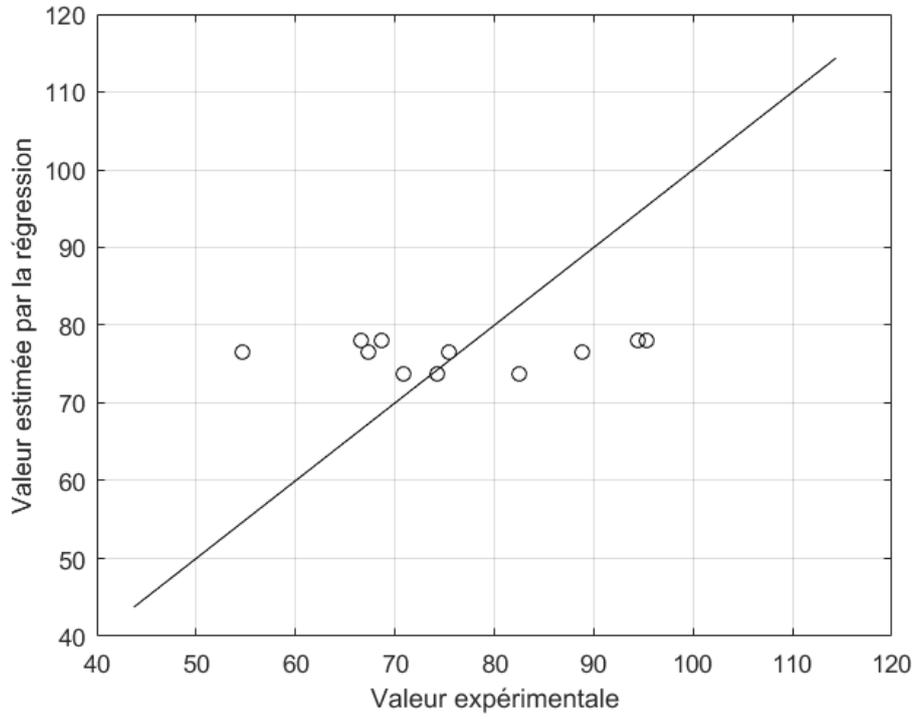
$$t_{ind}(\mathbf{a}, t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$$

$$\begin{cases} a_0 \in [65,782 ; 96,668] \\ a_1 \in [-2,2318 ; 0,8817] \\ a_2 \in [-0,0146 ; 0,0341] \end{cases}$$

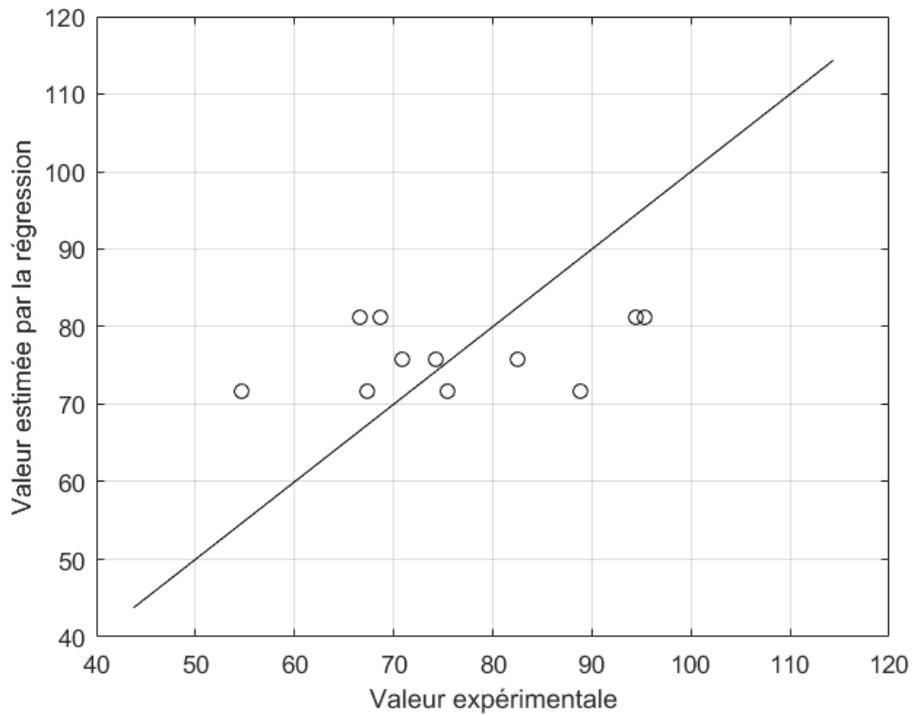
Les valeurs du vecteur  $\mathbf{a}$  dont l'intervalle de confiance contient le zéro sont non significatifs. Ainsi, la régression multilinéaire ne met pas en évidence une influence du temps de préexposition sur le temps d'induction de la cristallisation.

$$t_{ind}(\mathbf{a}, t) = a_0$$

Ceci est démontré graphiquement par les figures ci-dessous : les valeurs obtenues ne se situent pas sur la droite de parité, et montre ainsi une discordance entre les valeurs théoriques et expérimentales, rejetant le modèle d'ordre 1 et le modèle d'ordre 2.



**FIGURE 43. REGRESSION MULTILINEAIRE D'ORDRE 1**



**FIGURE 44. REGRESSION MULTILINEAIRE D'ORDRE 2**

#### 4.2.1.2 Comparaison des deux échantillons traités avec ou sans EMF

L'analyse multilinéaire n'ayant pas montré d'effet du temps de pré exposition, on regroupe les échantillons exposés au champ magnétique et les échantillons sans exposition au champ magnétique afin de réaliser un test statistique pour comparer les moyennes de deux échantillons indépendants.

Répétition	Temps de cristallisation	
	Sans EMF	Avec EMF
1	95,3	88,9
2	94,4	54,7
3	68,6	75,5
4	66,6	67,4
5	-	97,2
6	-	62,3
7	-	54,5
8	-	82,5
9	-	70,8
10	-	74,2
<b>Moyenne</b>	<b>81,2</b>	<b>72,8</b>
<b>Ecart type</b>	<b>15,162</b>	<b>13,999</b>

TABLEAU 4. TEMPS D'INDUCTION SELON L'APPLICATION D'UN CHAMP MAGNETIQUE

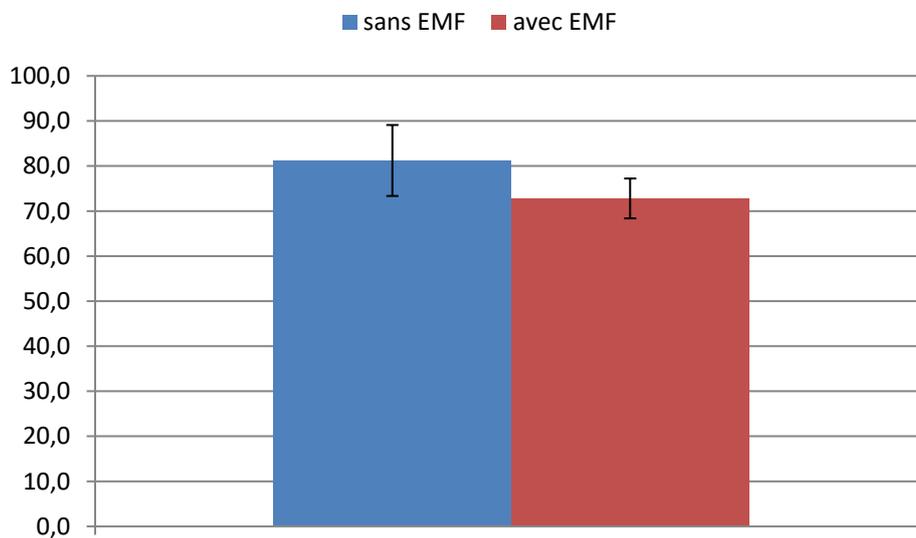


FIGURE 45. REPRESENTATION DES TEMPS D'INDUCTION SELON L'APPLICATION D'UN CHAMP MAGNETIQUE

- **Test d'égalité des variances :**

Afin de déterminer le test à effectuer, on détermine l'égalité des variances selon le test de Fischer :

$$F = \frac{S_x^2}{S_y^2} = 1.73$$

Dans le cas bilatéral, l'hypothèse d'égalité des variances est acceptée si :

$$F \in \left[ F_{1-\alpha/2; \nu_1; \nu_2}, F_{\alpha/2; \nu_1; \nu_2} \right]$$

Avec  $\nu_1 = 3$  et  $\nu_2 = 9$ , on a :

$$\begin{cases} F_{1-\alpha/2; \nu_1; \nu_2} = 0.259 \\ F_{\alpha/2; \nu_1; \nu_2} = 3.86 \end{cases} \text{ D'ou } \sigma_x = \sigma_y$$

- **Test d'égalité des moyennes :**

Les écarts type de la population  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$  étant inconnus (on ne connaît que l'écart type de nos échantillons), mais dont on a testé l'égalité, on réalise un test de Student avec la variable t :

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{1}{n_x} + \frac{1}{n_y}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_x} (x_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^{n_y} (y_i - \bar{y})^2}{n_x + n_y - 2}}} = 0.943$$

On accepte l'hypothèse  $H_0: \bar{t}_{ind,x} = \bar{t}_{ind,y}$  si

$$t \in \left[ -t_{\alpha/2; n_x + n_y - 2}, t_{\alpha/2; n_x + n_y - 2} \right]$$

$$\text{Avec } \begin{cases} -t_{\alpha/2; n_x + n_y - 2} = -2.179 \\ t_{\alpha/2; n_x + n_y - 2} = 2.179 \end{cases}$$

L'hypothèse  $H_0$  qui stipule l'égalité des temps d'induction est donc vérifiée. **Le champ magnétique ne modifie pas statistiquement les temps d'induction de la cristallisation.**

## 4.2.2 Influence sur la distribution de taille de particules

La figure suivante présente la granulométrie des échantillons récupérés en fin d'expérience. La distribution pour chaque population étant proche, la reproductibilité des résultats nous permet de réaliser une moyenne de chaque population et les comparer entre elles.

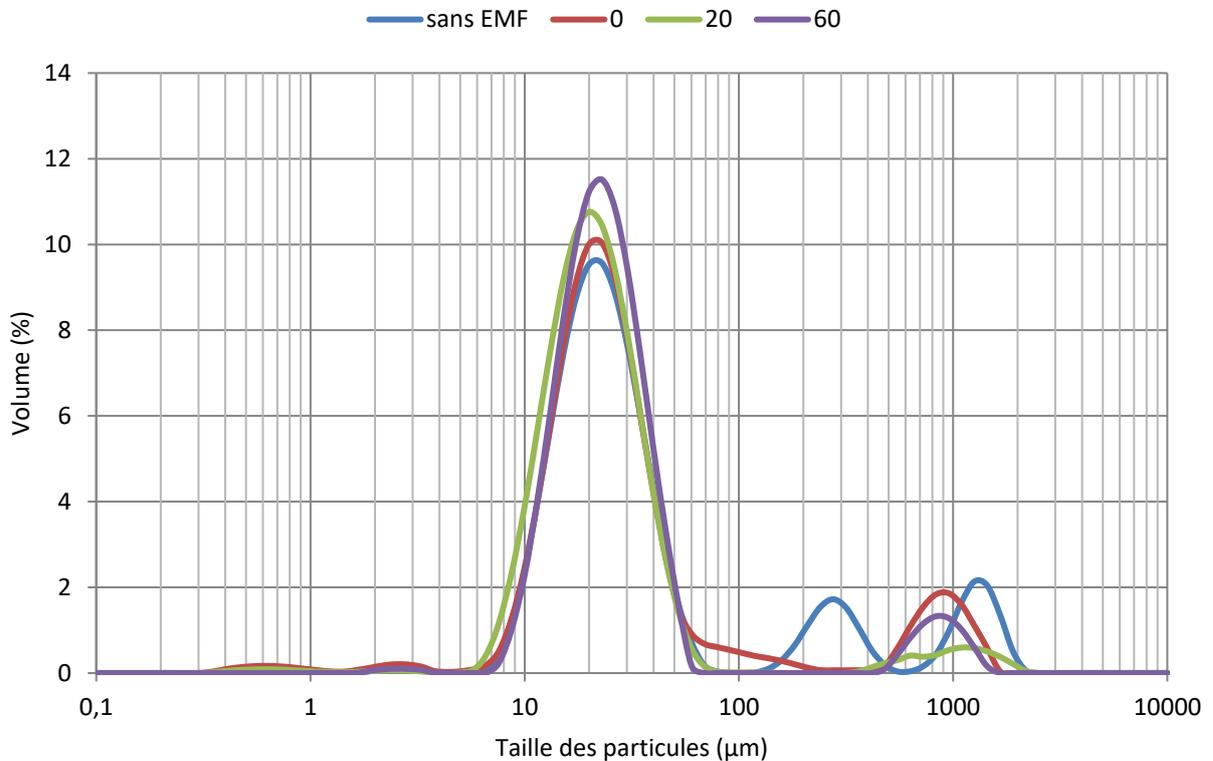


FIGURE 46. DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES CRISTAUX SANS OU AVEC CHAMP ELECTROMAGNETIQUE

La population analysée est bimodale, avec une fréquence maximale aux alentours de 18 µm et un pic secondaire entre 300 µm et 1200 µm. Ce dernier est un « artefact » probablement dû à l'agglomération des cristaux pendant le séchage, des tailles supérieures à 1mm n'étant pas des tailles statistiquement probables lors de la cristallisation du carbonate de calcium. La présence de fines particules de taille inférieure à 1µm est aussi à écarter et provient probablement de la diffraction multiple dans le granulomètre laser. Seront cependant considérés les maxima présents entre 2 et 3µm.

Sur la distribution corrigée est établie la fréquence cumulée afin de déterminer les différentes valeurs d'intérêt tel que le  $D_{50}$ , le  $D_{10}$  et  $D_{90}$  ainsi que le *span*. Les résultats sont regroupés dans les tableaux suivants :

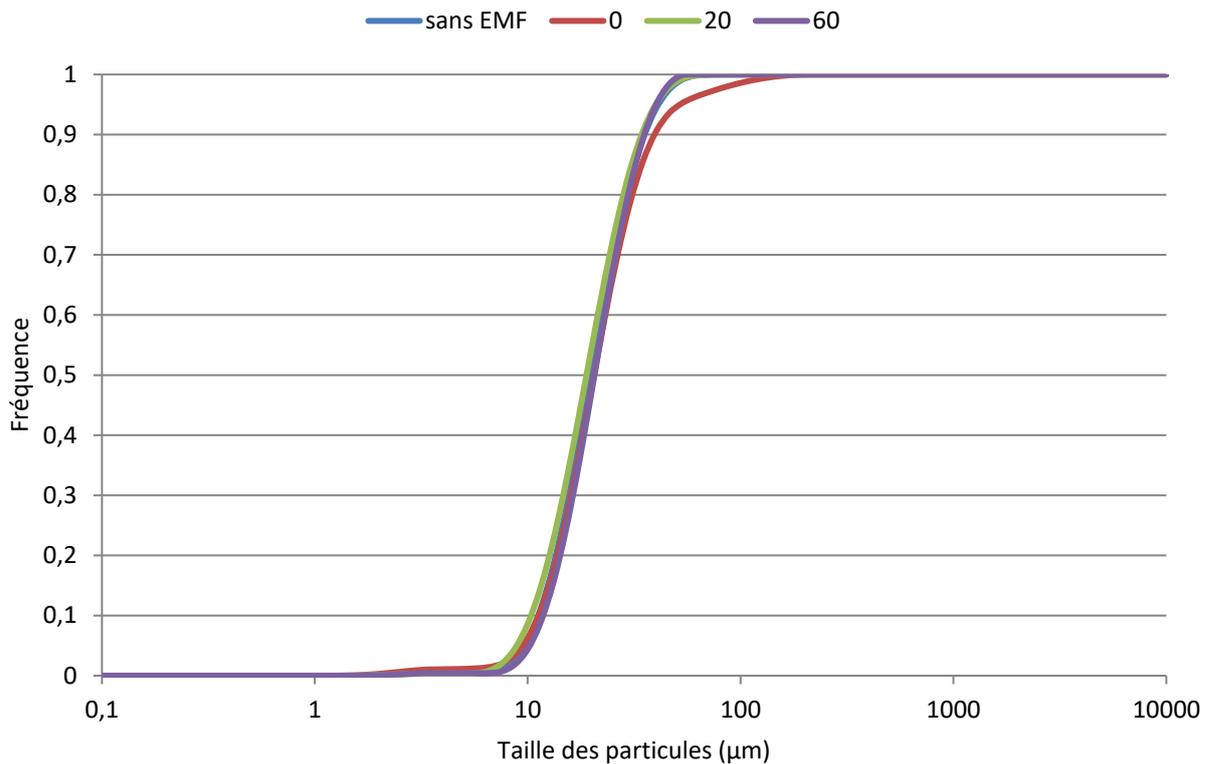


FIGURE 47. FREQUENCE CUMULEE DES DIVERS ECHANTILLONS

La fréquence cumulée permet de calculer aisément les valeurs de  $D_{50}$ , ainsi que les valeurs de  $D_{10}$  et  $D_{90}$  permettant le calcul du Span de la distribution. Graphiquement, le  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$  représentent la taille de particule pour laquelle la fréquence cumulée vaut respectivement 0.1, 0.5 et 0.9.

- Etude de la  $D_{50}$  de la distribution :

Répétition	D50 :échantillon			
	Sans EMF	0	20	60
1	21,21	23,77	18,35	19,71
2	16,85	20,57	18,86	21,22
3	22,72	19,09	19,51	20,97
4	19,64	19,49	-	-
<b>Moyenne</b>	<b>20,26</b>	<b>21,14</b>	<b>18,91</b>	<b>20,64</b>
<b>SEM</b>	<b>1,52</b>	<b>1,20</b>	<b>0,34</b>	<b>0,47</b>

TABLEAU 5 . D50 DES DISTRIBUTIONS DE TAILLE DES CRISTAUX

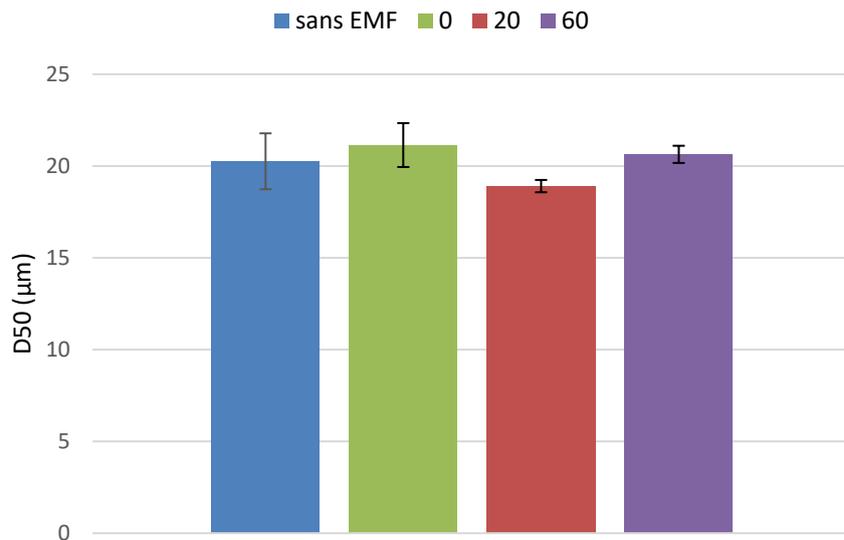


FIGURE 48 . REPRESENTATION DES D50 SELON L'APPLICATION D'UN CHAMP MAGNETIQUE

Graphiquement, les moyennes sont semblables et les barres d'erreur se chevauchent ce qui suggère l'absence de différence entre les échantillons. On teste ainsi avec une régression multilinéaire l'influence du temps.

$$D_{50}(\mathbf{m}, t) = m_0 + m_1 t$$

$$\begin{cases} m_0 \in [18.4684 ; 21.5593] \\ m_1 \in [-0.0409 ; 0.0484] \end{cases}$$

$$D_{50}(\mathbf{m}, t) = m_0 + m_1 t + m_2 t^2$$

$$\begin{cases} m_0 \in [19.0167 ; 22.1933] \\ m_1 \in [-0.3019 ; 0.0466] \\ m_2 \in [-0.00062 ; 0.00489] \end{cases}$$

Les valeurs du vecteur  $\mathbf{m}$  contenant la valeur zéro dans l'intervalle sont non significatives. On démontre ainsi que le temps de pré exposition n'a pas d'influence sur le D<sub>50</sub>. On a un modèle de la forme :

$$D_{50}(\mathbf{m}, t) = m_0$$

Le temps de pré exposition n'ayant pas d'influence, on procède à un test de Student :

$$t = -0.045$$

$$\begin{cases} -t_{\alpha/2; n_x+n_y-2} = -2.179 \\ t_{\alpha/2; n_x+n_y-2} = 2.179 \end{cases}$$

L'analyse statistique de nos échantillons ne met pas en avant de différences significatives entre les différentes populations. On peut donc conclure que l'application d'un champ magnétique ne modifie pas la taille finale des cristaux.

- **Etude du span de la distribution :**

Répétition	Span : échantillon			
	sans EMF	avec EMF		
	-	0	20	60
1	1,336	2,397	1,400	1,155
2	1,090	1,166	1,237	1,151
3	1,165	0,989	1,194	1,140
4	1,129	0,958	-	-
<b>Moyenne</b>	<b>1,197</b>	<b>1,517</b>	<b>1,277</b>	<b>1,149</b>
<b>SEM</b>	<b>0,063</b>	<b>0,383</b>	<b>0,063</b>	<b>0,005</b>

TABLEAU 6. CALCUL DU SPAN POUR LES DIFFERENTS ECHANTILLONS

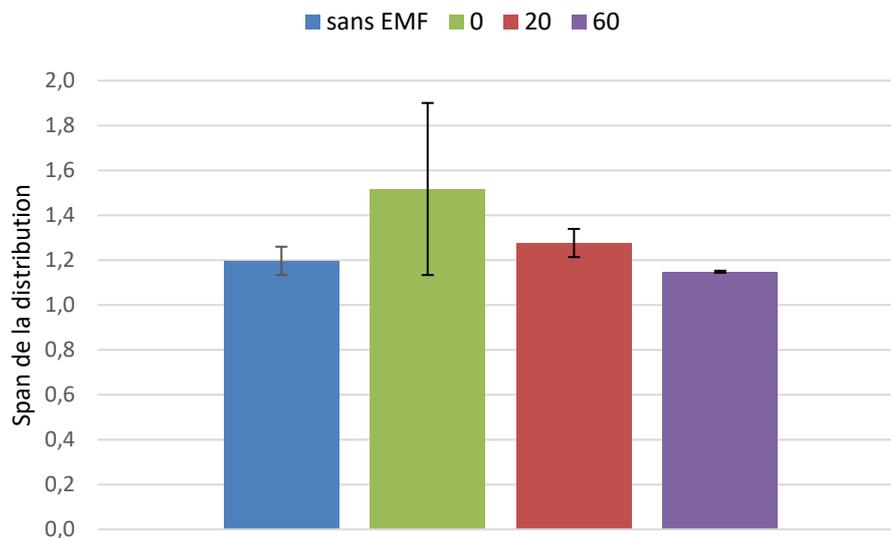


FIGURE 49. REPRESENTATION DES SPAN DE LA DISTRIBUTION SELON L'APPLICATION D'UN CHAMP MAGNETIQUE

A la seule vue de la figure 49, il semblerait que l'application d'un champ magnétique réduise la dispersion de la distribution, représenté par un span réduit. On teste statistiquement cette hypothèse avec une régression multilinéaire. Le modèle d'ordre 1 et d'ordre 2 s'écrit mathématiquement sous la forme :

$$span(\mathbf{p}, t) = p_0 + p_1 t$$

$$\begin{cases} p_0 \in [0.94068 ; 1.7976] \\ p_1 \in [-0.0161 ; 0.0086] \end{cases}$$

$$\text{span}(\mathbf{p}, t) = p_0 + p_1 t + p_2 t^2$$

$$\begin{cases} p_0 \in [0.84214 ; 1.9129] \\ p_1 \in [-0.0644 ; 0.0531] \\ p_2 \in [-0.00090 ; 0.00096] \end{cases}$$

Le temps de pré exposition n'ayant pas d'influence (valeurs du vecteur  $\mathbf{p}$  associées au temps incluant le zéro), on procède à un test de Fischer qui indique que les écarts type sont différents :  $\sigma_x \neq \sigma_y$ .

On effectue donc un test de Student modifié :

$$t' = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{s_x^2}{n_x} + \frac{s_y^2}{n_y}}} = -0.698$$

$$\begin{cases} -t_{\alpha/2; n_x+n_y-2} = -2.179 \\ t_{\alpha/2; n_x+n_y-2} = 2.179 \end{cases}$$

La valeur de  $t'$  est comprise dans l'intervalle, ainsi il n'y a pas de différences statistiques entre les span des deux distributions lors de l'application ou l'absence de champ magnétique lors de la cristallisation.

### 4.2.3 Etude de la cinétique de la cristallisation

La cinétique de cristallisation est un paramètre important dans le phénomène d'entartrage car elle permet de déterminer l'intervalle de temps entre deux nettoyages des installations soumises au tartre telles que les tuyauteries ou les échangeurs de chaleur par exemple.

Dans cette partie, la masse de carbonate de calcium cristallisée au cours du temps a été calculée et modélisée de façon mathématique. Une analyse statistique des différents coefficients de la modélisation permettra de statuer sur l'existence d'une différence significative entre l'échantillon soumis ou non à un champ magnétique.

Dans un second temps, la cinétique spécifique de la nucléation ainsi que la cinétique spécifique du phénomène de croissance ont pu être déterminées. Les différentes régressions mathématiques nous permettront de juger d'une différence significative entre les échantillons.

#### 4.2.3.1 Masse de solide formée au cours du temps

La masse de solide formée a été modélisée par un polynôme du 3<sup>e</sup> degré de la forme :

$$\text{masse de solide} = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 + a_3 \cdot t^3$$

Afin d'avoir une ordonnée à l'origine commune et pouvoir comparer les différentes courbes, le paramètre  $a_0$  peut être supprimé de la modélisation ( $a_0 = 0$ ). La relation mathématique obtenue est la suivante :

$$\text{masse de solide} = a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 + a_3 \cdot t^3$$

Les résultats des différents coefficients sont exprimés dans le tableau ci-dessous :

	Masse de solide formé		
	a3	a2	a1
Sans EMF	1,17E-08	-1,19E-05	4,53E-03
Sans EMF	1,85E-08	-1,70E-05	5,77E-03
Sans EMF	1,37E-08	-1,21E-05	4,21E-03
Sans EMF	1,79E-08	-1,47E-05	4,66E-03
<b>Moyenne</b>	<b>1,55E-08</b>	<b>-1,39E-05</b>	<b>4,79E-03</b>
<b>SEM</b>	<b>1,64E-09</b>	<b>1,21E-06</b>	<b>3,39E-04</b>
EMF 0	8,41E-09	-8,62E-06	3,38E-03
EMF 0	2,08E-08	-1,66E-05	5,05E-03
EMF 0	1,11E-08	-1,05E-05	3,78E-03
EMF 0	1,32E-08	-1,15E-05	3,83E-03
<b>Moyenne</b>	<b>1,34E-08</b>	<b>-1,18E-05</b>	<b>4,01E-03</b>
<b>SEM</b>	<b>2,66E-09</b>	<b>1,71E-06</b>	<b>3,61E-04</b>
EMF 20	1,64E-08	-1,60E-05	5,62E-03

Masse de solide formé			
	a3	a2	a1
EMF 20	1,50E-08	-1,35E-05	4,47E-03
EMF 20	1,77E-08	-1,42E-05	4,34E-03
<b>Moyenne</b>	<b>1,64E-08</b>	<b>-1,46E-05</b>	<b>4,81E-03</b>
<b>SEM</b>	<b>7,80E-10</b>	<b>7,45E-07</b>	<b>4,07E-04</b>
EMF 60	1,37E-08	-1,27E-05	4,51E-03
EMF 60	1,44E-08	-1,32E-05	4,60E-03
EMF 60	1,97E-08	-1,67E-05	5,47E-03
<b>Moyenne</b>	<b>1,59E-08</b>	<b>-1,42E-05</b>	<b>4,86E-03</b>
<b>SEM</b>	<b>1,89E-09</b>	<b>1,26E-06</b>	<b>3,06E-04</b>

TABLEAU 7. PARAMETRES DE LA MODELISATION DE LA MASSE DE SOLIDE FORMEE AU COURS DU TEMPS

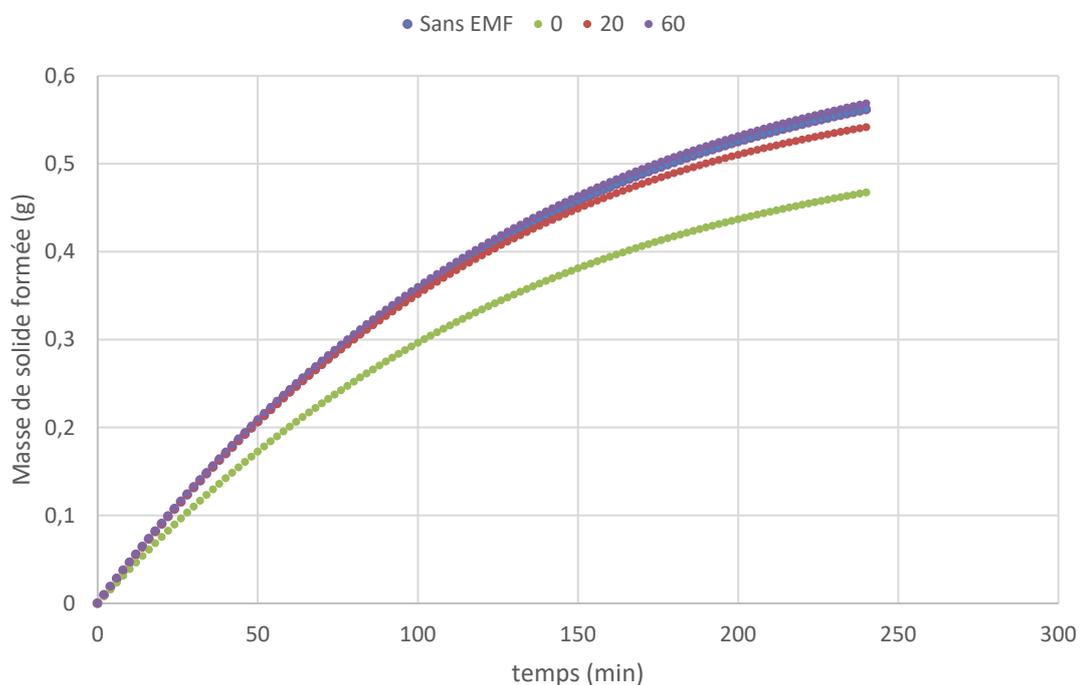


FIGURE 50. MASSE DE SOLIDE FORMEE AU COURS DU TEMPS SELON LE TEMPS DE PRE-EXPOSITION

Graphiquement, la masse de solide formée avec l'application d'un champ magnétique sans pré-exposition se détache des autres courbes. Elle est inférieure à la masse formée dans les autres conditions. Afin de comprendre les mécanismes permettant cette différence, une analyse approfondie de la nucléation et de la croissance s'impose.

#### 4.2.3.2 Cinétique de nucléation des cristaux de tartre

La vitesse de nucléation suit une loi physique de la forme :

$$vitesse = k_N \cdot s^n$$

On applique une transformation logarithmique afin de linéariser cette loi :

$$\ln(vitesse) = \ln(k_N) + n \cdot \ln(s)$$

Les résultats des paramètres de la cinétique sont regroupés dans le tableau suivant :

Nucléation		
	n	ln(k <sub>N</sub> )
Sans EMF	0,40	-11,15
Sans EMF	0,12	-10,80
Sans EMF	0,15	-10,62
Sans EMF	0,23	-10,71
<b>moyenne</b>	<b>0,23</b>	<b>-10,82</b>
<b>SEM</b>	<b>0,06</b>	<b>0,11</b>
EMF 0	0,15	-10,88
EMF 0	0,11	-10,44
EMF 0	0,16	-10,66
EMF 0	0,14	-10,58
<b>moyenne</b>	<b>0,14</b>	<b>-10,64</b>
<b>SEM</b>	<b>0,01</b>	<b>0,09</b>
EMF 20	0,10	-10,82
EMF 20	0,17	-10,58
EMF 20	0,13	-10,47
<b>moyenne</b>	<b>0,13</b>	<b>-10,63</b>
<b>SEM</b>	<b>0,02</b>	<b>0,11</b>
EMF 60	0,18	-10,80
EMF 60	0,15	-10,65
EMF 60	0,14	-10,69
<b>moyenne</b>	<b>0,15</b>	<b>-10,71</b>
<b>SEM</b>	<b>0,01</b>	<b>0,04</b>

TABLEAU 8. PARAMETRES DE LA CINETIQUE DE NUCLEATION

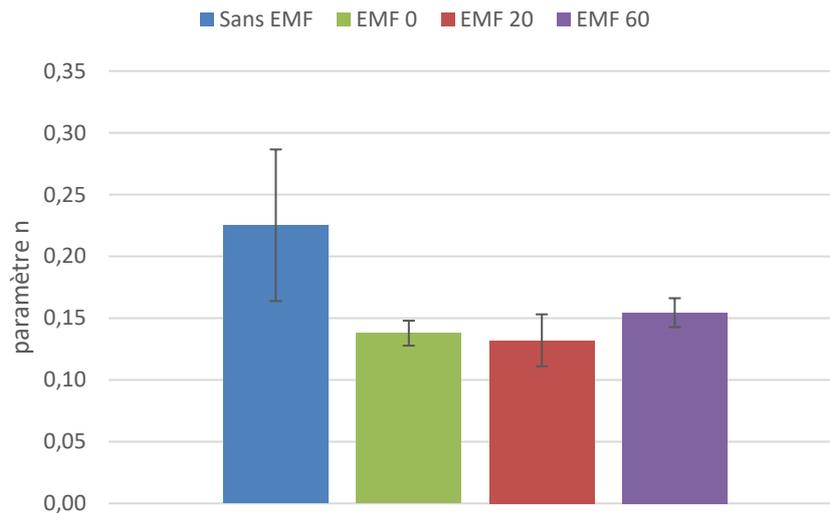


FIGURE 51. VITESSE DE NUCLEATION SELON LE TEMPS DE PRE-EXPOSITION

La figure 50 montre l'effet potentiel de l'action du champ magnétique sur la cinétique de nucléation quel que soit le temps de pré-exposition. Afin de tester la validité de cette hypothèse, les données issues des échantillons avec EMF sont regroupées. La figure 51 compare la cinétique de nucléation entre ces deux groupes :

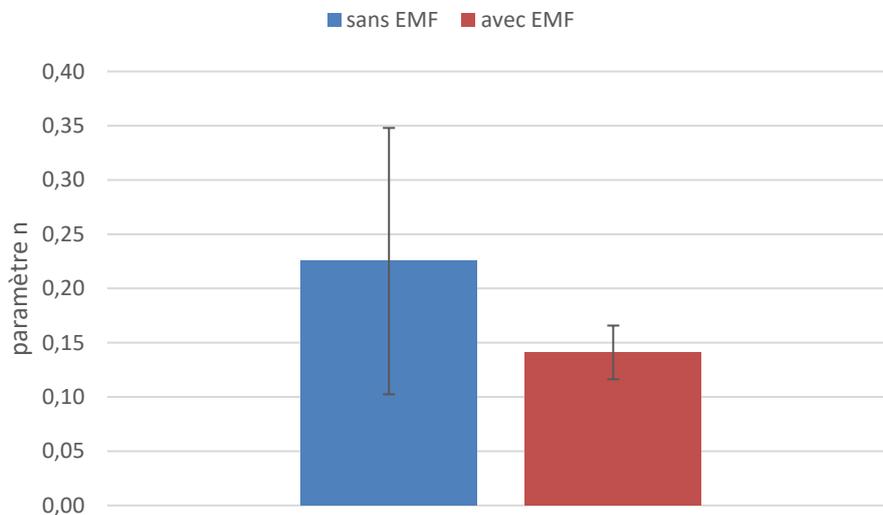


FIGURE 52. COMPARAISON DE LA CINETIQUE DE NUCLEATION AVEC ET SANS EMF

Les variances de ces deux échantillons ne sont pas égales ( $\mathcal{F} = 24.589$ ), un test de Student modifié est réalisé :

$$t' = 2.297$$

$$\begin{cases} -t_{\alpha/2; n_x+n_y-2} = -2.179 \\ t_{\alpha/2; n_x+n_y-2} = 2.179 \end{cases}$$

La valeur  $t'$  est en dehors de l'intervalle. Il existe donc une différence significative entre la vitesse de nucléation avec et sans application de champ magnétique.

**Le champ magnétique réduit la cinétique de nucléation et pourrait ainsi avoir un effet bénéfique sur les installations soumises au tartre en ralentissant l'apparition des premiers cristaux.**

#### 4.2.3.3 Cinétique de croissance des cristaux de tartre

La cinétique de croissance suit aussi une loi du type :

$$vitesse = k_g \cdot s^g$$

On effectue le même traitement mathématique que celui présenté pour la cinétique de nucléation. Les résultats des paramètres sont regroupés dans le tableau suivant :

Croissance		
	<b>g</b>	<b>ln(k<sub>g</sub>)</b>
Sans EMF	1,84	-12,09
Sans EMF	2,57	-12,26
Sans EMF	3,87	-13,89
Sans EMF	3,24	-13,30
<b>Moyenne</b>	<b>2,88</b>	<b>-12,89</b>
<b>SEM</b>	<b>0,44</b>	<b>0,43</b>
EMF 0	1,30	-11,48
EMF 0	4,03	-12,88
EMF 0	3,01	-12,26
EMF 0	2,56	-12,09
<b>moyenne</b>	<b>2,73</b>	<b>-12,18</b>
<b>SEM</b>	<b>0,57</b>	<b>0,29</b>
EMF 20	1,43	-11,62
EMF 20	1,57	-11,54
EMF 20	1,81	-11,55
<b>moyenne</b>	<b>1,61</b>	<b>-11,57</b>
<b>SEM</b>	<b>0,11</b>	<b>0,03</b>
EMF 60	4,74	-14,34
EMF 60	4,33	-14,16
EMF 60	3,73	-13,92
<b>moyenne</b>	<b>4,27</b>	<b>-14,14</b>
<b>SEM</b>	<b>0,29</b>	<b>0,12</b>

TABLEAU 9. PARAMETRES DE LA CINETIQUE DE CROISSANCE CRISTALLINE

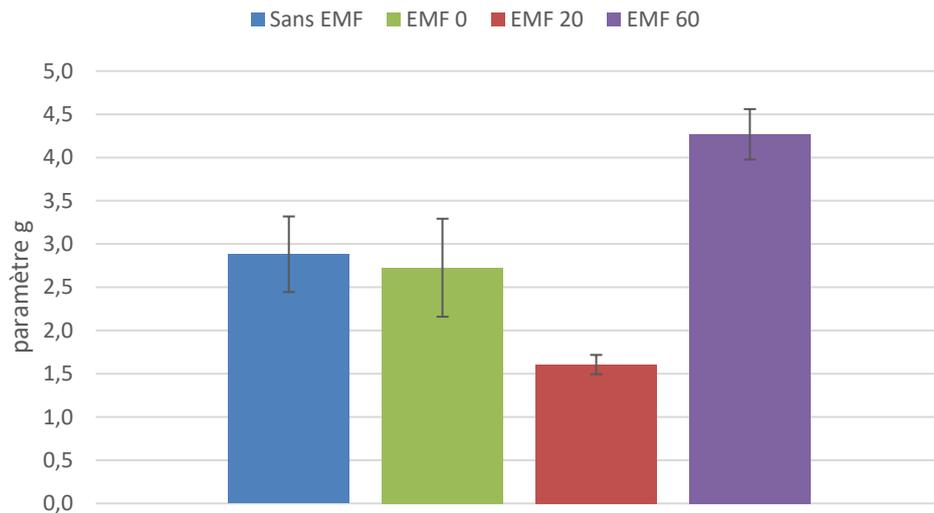


FIGURE 53. VITESSE DE CROISSANCE CRISTALLINE SELON LE TEMPS DE PRE-EXPOSITION

Graphiquement, l'application d'un champ magnétique avec 20 minutes de pré-exposition semble ralentir la croissance cristalline, alors qu'une pré-exposition plus longue accélérerait la croissance comparée à la population non exposée au champ magnétique.

Cependant, en regroupant les échantillons exposés au champ magnétique et en les comparant aux échantillons non exposés au champ magnétique, aucune différence n'est visible comme le montre la figure ci-dessous.

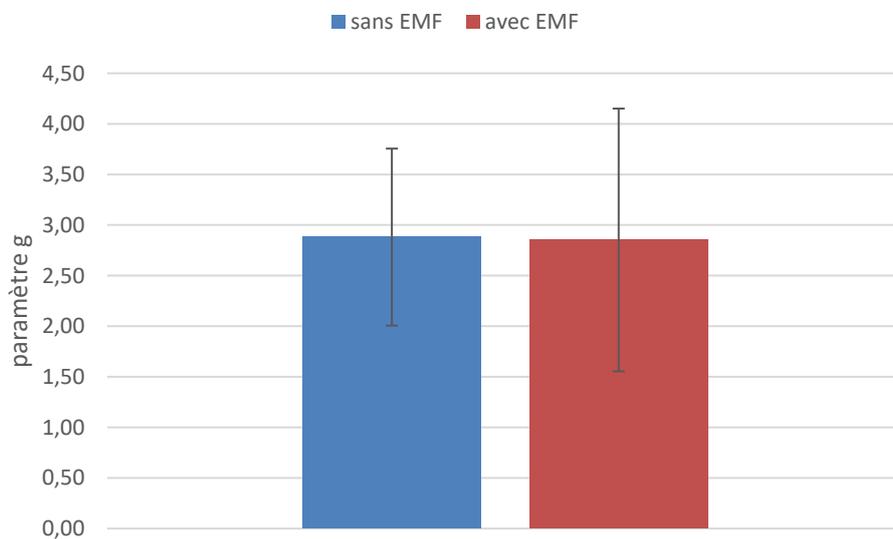


FIGURE 54. COMPARAISON DES VITESSE DE CROISSANCE CRISTALLINE

**Le champ magnétique n'affecte pas la croissance cristalline de façon significative.**

#### 4.2.4 Polymorphisme observé

L'influence du champ magnétique sur le polymorphisme généré lors de la cristallisation a été étudiée en analysant des images de microscopie électronique à balayage.

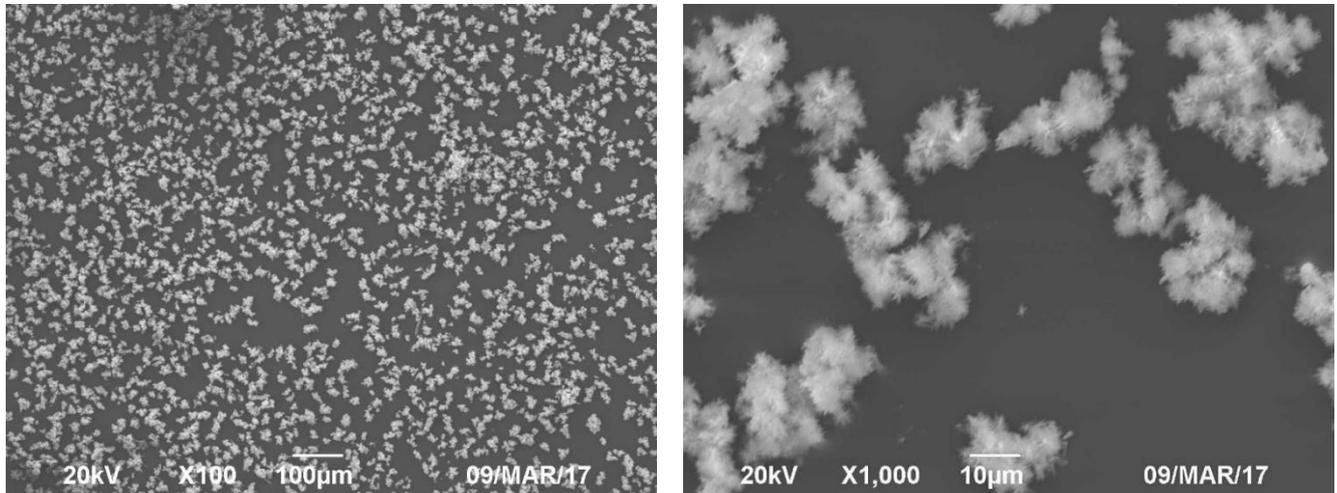


FIGURE 56. IMAGES MEB REPRESENTATIVE DES ECHANTILLONS SANS CHAMP MAGNETIQUE

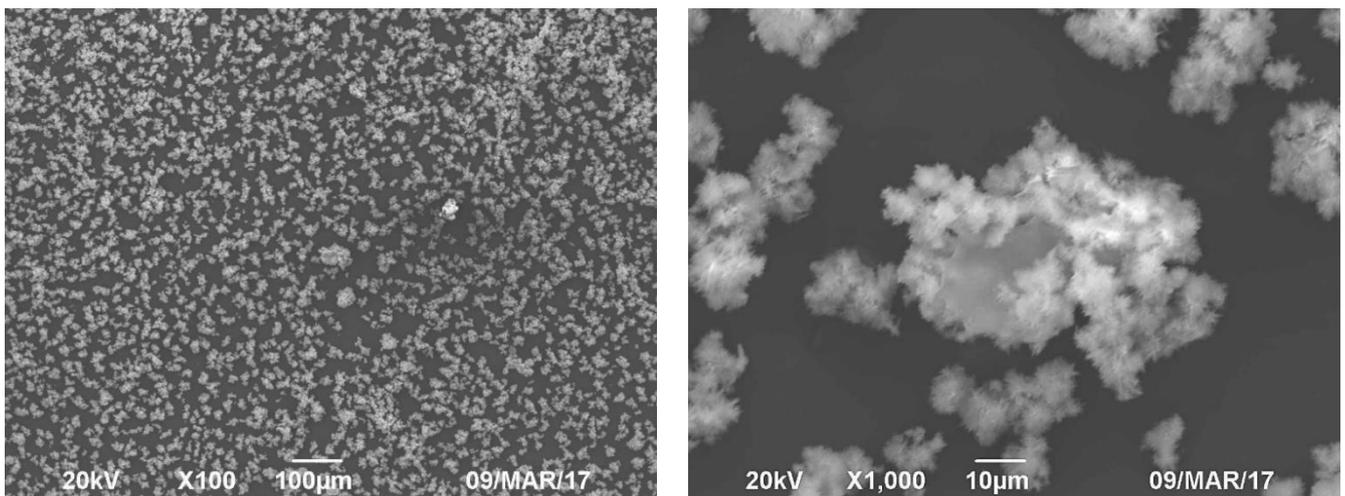


FIGURE 55. IMAGES MEB REPRESENTATIVE DES ECHANTILLONS AVEC CHAMP MAGNETIQUE

L'analyse qualitative des photographies ne permet pas d'identifier une différence significative entre les échantillons obtenus avec ou sans application d'un champ magnétique. La proportion de calcite n'est pas sensiblement augmentée et le polymorphe principal est l'aragonite dans tous les échantillons. La taille des cristaux générés est aussi sensiblement identique avec ou sans application du champ magnétique, qui vient appuyer les résultats précédents concernant la granulométrie des échantillons.

## Conclusion et perspectives

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'influence d'un champ magnétique sur la cristallisation et le phénomène d'entartrage mais les résultats ne sont pas unanimes. De plus, les effets physiques du champ magnétique lors de la cristallisation sont encore mal connus.

Ce travail a permis de tester l'efficacité d'un dispositif magnétique sur la cristallisation du carbonate de calcium. En réalisant dans les conditions les plus identiques possibles des expériences de cristallisation contrôlée et avec un suivi au cours du temps, certaines données d'intérêt ont pu être calculées et comparées en l'absence ou la présence d'un tel champ magnétique.

Même dans des conditions identiques, certains résultats présentent une variabilité importante. Une répétition des expériences a été nécessaire afin de pouvoir tester statistiquement les résultats des diverses populations obtenues.

L'analyse statistique vis-à-vis des phénomènes d'intérêt tels que le temps d'induction, le polymorphisme et la distribution de taille des cristaux n'a pas montré de différence significative.

Cependant, les résultats montrent que le champ magnétique réduit sensiblement la vitesse de nucléation. L'application d'un champ magnétique pourrait ainsi avoir des applications dans la prévention de dépôts calcaires sur des installations domestiques ou industrielles.

Cette étude a permis de démontrer expérimentalement les impacts d'un champ magnétique sur la cristallisation, notamment du carbonate de calcium. Cependant, il existe de nombreuses molécules d'intérêt présentes sous forme de cristaux.

L'application d'un champ magnétique ne se limite pas au phénomène d'entartrage et pourrait être envisagé dans les étapes de cristallisation de molécules pharmaceutiques par exemple (paracétamol, ampicilline etc.).

## Références

- [1] Sylvain Moreau, Commissariat général du développement durable, service de l'observation et des statistiques. *Les prélèvements d'eau en France en 2009 et leur évolution depuis dix ans*. n°290, février 2012
- [2] Dominique Armand, CNRS, dossier technique. *L'eau, consommation industrielle* [en ligne]. Disponible sur <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/usages/consolIndus.html> (consulté le 20.06.2016)
- [3] Sylvain Moreau, Agences de l'eau, INSEE – Traitements : SOeS, 2012
- [4] Yi-Pin Lin, Philip C. Singer. *Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates*. *Water Research* 39 (2005) 4835–4843
- [5] Minéralogie (2006) L2BGSTU [en ligne]. Disponible sur <http://bgstu.kazeo.com/mineralogie-c27420964>. (consulté le 02.11.2016)
- [6] Bauer, Michel. Cristallisation et polymorphisme. *Techniques de l'ingénieur*, AF3640. 10 avril 2004
- [7] Stahl PH (1980). The problems of drug interactions with excipients. In: *Towards Better Safety of Drugs and Pharmaceutical Products*, Braimer DD (Ed.), Amsterdam: Elsevier / North Holland Biomedical Press, pp. 265-280.
- [8] Datta. Sharmistha, Grant. David, 2004. *Crystal structures of drugs: advances in determination, prediction and engineering*. *Nature Reviews Drug Discovery*3, 42-57
- [9] Matthew L. Peterson, Magali Hickey, Michael Zaworotko. 2006. *Expanding the Scope of Crystal Form Evaluation in Pharmaceutical Science*. *J Pharm Pharmaceut Sci*, 9 (3): 317-326
- [10] Bauer, Michel. Cristallisation et polymorphisme. *Techniques de l'ingénieur*, AF3640. 10 avril 2004
- [11] Beyer, Theresa. Day, Graeme. Price, Sarah. *The prediction, morphology and mechanical properties of the polymorphs of Paracetamol*. *Journal of American Chemical Society*, n° 123, p. 5086-5094 (2001).
- [12] Ressources STL [en ligne] (2016). Disponible sur [http://www.ressources-stl.fr/df/cours\\_gc/Cristallisation.htm](http://www.ressources-stl.fr/df/cours_gc/Cristallisation.htm). (Consulté le 02.11.2016)

- [13] Puel, François. Veessler, Stéphane. Mangin, Denis. Cristallisation : aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur, J2710. 01 mars 2015
- [14] Le Page Mostefa, Marie. Génie de la cristallisation et de la précipitation. Nancy : ENSIC, cours, 2016, 70p.
- [15] O. Söhnel, J. Garside. Precipitation : basic principles and industrial applications. Université du Michigan: Butterworth – Heinemann. 1992, 391 pages
- [16] Durham University Community. Crystallization kinetics [en ligne] (2016) Disponible sur : <http://community.dur.ac.uk/sharon.cooper/lectures/cryskinetics/handoutsalla.html> (consulté le 08.12.2016)
- [17] R. David, F. Espitalier, A.Cameirao, L. Rouleau, 2003. Developments in the understanding and modelling of agglomeration of suspended crystals in crystallisation. Kona, 21, 40-53
- [18] Ilievski, D., White, E. Agglomeration during precipitation: agglomeration mechanism identification for Al(OH)<sub>3</sub> crystals in stirred caustic aluminate solutions. Chemical engineering science, 49 (19), p.3227-3239
- [19] Gonzatti et al. 2015. Colloidal Dispersion Stability: Kinetic Modeling of Agglomeration and Aggregation, J. Braz. Chem. Soc. vol.26 no.2 São Paulo Feb. 2015
- [20] Leite, Fabio. Bueno, Carolina. Da Roz, Alexandra. Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy, Int. Journal of Molecular Science 2012, 13(10), 12773-12856
- [21] Larryisgood, Mjones1984. Diagram of zeta potential and slipping planeV2 (2017) [en ligne]. Disponible sur: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/05/Diagram\\_of\\_zeta\\_potential\\_and\\_slipping\\_planeV2.svg/1071px-Diagram\\_of\\_zeta\\_potential\\_and\\_slipping\\_planeV2.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/05/Diagram_of_zeta_potential_and_slipping_planeV2.svg/1071px-Diagram_of_zeta_potential_and_slipping_planeV2.svg.png) (consulté le 24.03.2017)
- [22] Mathilde Schnebelen, Étude de l'agglomération lors de la précipitation de carbonate de calcium par un procédé de carbonatation d'une suspension d'hydroxyde de calcium, Th D. génie des procédés, Nancy, 2015
- [23] A. Rawle, P. Kippax. Setting New Standards for Laser Diffraction Particle Size Analysis. American laboratory (2010) [en ligne]. Disponible sur : Setting New Standards for Laser Diffraction Particle Size Analysis (consulté le 19.02.2017)

[24] Sciences et technologies des poudres. Suspensions concentrées et petites particules : techniques basées sur l'interaction du milieu avec un faisceau laser [En ligne] (2007). Disponible sur : [http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C1\\_Contenu\\_03-02.html](http://nte.mines-albi.fr/STP/co/C1_Contenu_03-02.html) (consulté le 20.07.2016)

[25] Barth, Howard. Modern methods of particle size analysis. Chichester: Wiley& sons, 1984, p. 173-210

[26] HORIBA. Understanding particle size distribution calculations [en ligne] (2017). Disponible sur: <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/education/general-information/data-interpretation/understanding-particle-size-distribution-calculations/> (consulté le 01.02.2017)

[27] L.Dédieu, A.Martin-Rodriguez, H.Roques, C.Hort, M.rola. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, Tribune de l'eau n°571/5-sept/oct. 1994, p3-19

[28] Grasby, Stephen. Naturally precipitating vaterite ( $\mu$ -CaCO<sub>3</sub>) spheres: unusual carbonates formed in an extreme environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 67, Issue 9, p. 1659-1666

[29] S.H.Lin, S.C.Dexter, Effects of temperature and magnesium ions on calcareous deposition. *Corrosion*, Vol 44, N°9, 1988, p615-622

[30] Pääkkönen et al., Crystallization fouling of CaCO<sub>3</sub>, effect of bulk precipitation on mass deposition on the heat transfer surface, 2009 [en ligne]. Disponible sur : [http://heatexchanger-fouling.com/papers/papers2009/30\\_Paaekkoenen\\_F.pdf](http://heatexchanger-fouling.com/papers/papers2009/30_Paaekkoenen_F.pdf) (visité le 04.08.2016)

[31] W. Augustin,, M. Bohnet. The influence of the ratio of free hydrogen ions on crystallisation fouling. *Chemical Engineering and Processing*, 1995, Vol. 34, pp. 79-85

[32] E. Abouali, O. Jean et J. Lédion, Influence du cuivre et du zinc sur le pouvoir entartrant de l'eau, 1996, *Journal européen d'hydrologie* 27, 109-126

[33] Supermanu. Onda electromagnética : una oscilacion junto al campo eléctrico y al campo magnético para untar, vibrante modelo de dipolo (2007) [en ligne]. Disponible sur : [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/35/Onde\\_electromagnetique.svg/1071px-Onde\\_electromagnetique.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/35/Onde_electromagnetique.svg/1071px-Onde_electromagnetique.svg.png) (consulté le 18.02.2017)

[34] Roussel, J. FEMTO - Cours d'électromagnétisme. Champ magnétique créé par des courants électriques [en ligne] (201) Disponiblesur : [http://femto-physique.fr/electromagnetisme/biot\\_et\\_savart.php](http://femto-physique.fr/electromagnetisme/biot_et_savart.php) (consulté le 05.03.2017)

- [35] Khan Academy, Electrostatics – Coulomb’s law (2017) [en ligne]. Disponible sur : <https://ka-perseus-images.s3.amazonaws.com/6db3d4851432e3cded684cd6748f779fea347f52.svg> (consulté le 24.03.2017)
- [36] Alloprof, Bibliothèque virtuelle – Le champ électrique et la loi de Coulomb [en ligne] (2016). Disponible sur : <http://www.alloprof.qc.ca/BV/pages/s1156.aspx> (visité le 27.02.2017)
- [37] Maschen. Lorentz force on a charged particle. (2012) [en ligne]. Disponible sur: [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Lorentz\\_force\\_particle.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Lorentz_force_particle.svg) (consulté le 06.07.2016)
- [38] Zhao, Y. Zhao, L. Wei, X. Han, B. and Yan, H. Effect of magnetic field on enthalpy of solution of KCl in water. 1995, J. Therm. Anal. Calorim. 45, p13-16.
- [39] Symons, Martin. Water structure: unique but not anomalous, Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, Vol. 359, No. 1785, Structures of Water and Aqueous Solutions (Aug. 15, 2001), pp. 1631-1646
- [40] University of Hawaiï at Manoa, Hydrogen Bonds Make Water Sticky (2017) [en ligne]. Disponible sur: [https://manoa.hawaii.edu/exploringourfluidearth/media\\_colorbox/1062/media\\_original/en](https://manoa.hawaii.edu/exploringourfluidearth/media_colorbox/1062/media_original/en) (consulté le 11.01.2017)
- [41] V. V. Novikov and E. E. Fesenko, Hydrolysis of some peptides and proteins in a weak combined magnetic field, Biophysics 46 (2001) 233-238
- [42] Stillinger, Franck. Water revisited, 1980, Science 209, n°4455, p.451-457
- [43] Proceedings of the International meeting of Antiscale magnetic treatment, School of Water Sciences, Cranfield University, UK, 1996
- [44] Baker, J.S. Judd, Simon. Magnetic amelioration of scale formation. 1996, Water Research 30, 247–260.
- [45] Chibowski. Emil, Hotysz, Lucyna. Szczes, Alexandra. Adhesion of in situ precipitated calcium carbonate in the presence and absence of magnetic field in quiescent conditions on different solid surfaces. 2003, Water Res. 37, 4685–4692.
- [46] Barrett, R.A., Parsons, S.A. The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation. 1998, Water Research. 32 (3), 609–612.

- [47] Higashitani, K., Kage, A., Katamura, S., Imai, K., Hatade, S. 1993. Effects of magnetic field on formation of CaCO<sub>3</sub> particles. *J. Colloid Interf. Sci.* 156, p.90–95.
- [48] Gamayunov, N.I., 1983. Coagulation of suspension after magnetic treatment. *Journal of applied chemistry*, 56, p.975–982
- [49] Ferreux, M. 1992. Rôle d'un traitement magnétique sur la cristallogénèse du carbonate de calcium dans les eaux entartrantes. Ph. D. Thesis, University of Besancon, France.
- [50] Coey, J.M.D., Cass, S., 2000. Magnetic water treatment. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 209, p.71–74.
- [51] Knez, S., Pohar, C., 2005. The magnetic field influence on the polymorph composition of CaCO<sub>3</sub> precipitation from carbonized aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface science*, n°281, p.377–388
- [52] Kobe, S., Drazic, G., McGuinness, P.J., Strazisar, J., 2001. The influence of the magnetic field on the crystallization form of calcium carbonate and the testing of a magnetic water treatment device. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 236 (1-2), 71–76
- [53] Gabrielli, C., Maurin, G., Poindessous, G., Rosset, R., 1999. Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process. *Journal of Crystal Growth* 200 (1-2), 236–250.
- [54] Kronenberg, K.J., 1985. Experimental evidence for effects of magnetic fields on moving water. *IEEE Transactions on Magnetics*, 21 (5), 2059–2061.
- [55] W. K. Lewis, W. G. Whitman (1924). *Principles of Gas Absorption*. *Ind. Eng. Chem.*, 1924, 16 (12), pp 1215–1220

## *Serment de Galien*

*Je jure, en présence des maîtres de la faculté, des conseillers de l'ordre des pharmaciens et de mes condisciples :*

*D'honorer ceux qui m'ont instruit dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle à leur enseignement;*

*D'exercer, dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de l'honneur, de la probité et du désintéressement;*

*De ne jamais oublier ma responsabilité et mes devoirs envers le malade et sa dignité humaine.*

*En aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser des actes criminels.*

*Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.*

*Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.*

## **Cristallisation sous champ magnétique : Etude de la précipitation du carbonate de calcium et application dans le phénomène d'entartrage**

*Mots-clés : précipitation, champ magnétique, carbonate de calcium, entartrage, procédé*

L'eau est une matière première primordiale pour l'industrie. Elle intervient comme solvant dans de nombreux procédés ou comme fluide caloporteur dans les échangeurs de chaleur par exemple. Cependant, les ions qu'elle contient conduisent à la formation de tartre, responsable de difficultés opérationnelles majeures telles qu'une réduction du débit et de l'efficacité de filtration ou de transfert, la détérioration de valves ou même une obstruction des canalisations. Un des procédés actuels de lutte contre l'entartrage est l'utilisation d'acide qui mais cela entraîne cependant des arrêts de production, l'utilisation de larges volumes pouvant être délétère pour l'environnement et accélérant la corrosion. Ce document présente l'étude d'un moyen alternatif de lutte contre la formation de tarte, à savoir l'application d'un champ électromagnétique dans le réseau d'eau.

L'influence d'un champ électromagnétique sur la précipitation du carbonate de calcium sera déterminée. Pour cela, les mécanismes mis en jeu dans la formation des premiers germes seront identifiés ainsi que les facteurs influençant la nucléation. Diverses expériences sont réalisées en conditions diluées, en présence ou non d'un champ magnétique. Le tout permettra d'évaluer l'intérêt du champ magnétique pour la prévention des dépôts calcaires.

## **Crystallization under magnetic field: influence on the precipitation of calcium carbonate and application in scaling phenomenon**

*Key words: precipitation, magnetic field, calcium carbonate, process, scaling*

Water is a major raw material for Industry. It can be used directly in the process or serve as a heat transfer fluid or coolant, for instance in heat exchangers. However, ions contained in water lead to the formation of limescale. Calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) is known to be one of the main components of scale that is commonly found in the chemical and related industries. Calcium carbonate scale often grows extensively on equipment and parts, causing major operational difficulties such as reduction/blockage of the flux, reduced transfer capacity, leaking valves. An existing treatment relies in the use of acid but leads to a discontinuous production mode. The use of large volumes of acid can be harmful to the environment and accelerate corrosion. Here, we study an alternative treatment, which consists in the application of an electromagnetic field in the circulation loop. The objective is the scaling control induced by calcium carbonate precipitation.

The influence of an electromagnetic field on the precipitation process is studied. Several experiments are then carried out on diluted calcium carbonate solutions, in the presence or absence of an electromagnetic field. The mechanisms that take place during the early stages of nuclei formation are described and the interest of the electromagnetic field on deposit prevention is assessed.