

Faculté : TECHNOLOGIE
Département : GENIE DES PROCÉDES
Domaine : Sciences et Technologie
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique



Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

Optimisation des paramètres opératoires influençant la sonocrystallisation de l'acide oxalique.

Présenté par : *BAHAZ Dounias*

LEMOUCHI Tasnim

Encadrant : *GUILANE Sarra*

MCB

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA

Jury de Soutenance :

Djerad Souad	Pr	UBMA	Président
Guilane Sarra	MCB	UBMA	Encadrant
Moumeni Ouarda	MCA	UBMA	Examineur

Année Universitaire : 2022/2023

Résumé

L'objectif de ce travail de fin d'études est l'optimisation par plan d'expérience des paramètres opératoires influençant sur la sonocrystallisation par refroidissement de l'Acide oxalique. Le Après un choix approprié de trois facteurs : Température , la vitesse d'agitation et le temps de sonolyse quinze expériences ont conduit à un modèle mathématique du second degré reliant la réponse (le rendement de cristallisation et le temps d'induction) aux ces facteurs et permettant une bonne maîtrise du processus de cristallisation . Enfin, l'étude a permis la connaissance des conditions optimales nécessaires pour l'obtention d'un meilleur rendement de la cristallisation de l'acide oxalique, plus du temps d'induction .

Mots clé : Acide oxalique, ultrasons, cristallisation, sonocrystallisation, optimisation.

ABSTRACT

The ultrasound-assisted crystallization process has promising potentials for improving process efficiency and modifying crystalline product properties.

The objective of this end-of-studies work is the optimization of the parameters influencing the crystallization of a product Oxalic acid dihydrate marketed under the name sorrel salt, ethanedioic acid.

This work presents an experimental study which relates to the measurements of the solubility, the width of the metastable zone and the optimization of the parameters influencing the efficiency of crystallization by cooling in the presence of ultrasound, by the use of the method of Box Behnken type response surfaces. After an appropriate choice of three factors: Temperature, stirring speed, sonolysis time fifteen experiments led to a second-degree mathematical model linking the response (the crystallization yield and the time of induction) to these factors and allowing good control of the crystallization process. Finally, the study allowed the knowledge of the optimal conditions necessary for obtaining a better yield of the crystallization of oxalic acid dihydrate, more induction time.

The results of the optimizations are verified in the laboratory by two methods: Conventional and in the presence of Ultrasound. This study shows the efficiency of crystallization in the presence of ultrasound.

Keywords: Oxalic acid dihydrate , ultrasound, crystallization, sonocrystallization, optimization.

ملخص

تتميز عملية التبلور بمساعدة الموجات فوق الصوتية بإمكانيات واعدة لتحسين كفاءة العملية وتعديل خصائص بلورات المنتج .

الهدف من هذا العمل هو تحسين المعلمات التي تؤثر على تبلور منتج ثنائي هيدرات حمض الأوكساليك الذي يتم تسويقه تحت اسم ملح حميض ، حمض إيثانديوك .

يقدم هذا العمل دراسة تجريبية تتعلق في قياسات القابلية للذوبان ووقت الحث وعرض المنطقة المستقرة وتحسين المعلمات التي تؤثر على كفاءة التبلور عن طريق التبريد في وجود الموجات فوق الصوتية ، وذلك باستخدام طريقة أسطح الاستجابة (Box .Behnkn) بعد الاختيار المناسب لثلاثة عوامل: درجة الحرارة ، وسرعة التحريك ، وزمن التحلل الصوتي ، أدى إجراء خمسة عشر تجربة إلى نموذج رياضي من الدرجة الثانية يربط الاستجابة (محصول التبلور ووقت الاستقراء) بهذه العوامل والسماح بالتحكم الجيد في عملية التبلور. أخيرًا ، سمحت الدراسة بمعرفة الظروف المثلى اللازمة للحصول على عائد أفضل لتبلور ثنائي هيدرات حمض الأوكساليك ، ووقت الحث.

يتم التحقق من نتائج التحسينات في المختبر بطريقتين: تقليدية وفي وجود الموجات فوق الصوتية .
توضح هذه الدراسة كفاءة التبلور في وجود الموجات فوق الصوتية.

الكلمات المفتاحية : حمض الاكساليك ، الموجات فوق الصوتية ، التبلور ، البلورة الصوتية ، التحسين.

Remerciements

Nous remercions tout d'abord le bon « Dieu », le tout puissant de nous avoir donné la santé le courage, la volonté et la patience de réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude et notre profond respect à notre directrice de mémoire **Madame GUILANE Sarra**, Docteur à l'Université Badji Mokhtar – Annaba. Pour avoir dirigé ce travail, pour ces conseils prodigieux, ses encouragements, sa responsabilité, sa disponibilité ainsi que sa patience.

Nos sincères remerciements et gratitude vont à **Madame DJERRAD Souad**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba et directrice du Laboratoire de Génie de l'Environnement de nous avoir accueilli dans de très bonnes conditions au niveau de laboratoire de Génie de l'Environnement et d'avoir accepté d'examiner et de critiquer ce travail.

Nous remercions aussi Madame **MOUMENI Ouarda**, Docteur à l'université Badji Mokhtar-Annaba, pour avoir accepté de juger ce travail.

Nos vifs remerciements vont à nos familles pour leur soutien tout au long de notre parcours universitaire. Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible

Enfin, nous voudrions remercier tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

A tous nos amis (es) et les étudiants du département génie des procédés de la promotion.

TABLE DES MATIERES :**LISTE DES FIGURES****LISTE DES TABLEAUX****INTRODUCTION GENERALE 1****PARTIE I :****REVUE BIBLIOGRAPHIQUE****REVUE BIBLIOGRAPHIQUE..... 4****I/LA CRISTALLISATION 4****I-1/ GENERALITE..... 4****I-2/NOTIONS DE BASE DE LA CRISTALLISATION..... 5****I-2-1/Solubilité 5****I-2-2/Solution 6****I-2-3/Concentration 6****I-2-4/ Courbe de solubilité 7****I-2-5/ Sursaturation 8****I-2-6/ Temps d'induction 8****I-3/ DIFFERENTS MODES D'OBTENTION DE LA SURSATURATION 10****I-3-1/ Le refroidissement..... 10****I-3-2/ Le refroidissement par évaporation du solvant sous-vide 10****I-3-3/ l'addition d'un co-solvant..... 10****I-3-4/ La congélation. 10****I.4 /MECANISME DE CRISTALLISATION 10****I.4.1/Nucléation (ou Germination) 11****I-4-1-1/Nucléation primaire 12****I-4-1-2/La nucléation secondaire..... 12****I-4-1-3/Comparatif des différents mécanismes de germination..... 13****I-4-2/Croissance..... 13****I-5/TYPE DE CRISTALLISATION..... 14****I-6/LES FACTEURS INFLUENCENT SUR LA CRISTALLISATION..... 15****I-7/MORPHOLOGIE CRISTALLINE..... 16****I-8/POLYMORPHISME..... 17****I-9/FACIES CRISTALLIN..... 17**

I-10/LES DIFFERENTES FORMES CRISTALLINES	18
II/ ULTRASONS ET SONOCHIMIE II-1/ GENERALITES SUR LES ULTRASONS.....	21
II-1-1/Origine et développement des ultrasons	22
II-1-2/Définition.....	23
II-2/DES ONDES ULTRASONORES.....	23
II-2-1/Les ondes	23
II-2-2/ Une onde sonore.....	24
II-2-3/Génération des ondes ultrasonores	24
II-2-3-1/Sifflet acoustique	25
II-2-3-2/Magnétostriction	25
II-2-3-3/Les céramiques piézo-électriques.....	25
II-3/CAVITATION ULTRASONORE II-3-1/Définition.....	26
II-3-2/Origine de la cavitation :	26
II-3-3/Dynamique d'une bulle de cavitation.....	26
II-3-3-1/Naissance	26
II-3-3-2/Croissance	27
II-3-3-3/Effondrement et sonoluminescence.....	27
II-3-4/Diffusion rectifiée	28
II-3-5/Cavitation transitoire.....	29
II-3-6/Cavitation stable	29
II-3-7/Modèles théoriques	30
II-3-7-1/Théorie du point chaud.....	30
II-3-7-2/Zone de réactivité sonochimique.....	30
II-4/PARAMETRES OPERATOIRES AFFECTANT LA CAVITATION ACOUSTIQUE	31
II-4-1/La puissance acoustique(ou intensité ultrasonore).....	31
II-4-2/Pression de vapeur du liquide	31
II-4-3/Pression extérieure	31
II-4-4/La fréquence	32
II-4-5/Température	32
II-4-6/Viscosité du milieu	32
II-4-7/Présence de gaz.....	33
II-5/TYPES DE REACTEUR SONOCHIMIQUE	33

II-5-1/Bains à ultrasons	33
II-5-2/Sondes ultrasoniques.....	33
II-5-3/Réacteurs « cup-horn »	33
II-5-4/Réacteurs « sifflets ».....	34
II-6/EFFETS PHYSIQUES DES ULTRASONS.....	34
II-6-1/Effets thermiques.....	34
II-6-2/Courants acoustiques.....	34
II-6-3/Geysier acoustique.....	34
II-6-4/Courant de microagitation (microstreaming).....	34
II-7/EFFETS CHIMIQUES DES ULTRASONS EN SOLUTION.....	35
II-7-1/Sonolyse de l'eau	35
II-8/ LES APPLICATIONS.....	35
II-8-1/Le dégazage	36
II-8-2/Nettoyage.....	36
II-8-3/ Emulsification-homogénéisation	36
III- GENERALITE SUR L'ACIDE OXALIQUE DIHYDRATE	36
IV- PLANS D'EXPERIENCES.....	39
IV-1/GENERALITES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES	39
IV-1-1/Rappel historique.....	40
IV-2/ÉLEMENTS DE METHODOLOGIE ET DE TERMINOLOGIE.....	41
IV-2-1/ Réponse	41
IV-2-2/Facteur.....	41
IV-2-3/Domaine expérimental et domaine d'étude.....	41
IV-2-4/ Variables centrées réduites	42
IV-2-5/Matrice d'expérience	42
IV-2-6/ Plan d'expérimentation.....	42
IV-2-7/ Effet d'un facteur	43
IV-2-9/Méthodologie expérimentale	43
IV-3/THEORIE D'OPTIMISATION EXPERIMENTALES.....	43
IV-3-1/ Méthodes classiques	44
IV-3-2 /Méthodes des plans d'expériences.....	44
IV-3-2-1/Intérêt des plans d'expériences	44
IV-4/DIFFERENTS TYPES DU PLAN D'EXPERIENCE.....	45

IV-4-1/Plans de surface et la méthodologie de surface de réponse	45
IV-4-1-1/Plans de Box-Behnken.....	45
IV-4-1-2/Plan composite	46
IV-4-2/Autres types de plans d'expériences	47
IV-5/LOGICIELS DE PLANIFICATION D'EXPERIENCES.....	48
IV-6/ANALYSE DE LA VARIANCE (ANOVA).....	48
CONCLUSION.....	48
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	50

PARTIE II :

INTRODUCTION.....	57
I-1/MATERIEL ET METHODES	58
I-1-1/Réactif.....	58
I-1-2/Montage expérimentale	58
I-1-2-1/La cristallisation par la méthode conventionnelle	Erreur ! Signet non défini.
I-1-2-2/La cristallisation en présence d'ultrasons.....	Erreur ! Signet non défini.
I-1-3/PROCEDURE EXPERIMENTALE	59
I-2/RESULTATS ET DISCUSSION	61
I-2-1/ETUDE EXPERIMENTALE	61
I-2-1-1/Détermination de la solubilité.....	61
I-2-1-2/Détermination de la largeur de la zone métastable	62
I-2-2/Optimisation par le plan d'expérience Box -Behnken.....	64
I-2-2-1/Choix du plan d'expérience	64
I-2-2-2/Choix des paramètres opératoires	64
I-2-2-3/Construction de la matrice d'expérimentation.....	64
I-3/Optimisation le temps d'induction.....	65
I-3-1/Le temps d'induction expérimental	66
I-3-2/Analyse statistique des résultats.....	67
I-3-2-1./Analyse de la variance (ANOVA).....	67
I-3-2-2/Modèle mathématique	68
I-3-2-3/Le diagramme des effets principaux.....	69

I-3-2-4/Diagramme des interactions.....	70
I-3-2-5/Représentation graphique de temps d'induction théorique en fonction de temps d'induction mesurée	70
I-3-2-6/Graphiques du contour et surface des réponses	71
I-3-2-7/Diagrammes d'optimisation le temps d'induction.....	74
I-4/Optimisation le rendement de cristallisation	75
I-4-1/Rendement expérimental.....	75
I-4-2/Analyse statistique des résultats.....	76
I-4-2-1/Analyse de la variance (ANOVA)	76
I-4-2-2/Modèle mathématique	77
I-4-2-3/Le diagramme des effets principaux.....	78
I-4-2-4/Diagramme des interactions.....	79
I-4-2-5/Représentation graphique de rendement théorique en fonction de rendement mesurée	80
I-4-2-6/Graphiques du contour et surface des réponses	81
I-4-2-7/Diagrammes d'optimisation.....	83
I-5/Comparaison entre la cristallisation par la méthode conventionnelle et en présence d'ultrasons.....	84
CONCLUSION.....	86
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	88
CONCLUSION GENERALE	89

LISTE DES FIGURES

PARTIE I :

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I-1 : Courbe d'équilibre liquide -solide (solubilité).

Figure I-2 : Concentration en soluté en fonction de la température.

Figure I-3 : Courbe de désursaturation en fonction du temps.

Figure I-4 : Classification des nucléations

Figure I-5: Allure typique de l'emplacement des courbes de sursaturation (limites de métastabilité) associées aux différents mécanismes de germination.

Figure I-6 : Profil de la concentration autour d'un cristal.

Figure I-7: Divers facies dans le même système cristallin (1) prismatique, (2) pyramidal, (3) tabulaire

Figure I-8: Principales formes des cristaux.

Figure II-1 : Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance.

Figure II-2 : Domaine ultrasonore et ses applications

Figure II-3 : Propagation d'onde ultrasonore, (a) onde sphérique , (b) onde plane.

Figure II-4 : l'ensemble des ondes électromagnétiques.

Figure II-5 : Piézoélectricité.

Figure II-6 : Dynamique d'une bulle de cavitation

Figure II-7: Évolution de la taille d'une bulle de cavitation

Figure II-8 : Sites de réactivité sonochimique selon la théorie du point chaud.

Figure III-1 : Structure chimique de l'acide oxalique (Formule topologique).

Figure IV-1 : Vocabulaire de base des plans d'expérience

Figure IV-2 : Définition du domaine d'étude.

Figure IV-3: Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs

Figure IV-4 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs .Les points factoriels sont en noirs , les points en étoile sont en gris clair , les points centraux sont en blanc.

PARTIE II :

Figure I-1 : Montage expérimentale-Méthode conventionnelle.

Figure I-2: Montage expérimentale- sonocrystallisation.

Figure I-3 : La solubilité de l'acide oxalique dihydraté en fonction de température

Figure I-4: Diagramme des effets principaux pour le temps d'induction.

Figure I-5: Diagramme d'interactions pour le temps d'induction.

Figure I-6: Représentation du Temps induction théorique en fonction de celui expérimental.

Figure I-7: Surface de réponse pour Vitesse d'agitation/Température

Figure I-8 : Diagramme de contour pour Vitesse d'agitation/Température.

Figure I-9: Surface de réponse pour Température/temps.

Figure I-10: Diagramme de contour pour Température/temps.

Figure I-11 : Profil de prévision des conditions optimales de Temps induction.

Figure I-12: Effets des facteurs sur le rendement .

Figure I-13: Diagramme d'interactions.

Figure I-14 : Représentation du rendement expérimental en fonction de celui théorique.

Figure I-15 : Surface de réponse pour Température/temps.

Figure I-16 : Diagramme de contour pour Température/temps.

Figure I-17 : Surface de réponse pour Vitesse d'agitation/Température.

Figure I-18 : Diagramme de contour pour Vitesse d'agitation/Température.

Figure I-19 : Diagrammes d'optimisation .

Figure-20: profile de Température avec et sans ultrason en fonction de temps.

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE I :

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau II-1: Caractéristiques des ultrasons selon le type de cavitation.

Tableau III-1 : Propriétés physiques et chimiques de l'acide oxalique dihydrate.

Tableau IV-1 : Exemple des 3 facteurs A, B, C avec modalités codées (-1, 0, 1).

Tableau IV-2: Principaux logiciels de plan d'expériences.

PARTIE II :

Tableau I-1: Largeur de la zone métastable en fonction de la température en présence des ultrasons.

Tableau I.2: Facteurs et domaines étudiés.

Tableau I-3: Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs avec 3 niveaux.

Tableau I-4: Temps d'induction expérimentaux de cristallisation l'acide oxalique dihydrate selon un plan Box-Behnken.

Tableau I-5 : Analyse de la variance de Réponses.

Tableau I-6: Estimation coefficient de régression du temps d'induction.

Tableau I-7:Récapitulatif du modèle.

Tableau I-8:Rendements expérimentaux de cristallisation du l'acide oxalique selon un plan Box-Behnken.

Tableau I-9:Analyse de la variance de Réponses (le rendement).

Tableau I-10 : Estimation coefficient de régression du rendement.

Tableau I-11:Récapitulatif du modèle.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La cristallisation est l'une des procédés les plus utilisées dans de nombreux domaines industriels, notamment dans les industries chimiques, pharmaceutiques et pétrochimiques afin d'obtenir un produit fini ou semi fini à l'état solide de texture contrôlée. Elle attire aujourd'hui beaucoup d'attention dans la conception des propriétés des produits cristallins et l'optimisation de la robustesse et de l'efficacité du processus.

L'application des ultrasons dans les processus de cristallisation a montré des effets sur le temps d'induction, la largeur de la zone métastable, la taille, la forme et le nombre des cristaux formés.

Bien que la technique de cristallisation assistée par ultrasons soit universellement reconnue très efficace, l'origine microscopique des effets des ultrasons sur la nucléation reste à ce jour inexplorée.

Les ultrasons de puissance engendrent dans un liquide la naissance et l'oscillation très violente de milliards de petites bulles de gaz, phénomène appelé cavitation. Le cycle d'une de ces bulles sur une période acoustique consiste en une phase explosive suivie d'une implosion violente, à la fin de laquelle la température du gaz peut atteindre 10000 K, et la pression 1 GPa . Ce phénomène très violent pourrait être à l'origine des effets observés [1].

Les plans d'expériences sont des techniques qui permettent de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse et de les optimiser dans des domaines expérimentaux bien déterminés. On organise une suite d'essais consistant à manipuler les facteurs afin de décrire la méthode permettant d'obtenir la réponse optimale. La méthodologie de surface de réponse (RSM) fait partie des plans d'expériences utilisés pour l'optimisation. C'est une modélisation empirique technique consacrée à l'évaluation de la relation d'un ensemble de facteurs expérimentaux contrôlés et observés avec les résultats.

Dans ce travail, nous proposons une méthode d'optimisation permettant de déterminer le modèle mathématique approprié en appliquant le plan de Box Behnken à 15 essais. Ce modèle permet de mettre en évidence la relation entre les trois paramètres opératoires : la température de sursaturation, la vitesse d'agitation avec deux réponses étudiées à savoir : le temps d'induction et le rendement de cristallisation.

Le document sera sectionné en deux (02) grands parties :

- **La première partie** de ce mémoire est consacrée à la synthèse bibliographique, dans laquelle sont introduites des généralités sur : la cristallisation, les ultrasons, les plans d'expériences, l'Acide oxalique et ses propriétés physico-chimiques.
- **La deuxième partie** c'est une étude expérimentale d'optimisation des paramètres opératoires de la cristallisation en présence d'ultrasons, en se servant des plans d'expériences d'optimisation du type surface de réponse.

PARTIE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE I :

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

La cristallisation à partir d'une solution est une des opérations anciennes les plus pratiquées plus particulièrement pour l'évaporation de l'eau de mer pour isoler du sel. Aujourd'hui, la cristallisation à partir d'une solution est une technique très utilisée dans des différents domaines industriels, par exemple la pharmacie, la chimie et l'industrie alimentaire etc. L'aspect le plus important des plans d'expériences est qu'ils fournissent un cadre mathématique rigoureux permettant de modifier tous les facteurs simultanément et de le faire avec un ensemble raisonnable d'essais expérimentaux. Ils proposent une ou plusieurs stratégies pour résoudre un problème particulier posé par la recherche expérimentale. Des études antérieures portant sur l'influence des ultrasons sur la cristallisation de produits minéraux ou organiques ont montré leurs effets sur le temps d'induction, la largeur de la zone métastable, la taille, la forme et le nombre des cristaux formés. Cette partie présente une revue bibliographique sur la cristallisation en général, les phénomènes de la cavitation acoustique, les plans d'expérience et aussi sur la sonocristallisation et ses applications.

I/LA CRISTALLISATION

I-1/ GENERALITE

La cristallisation est une opération unitaire de génie chimique qui peut être définie comme un changement d'état durant lequel un solide cristallin est formé à partir d'une phase gazeuse ou liquide (solide fondu ou solution).

On ne distingue que trois types de cristallisation selon qu'elles se produisent dans en solution, en phase vapeur (sublimation suivie d'une condensation solide) ou en bain fondu (fusion suivie d'une cristallisation). De manière générale, le phénomène de cristallisation en solution se compose d'un certain nombre de sous-mécanismes sont régis par deux paramètres de base : la concentration et la sursaturation dont les deux principaux sont la germination et la croissance. La germination est le mécanisme par lequel la formation d'un cristal est amorcée. Elle correspond à la naissance au sein de la solution, du fait de fluctuations locales favorables de concentration en soluté, de ce qu'on

appelle un germe. Une fois créé ,un germe agit comme un centre de cristallisation sur lequel les molécules de soluté vont venir se déposer par le mécanisme de croissance. La croissance est le mécanisme qui conduit à l'augmentation de la taille des cristaux.

Les cristaux formés doivent ainsi répondre à des spécifications bien définies en fonction de l'application envisagée aussi bien en termes de morphologie, faciès, polymorphisme ,taille, distribution de taille, ... Ces caractéristiques sont importantes dans le sens où, d'une part, elles influencent le coût et l'efficacité des opérations situées en aval de l'opération de cristallisation (filtration, séchage, broyage, conditionnement) et, d'autre part, elles conditionnent prioritairement l'aptitude des cristaux à satisfaire les spécifications requises par l'application finale. Afin de parvenir à la maîtrise, i.e. au contrôle et à la prédiction, de la qualité des cristaux produits, une caractérisation et une compréhension de l'effet qu'ont les conditions opératoires sur les caractéristiques importantes des cristaux sont cruciales.

L'intérêt principal de cette opération réside dans le fait qu'elle permet, via la production de cristaux, de réaliser la purification du soluté et sa séparation du solvant en une seule étape .De plus, cette opération présente une haute efficacité et des coûts d'investissement et d'opération relativement faibles comparativement aux autres techniques de séparation (telle que la distillation, l'extraction liquide-liquide,) ce qui constitue un avantage très important [2].

I-2/NOTIONS DE BASE DE LA CRISTALLISATION

I-2-1/Solubilité

La solubilité d'un composé est définie comme la quantité maximale de ce composé que l'on peut dissoudre dans un solvant donné, dans des conditions de pression, de température et de pH données. La solubilité est une constante physique caractéristique d'un soluté dans un milieu solvant donné, dans des conditions fixes de P, T et pH. Un soluté peut avoir différentes valeurs de solubilité en fonction du milieu de solubilisation. Il se peut qu'un soluté présente une solubilité importante dans un solvant donné, on dit qu'il est « soluble », ce même soluté peut être trop peu soluble dans un autre solvant et on le qualifiera alors d' «insoluble » . D'un point de vue thermodynamique, elle se définit soit par l'égalité entre les fugacités des phases liquide et solide d'un soluté, soit par l'égalité des potentiels chimiques [3].

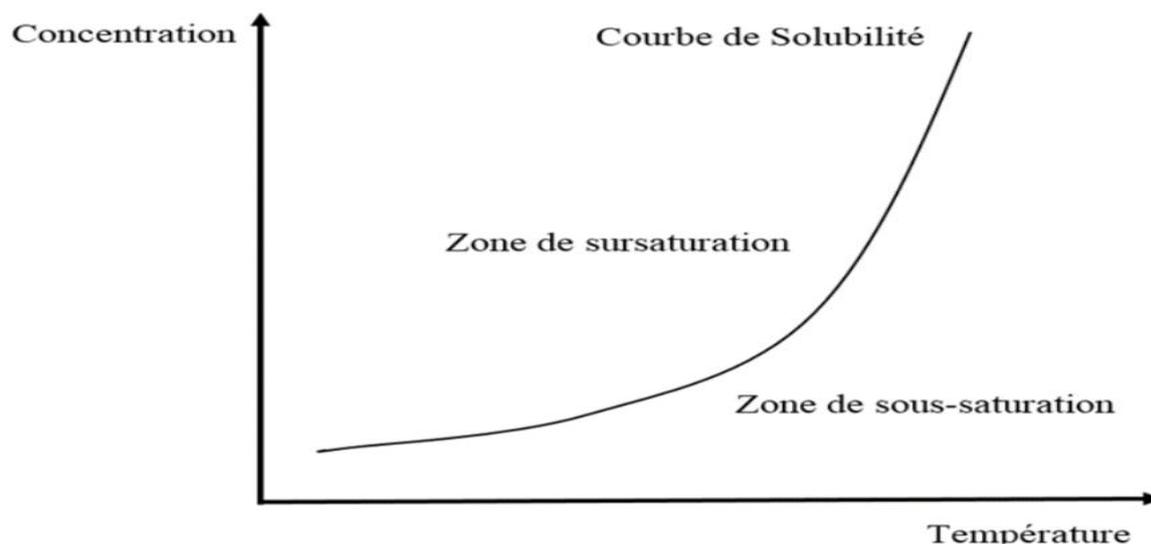


Figure I-1 : Courbe d'équilibre liquide -solide (solubilité).

L'augmentation de la solubilité se fait le plus souvent en augmentant la température, dans ce cas on parle de la solubilité « directe ». La courbe présentée sur la Figure I-1 montre bien l'augmentation de la solubilité lorsque la température augmente. En-dessous de la courbe d'équilibre, la saturation n'est pas atteinte, donc aucun cristal ne peut se former dans ces conditions. Au-dessus de la courbe, la solution est saturée ce qui provoque l'apparition de cristaux ainsi que leur croissance. Un cas particulier peut être rencontré avec certains systèmes qui présentent une diminution de leur solubilité en augmentant la température. Il s'agit ici de la solubilité « inverse ». Ce phénomène est rencontré avec quelques molécules comme l'aprotinine (BPTI) dans le Bromure de sodium, et la solubilité du phosphate de fer dihydraté dans l'acide phosphorique (H_3PO_4). La solubilité dépend de plusieurs paramètres tels que la nature du solvant ou la présence d'un anti-solvant, la température, le pH et la présence d'impuretés.

I-2-2/Solution

Une solution est un mélange liquide homogène de plusieurs composés. Le constituant majoritaire est communément appelé solvant. Il se peut certaines fois que plusieurs espèces jouent ce rôle (co solvants). Les autres composés sont alors nommés solutés [4].

I-2-3/Concentration

La concentration définit la quantité d'un soluté présente dans une quantité donnée de solution ou de solvant.

I-2-4/ Courbe de solubilité

La courbe de solubilité représente la variation de la solubilité en fonction de la température à une pression fixe. Ce diagramme (C, T) est une donnée de base de la cristallisation en solution. L'équilibre thermodynamique d'un produit sous forme liquide dans un solvant peut être représenté par sa courbe de solubilité en fonction de la température à pression constante. Ce que nous montrons sur la figure I-2 :

- ✓ **La zone stable ou sous-saturée** : située en dessous de la courbe de solubilité. Dans cette zone la concentration du soluté est inférieure à la solubilité, le rapport de sursaturation $\beta < 1$, tous les cristaux sont dissous dans le solvant donc il n'y a pas de phase solide dans le cristalliseur.
- ✓ **La zone métastable** : Zone métastable située entre la courbe de solubilité et la limite de la zone métastable. Dans cette région la nucléation du solide ne peut pas se produire spontanément mais des cristaux introduits dans cette région peuvent grossir. Dans cette zone, d'importance majeure, le contrôle de la taille finale des cristaux est possible [5]. Si on opère par addition de cristaux d'ensemencement tout près de la courbe de solubilité, on observe des vitesses de croissance trop faibles. Si on opère tout près de la limite de la zone métastable, on favorise la nucléation secondaire [6]. Le niveau de sursaturation optimal pour un processus de cristallisation par ensemencement est donc situé (environ) au milieu de la largeur de zone métastable. .
- ✓ **La zone labile** : c'est la zone où la solution génère des cristaux de manière spontanée. Dans cette zone $\beta > 1$, la solution n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Elle est délimitée par la courbe de limite de saturation. Cette dernière est une fonction relativement complexe des conditions hydrodynamiques, de la température, de la pression et surtout des impuretés, ce qui constitue un problème sérieux pour la modélisation de ce procédé, et donc ce qui cause des incertitudes pour le modèle [7].

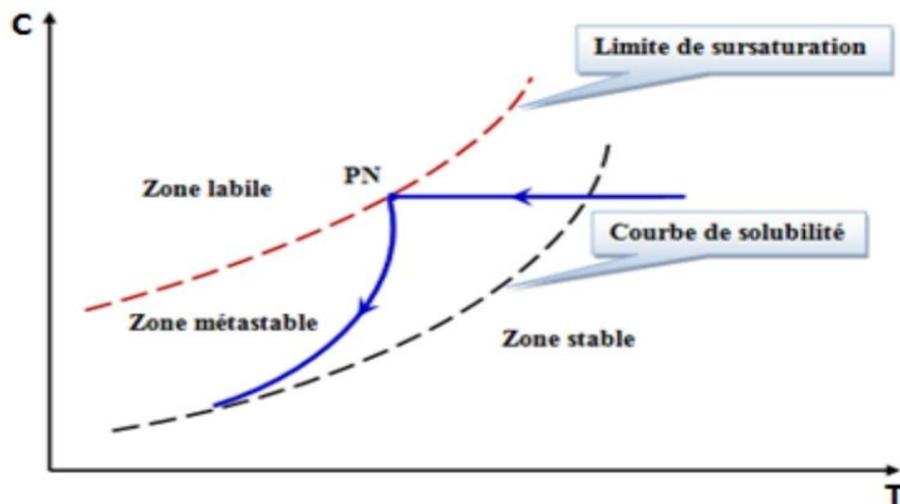


Figure I-2 : Concentration en soluté en fonction de la température.

I-2-5/ Sursaturation

La sursaturation est la différence de potentiel chimique entre la solution sursaturée et le cristal. Pour des raisons cinétiques, il est fréquent d'observer que le système cristal/solution n'est pas en l'état d'équilibre thermodynamique. On observe que la concentration du soluté est supérieure à la solubilité dans le cas de sursaturation. Une solution sursaturée est une solution qui contient plus de soluté qu'elle ne peut en dissoudre normalement. Ainsi, cette solution est métastable, le système va donc évoluer de manière à tendre vers l'équilibre thermodynamique.

Dans le procédé de cristallisation par refroidissement en vue de l'obtention de cristaux, le composé reste toujours dissous même si on dépasse un peu la limite de solubilité. La différence de potentiel chimique est considérée comme la force motrice permettant de former de petits cristaux ou de faire croître les cristaux. Dans les cas pratiques d'étude de cristallisation, on approxime la sursaturation par l'écart entre la concentration du soluté $C(t)$ et la solubilité $C^*(t)$ [8].

I-2-6/ Temps d'induction

Le temps d'induction est défini comme le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on établit des conditions stables de sursaturation et celui où l'on détecte la variation d'une propriété physico-chimique du système due à la formation des nuclei, plus exactement c'est le temps de latence entre le moment où la sursaturation est créée et le moment où

les premiers cristaux apparaissent. La procédure expérimentale est simple : il faut établir la sursaturation et la maintenir constante, généralement en thermostatant la solution. Puis, il faut détecter l'apparition des premiers cristaux grâce à l'utilisation d'un conductimètre, d'un turbidimètre. La valeur du temps d'induction dépend de l'appareil de mesure utilisé . C'est une méthode très efficace pour étudier l'effet d'additifs ou d'impuretés sur la nucléation [9].

Le temps d'induction, t_{ind} , est la somme de :

- Temps de transition nécessaire au système pour atteindre une vitesse de nucléation et une distribution des essais stationnaires (t_{tr}),
- Temps requis pour la formation d'un nucleus stable (t_n)
- Temps nécessaire au nucleus pour grossir jusqu'à une taille détectable (t_g)

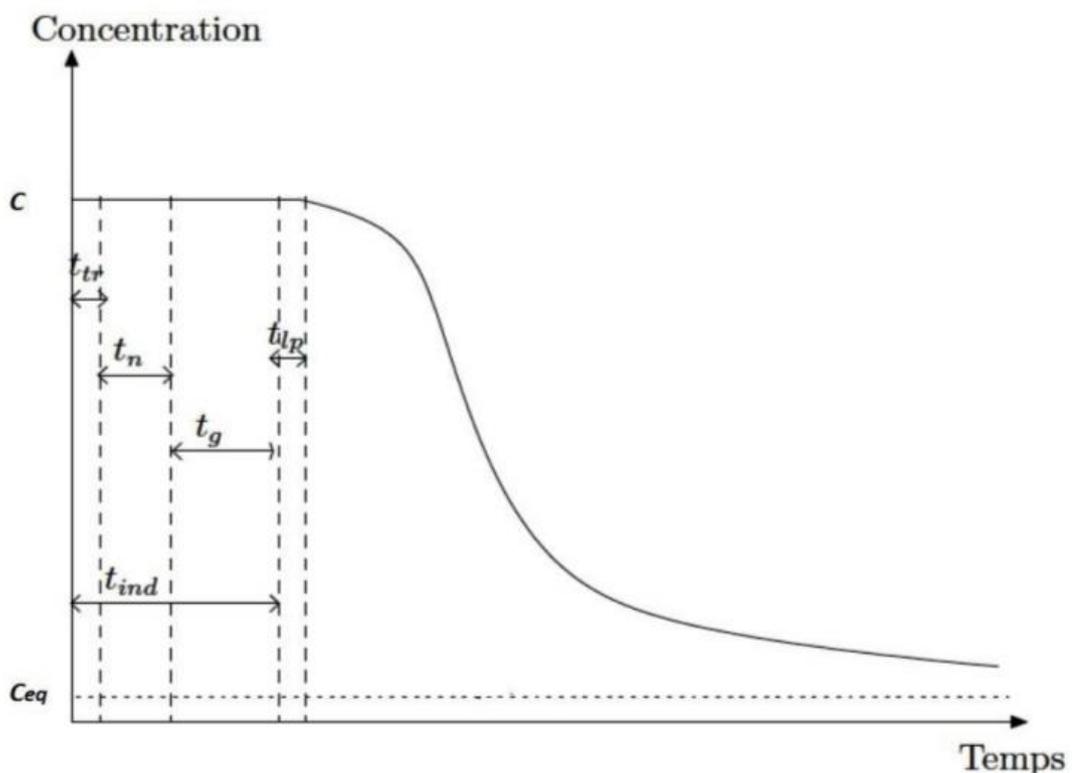


Figure I-3 : Courbe de désaturation en fonction du temps.

I-3/ DIFFERENTS MODES D'OBTENTION DE LA SURSATURATION

Le but de toute opération de cristallisation étant de provoquer la sursaturation. Plusieurs modes d'obtention de la sursaturation et donc de cristallisation peuvent être réalisés. Ils sont souvent choisis en fonction de l'allure de la courbe de solubilité . Parmi ces modes on peut citer :

I-3-1/ Le refroidissement : cette méthode s'applique si la solubilité varie de manière importante avec la température entre la température ambiante et la température de vaporisation du solvant à pression atmosphérique. Dans ce cas, le refroidissement est le moyen le plus évident pour générer cette force motrice [10].

I-3-2/ Le refroidissement par évaporation du solvant sous-vide : lorsque la solubilité ne varie pas ou très peu avec la température, on évapore une partie du solvant sous un vide de plus en plus poussé, ce qui engendre alors une chute de température, une augmentation de la concentration en soluté et, par conséquent, de la sursaturation. Le solvant évaporé peut être condensé et réinjecté dans le cristalliseur. Dans ce cas l'opération est équivalente à un refroidissement simple mais présente l'avantage d'éviter les encrassements des surfaces froides. Ce mode conduit non seulement à un gain d'énergie mais aussi à une productivité plus importante [10].

I-3-3/ l'addition d'un co-solvant : dans lequel la solubilité du soluté est très basse ou nulle. Dans ce cas, on utilise un co-solvant parfaitement miscible avec le premier, mais qui ne solubilise pas le soluté [10].

I-3-4/ La congélation : la congélation du solvant à partir d'une solution augmente la concentration du soluté dans la solution et provoque la sursaturation. Le solvant congelé peut être éliminé par sublimation sous vide [10].

I.4 /MECANISME DE CRISTALLISATION

Le principe récurant pour provoquer une cristallisation est de modifier l'état du système pour engendrer un déséquilibre thermodynamique provoquant l'apparition d'une sursaturation. De ce fait, le système va chercher à retourner à un nouvel état d'équilibre thermodynamique. Pour cela il va provoquer une cristallisation du liquide pour diminuer la concentration en soluté du produit et donc ramener la sursaturation

absolue a une valeur nulle. C'est la naissance de cristaux ainsi que leurs croissances qui consomment la sursaturation.

De nombreuses méthodes existent pour provoquer l'apparition de la sursaturation. Les plus courantes utilisent une évaporation du solvant, une modification de la température ou encore une précipitation [7].

I.4.1/Nucléation (ou Germination)

La nucléation est le mécanisme de naissance des cristaux, et elle définit les manières dont les molécules du soluté forment des germes par la formation d'assemblages moléculaires qui peuvent croître lorsqu'ils dépassent une taille critique.

Le phénomène d'induction de la nucléation peut être accéléré par différents mécanismes : agitation, chocs mécaniques, friction, pression élevée mais aussi par l'application de champs électriques ou magnétiques, d'une étincelle, de lumière UV, de rayons X, de rayons γ , d'irradiation sonore ou ultrasonique.

Le mécanisme de nucléation, qui est souvent distingué en deux parties : nucléation primaire et nucléation secondaire [11].

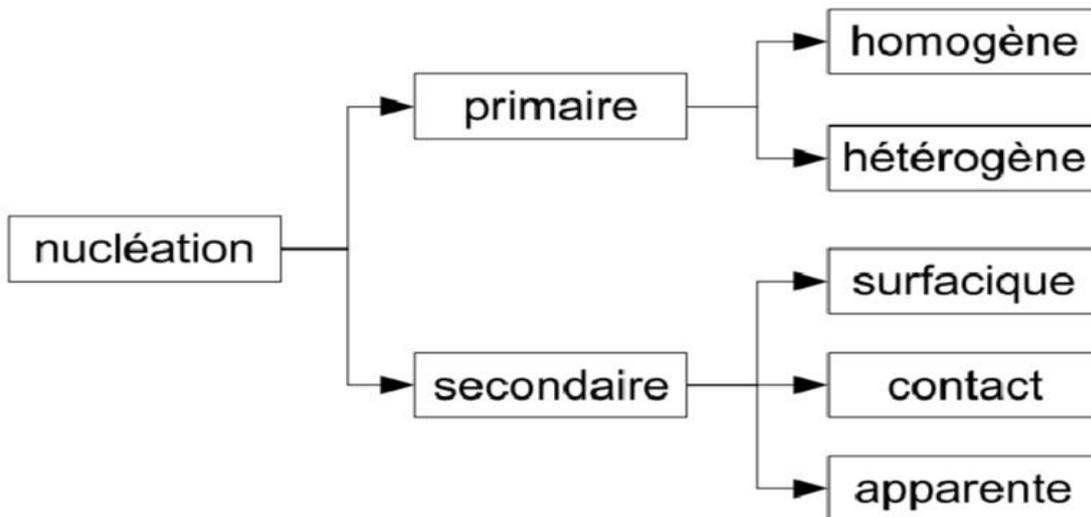


Figure I-4 : Classification des nucléations.

I-4-1-1/Nucléation primaire

-Nucléation primaire hétérogène

On parle de la nucléation primaire hétérogène lorsque des impuretés sont présentes dans la solution de cristallisation. Ce mécanisme est le plus répandu dans l'industrie étant donnée la difficulté ou l'impossibilité d'éliminer toute trace d'impureté du milieu de cristallisation. Plus le germe présente une affinité vis à vis du substrat, plus la nucléation hétérogène sera observée car il y aura de moins en moins de molécules nécessaires pour la formation de germes de taille critique. Les germes vont donc apparaître plus facilement à moindre sursaturation. La sursaturation limite sera donc plus faible, en conséquence, la zone métastable sera plus étroite que dans le cas de la nucléation homogène [12].

-Nucléation primaire homogène

Lorsque les germes se forment au sein de la solution sans contacts particuliers avec les parois du cristalliseur ou d'autres particules solides.

I-4-1-2/La nucléation secondaire

La nucléation secondaire est une nucléation provoquée par l'ensemencement ou la présence de cristaux homogènes déjà formés dans la solution sursaturée. On distingue trois types : la nucléation secondaire de surface, la nucléation secondaire de contact et la nucléation secondaire apparente [10].

- **La nucléation secondaire de surface** : résulte de l'arrachement d'excroissances présentes à la surface des cristaux suite à des forces de cisaillement ou aux chocs entre les cristaux.
- **La nucléation secondaire de contact** : correspond à l'attrition des cristaux suite à des chocs, mais les débris dont le volume est négligeable par rapport aux cristaux sont considérés comme les germes.
- **La nucléation secondaire apparente** : La nucléation apparente concerne les cristaux des semences, les germes apparents sont des débris cristallins collés à la surface des cristaux de semences et sont libérés une fois que la semence est mise en suspension.

I-4-1-3/Comparatif des différents mécanismes de germination

La description des différents mécanismes de germination faite ci-dessus montre que l'occurrence de chacun de ceux-ci se fera à des degrés de sursaturation différents. Ainsi, chacun de ces mécanismes possède une limite de métastabilité (ou courbe de sursaturation), fonction de la sursaturation limite qui lui est propre. La Figure I-5 donne l'allure typique de la position relative des limites de métastabilités des différents mécanismes. On voit ainsi que la germination primaire homogène à la zone de métastabilité la plus étendue ; vient ensuite la germination primaire hétérogène et finalement, les mécanismes de germination secondaire qui se déroulent dès les faibles degrés de sursaturation [13].

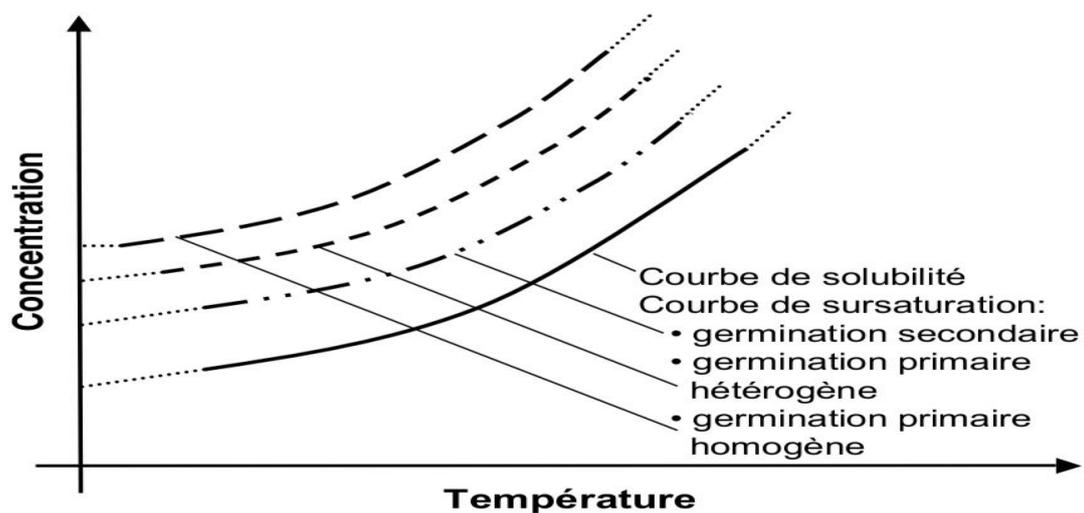


Figure I-5 : Allure typique de l'emplacement des courbes de sursaturation (limites de métastabilité) associées aux différents mécanismes de germination.

I-4-2/Croissance

La croissance cristalline est le processus qui suit la nucléation. Elle se déroule donc en solution sursaturée par augmentation de la taille des germes cristallins stables grâce à l'incorporation d'unités de croissance (molécules, atomes ou ions) dans des sites à haute énergie où elles sont fortement liées au réseau cristallin. La croissance dépend à la fois des caractéristiques propres du cristal (structure, liaisons et défauts) et des caractéristiques du milieu de croissance (sursaturation, température, conditions hydrodynamiques autour du cristal, solvant, additif). La combinaison de ces paramètres

conduit à des mécanismes et il des cinétiques de croissance différents dont découlent des faciès cristallins variés [10].

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).

L'enchaînement de ces deux étapes peut être décrit par un modèle du film (Figure I.6) .

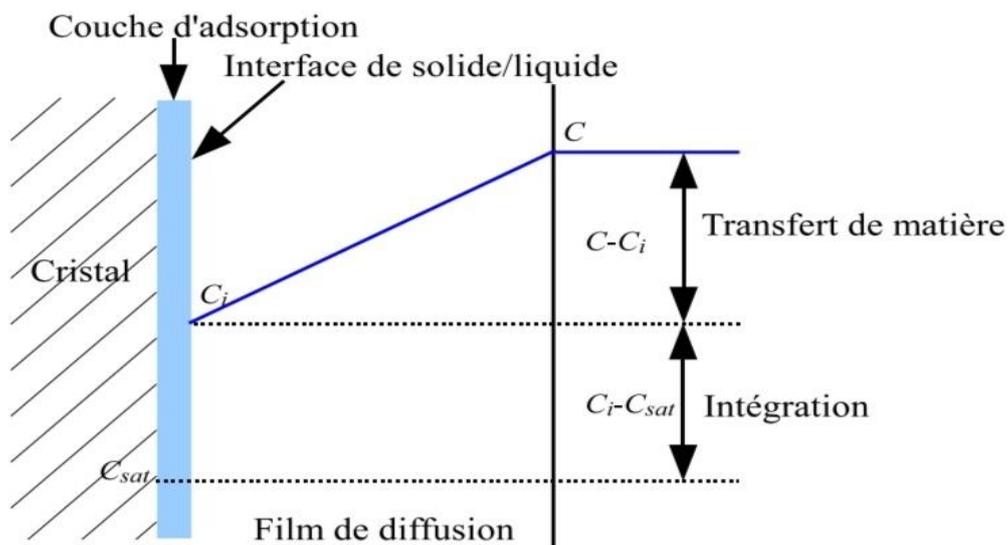


Figure I-6 : Profil de la concentration autour d'un cristal.

I-5/TYPE DE CRISTALLISATION

La cristallisation englobe de nombreux mécanismes plus ou moins complexes. Il est donc important de savoir quels mécanismes interviennent pour pouvoir correctement modéliser ce phénomène. De plus, une cristallisation peut se dérouler dans différents types de cristalliseur (ou réacteur). Le premier paramètre à connaître est le mode de fonctionnement du réacteur : continu ou discontinu, refroidi ou isotherme.

En considérant les réacteurs de type parfaitement agité, deux grandes classes de réacteur peuvent être mises en avant : les réacteurs continus et les réacteurs discontinus. Chaque classe est modélisée à partir des mêmes équations mais en utilisant des simplifications différentes. De plus, il est possible d'avoir un contrôle de la température

du cristalliseur. Pour un réacteur parfaitement agité, les hypothèses faites concernant le cristalliseur sont les suivantes :

- Mélange homogène au niveau moléculaire (local et global).
- Température homogène.

Réacteur continu

Dans le cas d'un réacteur continu, le flux de matière en entrée et le flux de matière en sortie sont égaux et non nuls. De plus la température en sortie du réacteur est égale à la température interne du réacteur. Il en va de-même pour la concentration en produit. Ce type de réacteur est dit stationnaire quand il est en régime permanent et en dehors des phases de démarrage et d'arrêt [7].

Réacteur discontinu

Pour un réacteur discontinu ou "batch", tous les réactifs sont introduits dans le réacteur au démarrage. Le produit est ensuite récupéré à la fin de la cristallisation. Les flux de matière entrant et sortant sont donc nuls. Les concentrations en produit dans le réacteur évoluent au cours du temps et ne sont donc pas constantes. La température de la solution dépend du mode de refroidissement du réacteur [7].

Refroidissement d'un réacteur

Il est possible de refroidir un réacteur pour contrer par exemple une élévation trop importante de la température dans le cas d'une réaction exothermique ou, pour forcer la transformation en modifiant l'équilibre thermodynamique à l'intérieur du réacteur. Pour représenter cela, il faut réaliser un bilan énergétique prenant en compte l'ensemble des échanges thermiques entre le réacteur et le milieu extérieur et aussi entre le produit sous forme solide et liquide [7].

I-6/LES FACTEURS INFLUENCENT SUR LA CRISTALLISATION

Certains des facteurs importants influençant la solubilité sont:

- **Concentration.**
- **Température.**
- **Polarité.**

- **Force ionique**
- **Vitesse d'évolution des conditions opératoires**

Par vitesse d'évolution des conditions opératoires, il faut entendre en général la vitesse de refroidissement. Mais ce peut être aussi la vitesse d'évaporation, d'addition du deuxième solvant ou bien du réactif provoquant la précipitation. Si cette vitesse est faible, on reste dans la zone métastable. Les germes ont le temps de croître; les cristaux sont plus gros et bien formés. Si cette vitesse est grande, on risque de passer dans la zone hétérogène. On obtiendra alors une importante nucléation donc des cristaux plus petits et une granulométrie très étalée [14].

- **Ensemencement**

En discontinu, il est indispensable d'ensemencer si l'on veut obtenir des cristaux dont la taille se rapproche de la valeur souhaitée. En effet, si après avoir ensemencé, on refroidit suffisamment lentement pour ne pas sortir de la zone métastable, les cristaux se formeront par grossissement de la semence. En continu, le problème ne se pose qu'au démarrage de l'opération. Pendant la marche normale l'ensemencement est automatiquement réalisé par les cristaux déjà formés [14].

- **Agitation**

L'agitation en cristallisation est primordiale. Elle consiste à maintenir les cristaux en suspension, opérer le transfert thermique et assurer l'homogénéité de la suspension.

Cependant, il faut noter que l'agitation aura des effets néfastes: broyage des cristaux, formation de germes supplémentaires. L'agitation nécessite de faire un compromis entre ces effets contradictoires. Il convient de choisir avec soin le type d'agitateur, l'intensité d'agitation ainsi que la géométrie du cristalliseur [14].

- **Impuretés de la solution**

Les impuretés agissent diversement sur la nucléation. Au contraire, elles agissent négativement sur la croissance, et peuvent modifier la présentation du cristal en s'adsorbant sélectivement sur une face. Elles peuvent aussi servir de germes, et provoquer la formation de cristaux contenant des inclusions d'impuretés [14].

I-7/MORPHOLOGIE CRISTALLINE

La morphologie, ou habitus, ou structure cristalline, d'un cristal représente la forme géométrique du cristal au sens cristallographique. La morphologie du cristal est

représentée par l'ensemble des formes que peut exhiber le cristal. Une forme cristalline est un ensemble de faces se déduisant les unes des autres par des éléments de symétrie. En principe, la notion de morphologie ne contient pas tout à fait la notion de forme extérieure du cristal. Celle-ci est donnée par le faciès. Des cristaux présentant une même morphologie peuvent avoir des faciès différents.

La morphologie cristalline est un paramètre à prendre en compte car elle impacte directement la qualité du produit obtenu. Elle impacte la stabilité de la molécule, 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) [12].

I-8/POLYMORPHISME

La notion de polymorphisme a été introduite pour la première fois par Martin Heinrich Klaproth en 1788, à propos du carbonate de calcium CaCO_3 qui cristallise suivant trois formes différentes : la vaterite (système hexagonale), l'aragonite (système orthorhombique) et la calcite (système rhomboédrique) cette dernière est la phase la plus stable. En 1809, Humphrey Davy suggère que le diamant est une autre forme du carbone au même titre que le graphite. C'est en 1822 qu'Eilhard Mitscherlich confirma par ses travaux sur le monophosphate de sodium l'existence de formes cristallines différentes. Dès lors la communauté scientifique accepta l'idée, qu'un même composé chimique pouvait exister sous différentes formes solides. Le polymorphisme, donc, traduit la possibilité qu'a une entité chimique organique ou minérale d'exister à l'état solide sous différentes structures cristallines (arrangement interne des atomes ou molécules dans les réseaux cristallins).

Par conséquent, chaque polymorphe a des propriétés physico-chimiques spécifiques comme la température et l'enthalpie de fusion, la densité, la dureté, mais aussi la solubilité et par conséquent la cinétique de dissolution [12].

I-9/FACIES CRISTALLIN

Le faciès est la forme extérieure du cristal, qui est la conséquence du développement relatif des faces entre elles. Il est important de souligner, que la forme de croissance du cristal ne comporte que les faces dont la cinétique de croissance est la plus

lente, qui sont en général des faces de types F . Donc, le faciès présente la topographie du cristal, celle-ci peut être observée à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB) qui permet des résolutions importantes.

Le faciès d'un cristal peut être influencé par plusieurs formes. Le solvant choisi pour l'opération, de cristallisation, la présence des impuretés et la vitesse de croissance. En outre, le changement de solvant entraîne des modifications de la structure interfaciale et par conséquent le changement du faciès [12].

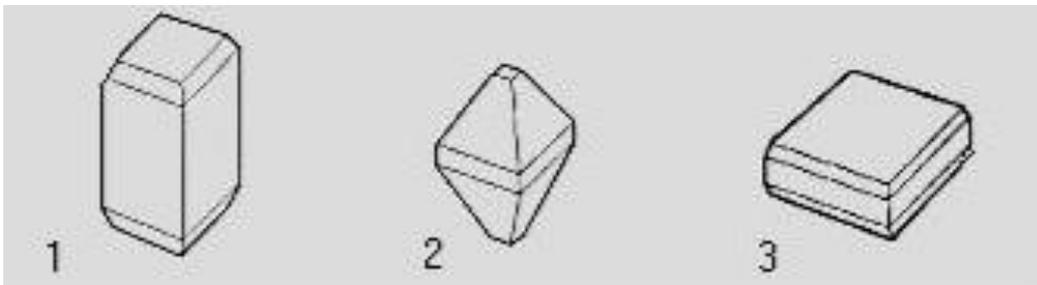


Figure I-7: Divers faciès dans le même système cristallin (1) prismatique,(2)pyramidal,(3) tabulaire.

I-10/LES DIFFERENTES FORMES CRISTALLINES

On connaît 48 différents types de formes cristallines définies par les relations angulaires entre les faces. Parmi ces 48 formes, 32 sont des formes générales représentant les 32 classes cristallines ; 10 sont des formes spéciales et fermées, appartenant au système cubiques ; et 6 sont des formes spéciales et ouvertes (prismes) appartenant aux systèmes hexagonal et quadratique.

✓ **Pédion (Pédian) :**

La forme à une seule face est appelée pédion ou monoèdre. Dans la classe pédiale , aucune face n'est reliée à une autre et chacune constitue une forme en soi, le pédion provient d'un terme grec qui signifie simple. Puisque le pédion n'est relié à aucune autre face par symétrie, chaque symbole de la forme fait référence à une seule face.

✓ **Pinacoïde :** est une forme ouverte constituée par deux faces parallèles entre elles.

✓ **Dôme :** est une forme ouverte constituée par deux faces non parallèles, reliées entre elles par un plan de symétrie.

- ✓ **Prisme** : est une forme ouverte, comprenant 3 faces ou plus se coupant suivant des arêtes parallèles. Selon les éléments de symétrie, il existe plusieurs types de prismes : prisme trigonal composée de trois plans non parallèles, prisme ditrigonal composée de six plans non parallèles, prisme rhombique composée de quatre plans non parallèles, prisme tétragonal, prisme ditétragonal, prisme hexagonal (six plans non parallèles), prisme dihexagonal.

- ✓ **Pyramide** : est une forme ouverte, comprenant 3, 4, 6, 8 ou 12 faces, où toutes les faces se rencontrent, ou peuvent se rencontrer par extension, en un point. Il existe plusieurs types de pyramides : pyramide trigonale composée de trois triangles isocèles, pyramide ditrigonale et pyramide hexagonale composée de six triangles isocèles, pyramide rhombique et pyramide tétragonale (quatre triangles scalènes), pyramide dihexagonale (douze triangles isocèles), pyramide ditétragonale.

- ✓ **Bipyramide** : est une forme fermée comprenant 6, 8, 12, 16 ou 24 faces. Elle est composée de deux pyramides accolées par la base. Donc, ils existent dans les classes de symétrie qui possèdent un plan de symétrie perpendiculaire à un axe de rotation ou de rotation inverse.
 Il existe plusieurs types de bipyramides : bipyramide trigonale, bipyramide ditrigonale, bipyramide rhombique, bipyramide tétragonale, bipyramide ditétragonale, bipyramide hexagonale, bipyramide dihexagonale.

- ✓ **Trapézoèdre** : est une forme fermée dont les faces sont des trapèzes (quadrilatère formé de deux triangles dont l'un est isocèle et l'autre a des côtés inégaux). Il comprend 6 (trigonal), 8 (tétragonal) ou 12 faces (hexagonal). Le trapézoèdre résulte de la combinaison d'axes de rotation d'ordre 3, 4 ou 6 perpendiculaires à un axe de rotation d'ordre 2.

- ✓ **Scalénoèdre** : est une forme fermée comprenant 8 (tétragonal) ou 12 faces (hexagonal). Les faces ont la forme d'un triangle scalène (triangle à côtés inégaux).

- ✓ **Rhomboèdre** : Forme fermée composée de six losanges. Cette forme peut présenter sous deux orientations différant de 180° autour de l'axe ternaire : on parle alors de rhomboèdre direct et rhomboèdre inverse.

- ✓ **Disphénoïde tétragonal** : Forme fermée composée de quatre triangles isocèles. Parfois appelée improprement « tétraèdre tétragonal » (le tétraèdre est une forme cubique).

- ✓ **Hexaèdre ou Cube** : Forme fermée composée de six carrés.
- ✓ **Octaèdre** : Forme fermée composée de huit triangles équilatères.
- ✓ **Dodécaèdre** est une forme fermée comprenant 12 faces. Le symbole de la forme du dodécaèdre est {110}.
- ✓ **Tétrahexaèdre** : Forme fermée composée de vingt-quatre triangles isocèles.
- ✓ **Trapézoèdre cubique** est une forme fermée comprenant 12 faces . Cela veut dire que chaque face coupe les deux des axes à égales longueurs et coupe le troisième à une longueur différente.
- ✓ **Le gyroïde** est une forme qui appartient à la classe 432, composée de 24 faces ayant la forme de pentagones (pas de plan de symétrie).
- ✓ **Le pyritoèdre** est une forme possédant 12 faces et appartenant à la classe cristalline 2/m. Notons qu'il n'y a pas d'axes de rotation d'ordre 4 dans cette classe.
- ✓ **Le diploèdre** : Forme fermée composée de vingt-quatre trapèzes.
- ✓ **Le tétratoèdre** : est la forme générale de la classe tétratoèdrique 23, avec seulement des axes de rotation d'ordre 3 et d'ordre 2 et pas de plan de symétrie. Elle est composée de 12 faces ayant la forme de pentagones [15].

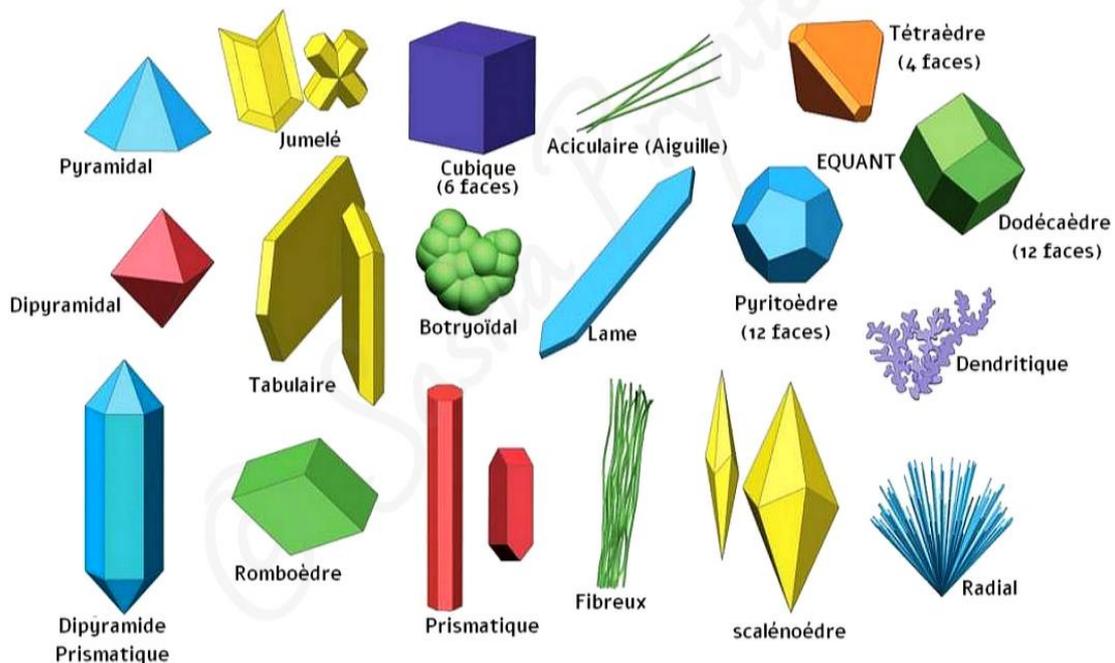


Figure I-8 : Principales formes des cristaux.

II/ ULTRASONS ET SONOCHIMIE

II-1/ GENERALITES SUR LES ULTRASONS

Les ultrasons sont des ondes inaudibles pour l'être humain, de fréquence comprise entre 16 kHz, limite supérieure de sensibilité de l'oreille humaine, et 10 MHz (Figure II.1) [16 17,18-19]. Une onde ultrasonore est une vibration mécanique généralement sinusoïdale caractérisée par son amplitude et sa fréquence [20,21].

Les grandeurs physiques caractéristiques principales de l'onde ultrasonore sont la fréquence f (hertz ou cycle par seconde), la longueur d'onde λ (m), la vitesse de propagation ou célérité c ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) et la puissance P (W) qui permet de quantifier l'énergie transmise au milieu soumis aux ultrasons. Cette puissance, rapportée à l'unité de surface émettrice, est définie comme étant l'intensité ultrasonore ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$). Elle peut aussi être relative au volume du milieu irradié ; c'est la puissance ultrasonore volumique (W / m^3).

Les ultrasons se différencient alors selon deux principaux critères : la fréquence et la puissance [22].

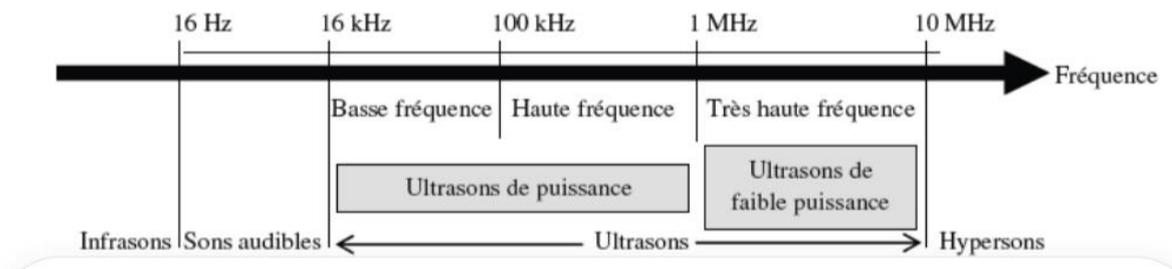


Figure II-1 : Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance.

- suivant l'échelle de fréquence, le domaine ultrasonore est divisé entre des ultrasons de basse fréquence (16 à 100 kHz), des ultrasons de haute fréquence (100 kHz à 1000 kHz) et enfin des ultrasons de très haute fréquence (supérieure à 1 MHz) [23].
- suivant l'échelle de puissance, lorsqu'elle est inférieure à 1 W, ce sont des ultrasons de faible puissance. Ici, il n'y a pas d'interaction autre que vibratoire avec la matière et les ultrasons n'induisent pas de modification du milieu qu'ils traversent. Lorsque la

puissance ultrasonore est supérieure à 10 W, l'émission ultrasonore est susceptible de modifier le milieu traversé, on est alors dans le domaine des ultrasons de puissance.

Cette modification :

- Physique suite à un décapage, un dégazage ou une émulsification ;
- Chimique suite à une modification du mécanisme réactionnel, produisant des radicaux libres. Cette dernière application est nommée sonochimie. C'est le domaine d'utilisation des ultrasons en génie des procédés [23].

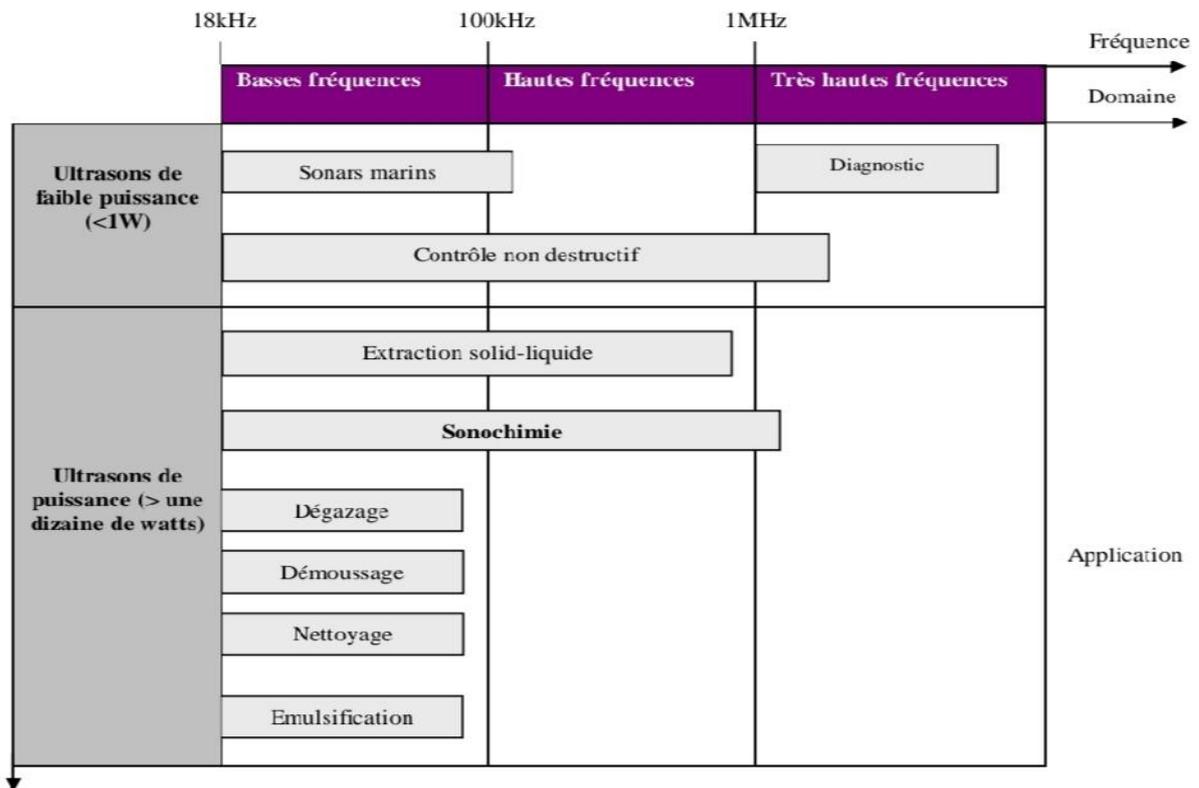


Figure II-2 : Domaine ultrasonore et ses applications.

II-1-1/Origine et développement des ultrasons

C'est en 1880 que l'effet piézoélectrique, c'est-à-dire la possibilité de transformer une vibration mécanique en énergie électrique, fut découverte par Pierre et Jaque Curie pour le quartz . La plupart des générateurs d'ultrasons actuels comportent des transducteurs qui utilisent l'effet inverse (découvert en 1881 par Lippmann), c'est-à-dire la déformation de certains matériaux sous l'effet d'une différence de potentiel électrique appliqué entre deux faces opposées. Si cette différence de potentiel est alternative et de

haute fréquence, le matériau piézoélectrique convertit l'énergie en vibrations mécaniques à haute fréquence.

C'est seulement près de 40 ans après la découverte de P. et J. Curie qu'apparaît la première application commerciale des ultrasons : le sonar mis au point par Langevin en 1917 durant la première guerre mondiale pour la détection des sous-marins et des icebergs. Ensuite, d'autres utilisations des ultrasons ont été étudiées.

L'effet chimique des ultrasons (la sonochimie) est abordé pour la première fois en 1927 par Richards et Loomis, puis à partir de 1930, Dognon et ses collaborateurs se sont intéressés aux actions biologiques. Le phénomène de sonoluminescence, qui est une émission de lumière de faible intensité provoquée par la cavitation ultrasonore dans l'eau et dans certains liquides organiques, est décrit pour la première fois en 1934 par Frenz et Schuler. Après 1940, les recherches sur les ultrasons et leurs effets physiques, chimiques et biologiques se sont développées. De nombreux chercheurs s'intéressent aux effets chimiques des ultrasons (la sonochimie) [24].

II-1-2/Définition

Les ultrasons appartiennent à la catégorie des sons inaudibles par l'Homme. Ce sont des ondes vibratoires dont la fréquence est supérieure au seuil d'audibilité de l'oreille humaine qui se situe classiquement aux environs de 16 000 Hz. Il est à noter que les infrasons (<16KHz) et les ultrasons (16KHz et 10MHz) sont communément utilisés par les animaux pour communiquer ou pour se diriger.

Par exemple les éléphants qui utilisent les infrasons pour communiquer sur de longues distances (>1Km) et les chauves-souris qui se servent des ultrasons comme sonar pour se diriger.

II-2/DES ONDES ULTRASONORES

II-2-1/Les ondes : Une onde est la propagation d'une perturbation produisant sur son passage une variation réversible des propriétés physiques locales du milieu. Elle se déplace avec une vitesse déterminée qui dépend des caractéristiques du milieu de propagation.

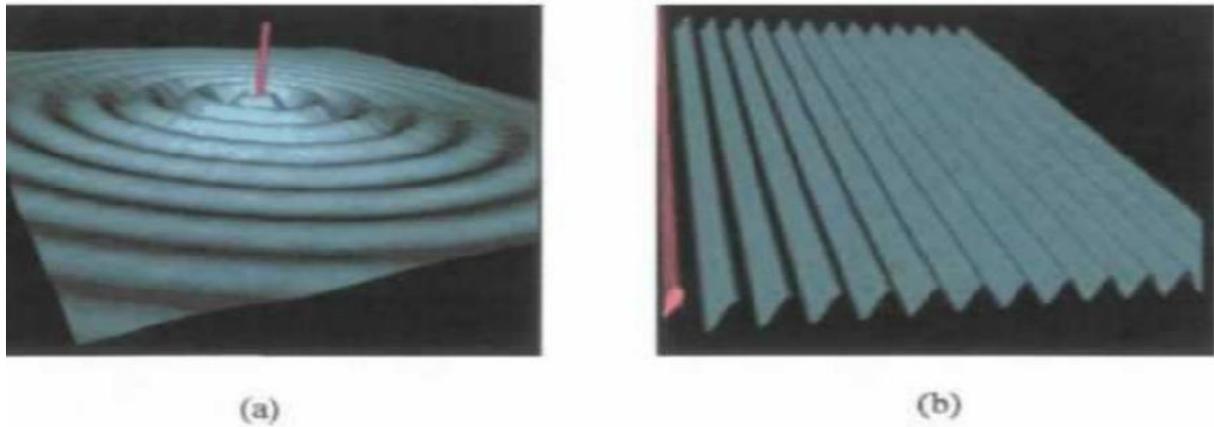


Figure II-3 : Propagation d'onde ultrasonore, (a) onde sphérique , (b) onde plane.

On peut distinguer deux types d'ondes :

Les ondes mécaniques : Elles se propagent seulement dans les milieux élastiques (gaz, liquide, solide) et non dans le vide. Elles sont des perturbations mécaniques de l'état d'équilibre d'un milieu. Les ondes sonores, sismiques, les vibrations mécaniques en font partie ainsi que les ondes ultrasonores.

Les ondes électromagnétiques : Elles ont la capacité de se propager dans le vide. Elles sont constituées d'un champ électrique et d'un champ magnétique vibrant en phase. On y retrouve les ondes radio, les micro-ondes, infrarouge, lumière visible, ultraviolet, rayon X, rayon γ [25].

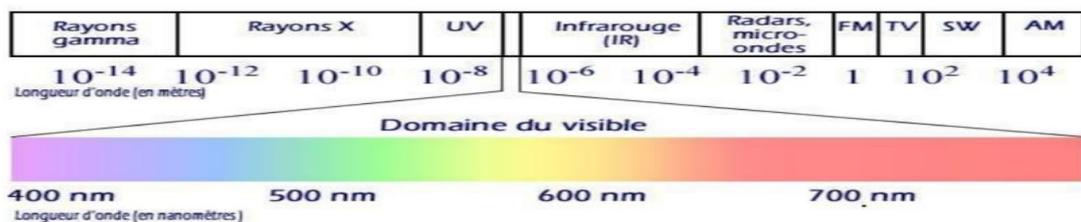


Figure II-4 : l'ensemble des ondes électromagnétiques.

II-2-2/ Une onde sonore : correspond à la propagation de perturbations mécaniques dans un milieu élastique. Ces perturbations sont perçues, entre autres, par l'oreille humaine qui les interprète comme des sons.

II-2-3/Génération des ondes ultrasonores

Les ondes ultrasonores sont généralement le résultat de l'association d'un générateur de puissance et d'un transducteur. La création de l'onde ultrasonore nécessite

un transducteur. Il s'agit d'un dispositif capable de transformer l'énergie disponible (mécanique ou électrique) en une vibration. Il existe trois grands types de transducteurs [22] :

II-2-3-1/Sifflet acoustique

Il est inspiré du sifflet pour chiens. Une version, dans laquelle un jet de liquide à grande vitesse s'impacte sur une lame vibrante, est utilisée, notamment pour réaliser des opérations d'homogénéisation de mélanges. Ce procédé n'est toutefois pas utilisé en sonochimie [22].

II-2-3-2/Magnétostriction

Elle consiste à utiliser la modification de forme d'un alliage métallique sous l'effet d'un champ magnétique, est une voie pour la production d'ultrasons de très forte puissance. Elle reste limitée aux fréquences ne dépassant pas 70 kHz et n'est peu utilisée en sonochimie. L'application majeure actuelle est le sonar [22].

II-2-3-3/Les céramiques piézo-électriques

Les matériaux piézoélectriques (notamment PZT : titanate zirconate de plomb) ont la propriété de transformer par déformation une onde électrique en onde mécanique de même fréquence (effet inverse). Ils sont la solution la plus largement utilisée dans la gamme 20 kHz à plusieurs mégahertz. L'effet piézo-électrique se traduit par l'apparition d'une différence de potentiel entre les faces de certains cristaux lorsqu'ils sont soumis à une déformation. C'est l'effet inverse qui est utilisé dans ce cas. Le fait d'appliquer une différence de potentiel alternative entre les deux faces d'un cristal permet de créer une succession de phases de compression et de détente génératrices de mouvement .

Il faut noter qu'une céramique possède sa propre fréquence de vibration et qu'il n'est pas possible de modifier cette fréquence. Il est en effet possible de générer des ultrasons dans un large domaine de fréquence avec une intensité acoustique élevée et un bon rendement énergétique. Au-delà d'un certain seuil de température appelé température de Curie, les propriétés piézoélectriques du matériau sont détruites définitivement. Il est recommandé par les constructeurs de ne pas dépasser la demi-température de Curie .

Dans les applications de laboratoire et dans les systèmes à haute fréquence, le simple collage d'une céramique piézo-électrique sur une paroi métallique est la solution

la plus couramment pratiquée. Par contre, dans le cas des montages industriels de puissance, notamment dans le domaine des basses fréquences, c'est l'assemblage triplet qui est utilisé [22].

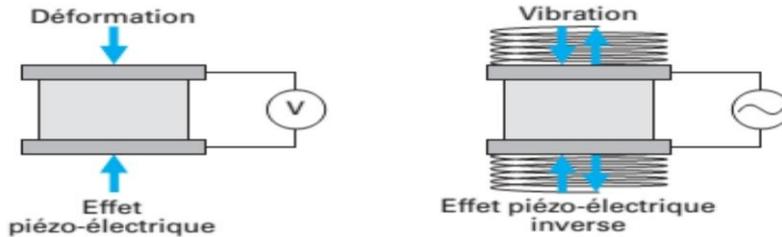


Figure II-5 : Piézoélectricité.

II-3/CAVITATION ULTRASONORE

II-3-1/Définition

Lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide, les molécules subissent alternativement des compressions et des dépressions. Lorsque la dépression est suffisante pour vaincre les forces d'attraction entre les molécules du liquide, la cohésion du liquide est rompue et des microbulles se forment [26,27]. La cavitation ultrasonore comporte trois étapes: la formation de la bulle, puis sa croissance et enfin son implosion ou effondrement [26].

II-3-2/Origine de la cavitation : Il existe quatre types de cavitation :

- La cavitation thermique : plus connue sous le nom d'ébullition.
- La cavitation optique : par application d'un faisceau laser de forte intensité.
- La cavitation hydrodynamique, provoquée par l'écoulement d'un liquide à forte vitesse observée au voisinage des hélices d'un bateau [28,29].
- La cavitation acoustique, provoquée par un son de forte intensité, généralement par les ultrasons de puissance [28].

II-3-3/Dynamique d'une bulle de cavitation

La cavitation ultrasonore comporte trois étapes : la formation de la bulle, sa croissance puis son implosion et effondrement

II-3-3-1/Naissance

La propagation d'une onde dans un liquide se traduit par des variations de pression autour d'une valeur moyenne. Il existe une pression minimale à partir de laquelle

une bulle peut se former dans le liquide : c'est le seuil de cavitation. Les liquides très purs sont capables de résister à des dépressions de plusieurs dizaines de méga pascals (conditions difficiles à obtenir). Dans ces conditions, la cavitation semble difficile à générer. C'est grâce aux impuretés présentes dans le liquide qu'elle apparaît. Il s'agit de minuscules particules solides ou de gaz dissous, appelés nucléi, qui favorisent l'apparition de la cavitation à des pressions plus faibles[27].

II-3-3-2/Croissance

Une fois les bulles de cavitation formées, la majeure partie d'entre elles oscillent dans le champ ultrasonore et ont une durée de vie de plusieurs cycles acoustiques pendant lesquels elles croissent par diffusion rectifiée, coalescent puis remontent à la surface du liquide. C'est ce que l'on appelle la cavitation stable. Il existe un autre type de cavitation dit transitoire du fait que les bulles ont une durée de vie très courte, guère plus d'un cycle acoustique. C'est ce type de bulle qui est particulièrement étudié. Selon Crum, deux phénomènes coexistent et régissent la croissance des bulles : l'effet de surface et l'effet de coquille[30].

II-3-3-3/Effondrement et sonoluminescence

Au début de la phase de compression, les bulles de cavitation s'effondrent brutalement. La bulle de cavitation libère toute l'énergie accumulée et concentrée durant sa croissance. Quelques auteurs ont entrepris l'observation de la dynamique d'une bulle de cavitation.

Elle nécessite des techniques photographiques et/ou l'utilisation d'un laser. Lauterborn et Vogel ont observé les oscillations d'une bulle de cavitation dans un bain d'huile de silicone à 20 kHz. Plus récemment, Putterman a déterminé l'évolution du rayon d'une bulle transitoire isolée dans l'eau en présence d'un champ acoustique d'une fréquence de 25 kHz. Initialement de quelques millimètres, le rayon de la bulle de cavitation croît jusqu'à 45 μm puis, du fait de l'importante différence de pression régnant de part et d'autre de la paroi, la bulle s'effondre sur elle-même, rebondit plusieurs fois pour finalement se fragmenter.

La cavitation acoustique s'accompagne également de l'émission d'un flash lumineux dont le spectre se situe dans la lumière ultraviolette jusqu'à 190 nm. Selon Hiller et al qui ont étudié la cavitation stable d'une bulle d'air dans l'eau, la durée du flash lumineux serait inférieure à 50 ps et aurait lieu quelques nanosecondes avant l'implosion.

Si le phénomène de la sonoluminescence n'est pas contestable, son origine reste elle, très controversée [31,32].

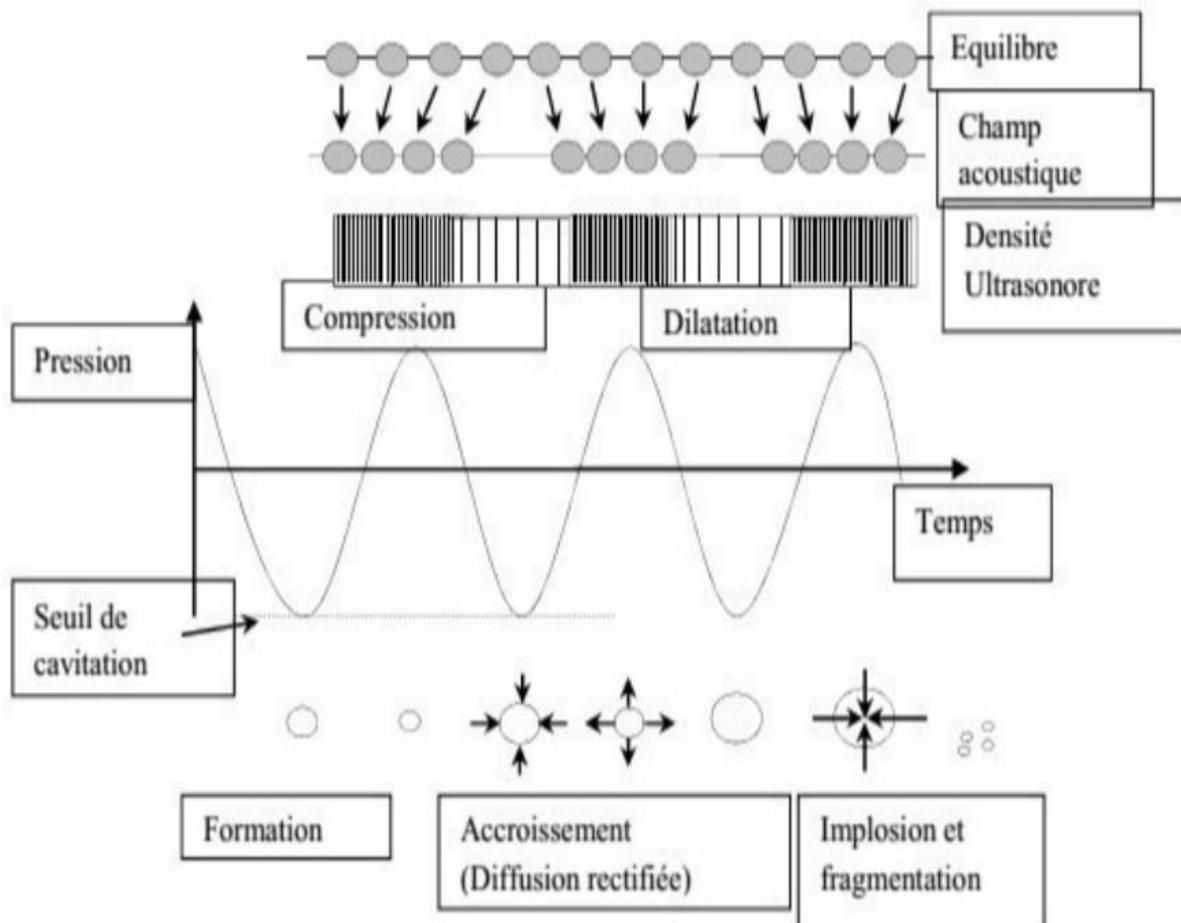


Figure II-6 : Dynamique d'une bulle de cavitation.

II-3-4/Diffusion rectifiée

Pendant une phase de détente, la surface de la bulle augmente, la différence de concentration entre la bulle (zone de faible concentration) et le liquide (zone de forte concentration) constitue une force motrice du transfert de matière vers l'intérieur de la bulle : de la vapeur de liquide et du gaz dissous diffusent dans la bulle. Le phénomène inverse se produit pendant la phase de compression. On comprend facilement que la taille de la bulle et donc la surface d'échange disponible pour le transfert est plus grande pendant la phase de détente que pendant la phase de compression, donc la quantité de matière contenue dans la bulle (et donc sa taille) augmente avec le temps. Ce phénomène est appelé diffusion rectifiée.

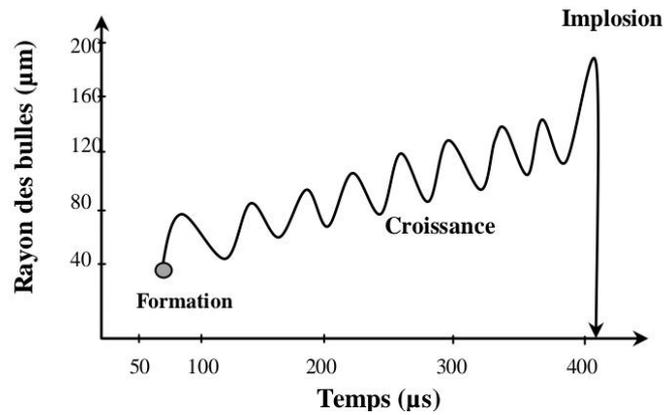


Figure II-7:Évolution de la taille d'une bulle de cavitation.

L'évolution des cavités non détruites à l'issue du premier cycle de compression est classée en deux types; cavités stables et cavités transitoires [33].

II-3-5/Cavitation transitoire

Cavités dites transitoires dont la durée de vie est de un à quelques cycles acoustiques. Ces cavités sont généralement vides. Elles voient leur rayon doubler sur un seul cycle et elles implosent alors violemment sous l'effet des contraintes extérieures exercées par le liquide. Lors de l'implosion, des températures et des pressions extrêmement élevées sont générées et sont à l'origine de la création d'espèces très réactives (des radicaux libres ou des atomes). L'implosion s'accompagne également de la libération d'une onde de choc [34].

II-3-6/Cavitation stable

Ce phénomène a lieu à faible intensité ultrasonore, de l'ordre de 1 à 3 W/cm². Dans ce cas, les bulles de gaz vibrent avec une faible amplitude autour d'une position d'équilibre pendant plusieurs cycles. Les bulles de cavitation stable peuvent osciller en résonance avec le champ ultrasonore, ou grossir par diffusion rectifiée et imploser. L'amplitude d'oscillation des bulles est faible et leur durée de vie est grand [34].

Tableau II-1: Caractéristiques des ultrasons selon le type de cavitation.

	cavitation	
	Stable	Transitoire
Intensité	1 à 3 W/cm ²	>10W/cm ²
Type d'oscillation	Faible et autour de l'équilibre	Forte
Cycle	Plusieurs cycles	1 à 2 cycles
Durée de vie	Longue	Courte

II-3-7/Modèles théoriques

Deux grandes théories s'opposent et/ou se complètent pour tenter d'expliquer les phénomènes engendrés par la cavitation ultrasonore et particulièrement la sonoluminescence. Il s'agit de la théorie thermique (la théorie du point chaud) et des théories électriques.

II-3-7-1/Théorie du point chaud

L'effondrement de la bulle de cavitation correspondrait à une brutale compression qui, concentrant l'énergie acoustique, conduirait à des températures et des pressions très élevées à l'intérieur de la bulle. Le modèle établi sur la base de ces hypothèses par Noulting et Nipparas permet d'estimer les pressions et températures maximales à plusieurs dizaines de méga pascals et plusieurs milliers de Kelvins. Le temps d'implosion serait quant à lui de l'ordre de la microseconde [35].

II-3-7-2/Zone de réactivité sonochimique

La bulle de cavitation est considérée comme un microréacteur et constitue le siège de toutes les réactions sonochimiques. Quand la sonolyse aqueuse se déroule en présence de solutés organiques, l'implosion des bulles génère une quantité d'énergie suffisante pour dissocier la matière présente dans les bulles pour donner des produits très réactifs, généralement des radicaux, provoquant une succession de réaction chimique. Pendant l'implosion, la théorie du point chaud confirme que les réactions chimiques induites par les radicaux se déroulent dans trois régions de réactivité comme le montre la Figure II-8 : (1) l'intérieur de la bulle de cavitation, (2) l'interface-bulle solution et (3) la solution [36,37].

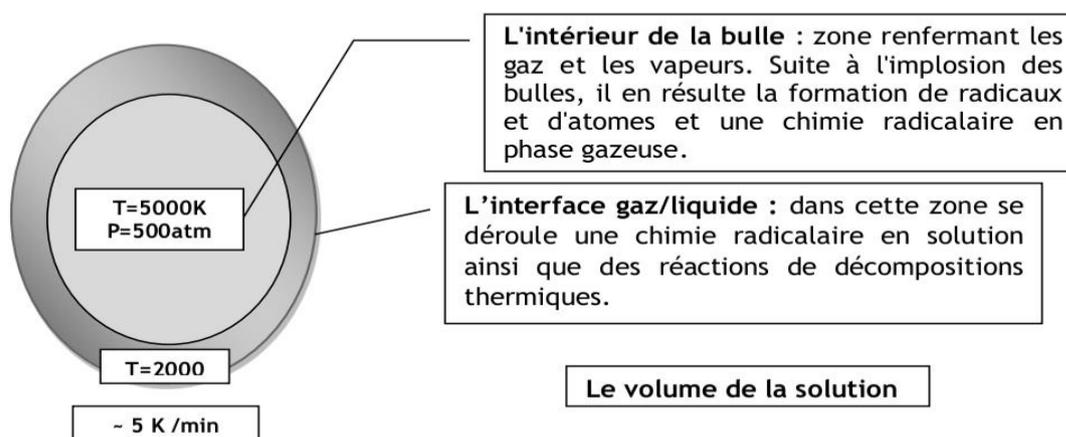


Figure II-8 : Sites de réactivité sonochimique selon la théorie du point chaud.

II-4/PARAMETRES OPERATOIRES AFFECTANT LA CAVITATION ACOUSTIQUE

La cavitation est influencée par paramètres propres à l'onde (fréquence , puissance), mais aussi par les propriétés du milieu soniqué et les conditions opératoires . Les principaux paramètres sont les suivants :

II-4-1/La puissance acoustique (ou intensité ultrasonore)

L'activité sonochimiques est très dépendante de la puissance ultrasonore ou puissance acoustique ($W. m^{-2}$). Néanmoins, au dessous d'une certaine puissance, seuil de Blake, l'amplitude du champ ultrasonore est trop faible pour permettre la formation des bulles de cavitation. Au dessus de ce seuil, les vitesses de réactions augmentent avec l'augmentation de la puissance acoustique, du fait de l'augmentation de nombre de bulles formées. Mais, il apparaît que cette vitesse atteint une limite lorsque la puissance acoustique est trop élevée. Une concentration élevée de bulles engendre des phénomènes de dispersion de l'énergie par coalescence.

Pour obtenir un bon rendement énergétique et chimique, il est conseillé d'appliquer à la solution une puissance comprise entre le seuil de Blake et celle induisant des vitesses maximales de réactions sonochimiques [34].

II-4-2/Pression de vapeur du liquide

La pression partielle du liquide vaporisé dans la bulle affecte la dynamique de la bulle. Un liquide avec une pression de vapeur élevée entre en cavitation plus aisément qu'un liquide de faible pression de vapeur : le nombre de bulles est plus grand, l'expansion des bulles plus rapide et plus importante. Par contre, l'énergie dissipée lors de l'effondrement est plus faible. L'intensité de la cavitation est plus importante avec un liquide de faible pression de vapeur [34].

II-4-3/Pression extérieure

Une augmentation de la pression extérieure s'exerçant sur le liquide se traduira par une élévation du seuil de cavitation et de l'énergie libérée lors de l'implosion des bulles . Globalement, il n'existera plus de phase de pression négative due à l'onde sonore, si bien que, théoriquement, les bulles de cavitation ne pourront pas apparaître . En fait, même avec de fortes surpressions, un accroissement suffisamment important de l'intensité du champ ultrasonore appliqué permet de réaliser la cavitation . Dans ce cas, la durée de vie de la bulle est plus courte et l'implosion de la bulle est plus violente, c'est-à-dire que les températures et les pressions développées lors de l'implosion des bulles de cavitation sont plus élevées.

II-4-4/La fréquence

Un autre effet important à prendre en considération est la fréquence appliquée. Lorsque la fréquence appliquée augmente, la production et l'intensité de la cavitation dans un liquide diminuent. À haute fréquence (> 1 MHz), les cycles sont très rapides et le temps en pression négative (zone de raréfaction) est trop court pour engendrer la croissance de la bulle de cavitation.

Selon différentes études le domaine de fréquence entre 20 - 500 kHz est croissant pour la production de radicaux, mais en décroissance pour la production d'effet mécanique lors de l'implosion de la bulle de cavitation. Pour des fins de comparaison qualitative, prenons deux fréquences différentes, soit 20KHz et 500KHz.

Il faudra une intensité supérieure appliquée à 20 kHz pour obtenir le même effet de production de radicaux qu'à 500 kHz. Par conséquent, l'énergie dissipée lors de l'implosion sera supérieure à 20kHz ce qui se traduit par un effet mécanique supérieur. En résumé, si un effet mécanique est recherché, les basses fréquences seront favorisées. Si un taux de production de radicaux est important pour la sonoréaction, les hautes fréquences seront envisagées[34].

II-4-5/Température

Une augmentation de la température diminue la solubilité des gaz dans le liquide, augmente la tension de vapeur donc le seuil de cavitation est abaissé. Cependant il est prouvé qu'une augmentation de la température diminue l'efficacité des ultrasons car l'effet de la température est directement associé à la pression de vapeur (loi de Henry). Plus le milieu augmente en température, plus la pression acoustique requise pour créer la zone de cavitation sera faible[34,38].

II-4-6/Viscosité du milieu

L'augmentation de la viscosité du liquide engendre une augmentation de la résistance au mouvement des molécules, ce qui accroît la puissance nécessaire à l'obtention du seuil de cavitation ; c'est pourquoi la dynamique des bulles est amortie par dissipation de l'énergie dans les forces de cohésion du liquide. En résumé, l'augmentation de la viscosité engendre par défaut une augmentation de la puissance appliquée pour obtenir un effet de cavitation maximum[39].

II-4-7/Présence de gaz

La formation des bulles de cavitation devient plus facile lorsque des molécules gazeuses sont présentes dans la solution, car elles constituent des sites de nucléation qui oscillent pendant le passage d'une onde sonore et évoluent par diffusion rectifiée [40].

II-5/TYPES DE REACTEUR SONOCHIMIQUE

II-5-1/Bains à ultrasons

Cet équipement est le moins coûteux et le plus largement utilisé dans les laboratoires de recherche pour émettre des ultrasons, essentiellement pour créer ou casser des émulsions, dissoudre des composés, dégazer des éluants, nettoyer de la verrerie, etc. Ce type d'appareil produit des ultrasons de fréquences comprises entre 20 et 60 kHz (basses fréquences) avec de faibles intensités acoustiques (généralement 1 à 5 W·cm⁻²) afin de ne pas endommager le bac via la cavitation. Les sources de vibrations sont généralement placées au fond du bac ou plus rarement sur les côtés (ou les deux). Un liquide, généralement de l'eau, est utilisé pour transmettre l'énergie acoustique au contenant utilisé, immergé dans le bac. Les principaux inconvénients de cet équipement sont le caractère non homogène de l'irradiation dans le bac et la difficulté à contrôler la température du liquide. Le bac à ultrasons a donc une utilisation limitée en termes de reproductibilité des expériences.

II-5-2/Sondes ultrasoniques

Le terme « sonde ultrasonore » est souvent défini, par abus de langage, comme un système complet d'irradiation. En réalité, la sonde est la partie finale de ce système composé d'un générateur, d'un transducteur, d'une sonde amplificatrice ou d'une contre-masse, et d'une sonde ultrasonore ou d'un embout détachable. Ces systèmes produisent des ultrasons à basses fréquences de puissance cent fois plus importante que celle délivrée par les bacs à ultrasons, directement dans la solution étudiée. La forme de la sonde immergée et la géométrie du réacteur peuvent avoir des effets considérables sur les résultats obtenus pendant la sonication.

II-5-3/Réacteurs « cup-horn »

Ces réacteurs permettent une irradiation directe et intense du milieu à basses ou hautes fréquences. Ce type de matériel, accessible chez plusieurs fournisseurs, est comparable à un bain à ultrasons de haute intensité (en moyenne cinquante fois plus intense). Cependant, la distribution du champ ultrasonore est beaucoup plus uniforme puisque le réacteur possède une géométrie étudiée et sur mesure.

II-5-4/Réacteurs « sifflets »

Beaucoup moins répandu, ce type de réacteur est un dispositif de pompe d'homogénéisation, forçant le passage du mélange réactionnel à travers un sifflet constitué de lames vibrantes. Ce système d'irradiation est avantageux pour les systèmes biphasiques liquide/liquide car il permet une émulsification efficace. Par contre, son utilisation est limitée pour des systèmes liquide/solide à cause de la faible largeur du sifflet, non adaptée à la taille des particules solides. De plus, les propriétés physico-chimiques des réactifs doivent être contrôlées pour éviter le vieillissement rapide du sifflet dû à l'action simultanée de la corrosion et de la cavitation

II-6/EFFETS PHYSIQUES DES ULTRASONS

Le passage d'une onde ultrasonore dans un liquide s'accompagne d'effets physiques tels que l'échauffement du milieu, les ondes de choc et les jets de liquide associés à la cavitation, les courants acoustiques, la force de radiation qui se matérialise par la formation d'un geyser et les courants de microagitation [27].

II-6-1/Effets thermiques

Dans un liquide soumis aux ultrasons, une partie de l'énergie est transformée en chaleur. Les mouvements dus au passage de l'onde ultrasonore induisent des frottements qui donnent lieu à un échauffement du liquide du fait de la viscosité de la solution [27].

II-6-2/Courants acoustiques

Les ultrasons sont à l'origine de la formation de courants acoustiques facilement observables à l'oeil nu. À 500 kHz, les vitesses ont été mesurées par Chouvellon [33, 70] par tomographie laser. Dans l'eau à 500 kHz et pour une puissance ultrasonore de 60 W, ces vecteurs locaux de vitesse atteignent plusieurs centimètres par seconde [27].

II-6-3/Geyser acoustique

L'onde ultrasonore exerce une force sur la source qui l'émet et sur tout objet disposé dans le champ. Elle résulte de la différence des densités d'énergie de part et d'autre d'une surface de séparation. Cette force de radiation, si l'intensité de l'onde est suffisante, se concrétise à l'interface liquide-atmosphère par le soulèvement de la surface formant le geyser acoustique. Ce phénomène particulièrement intense à haute fréquence est mis à profit dans les nébuliseurs ultrasonores [27].

II-6-4/Courant de microagitation (microstreaming)

Le courant de microagitation (souvent appelé microstreaming) désigne le mouvement du liquide au voisinage de petits obstacles dans un champ acoustique ou près

de sources vibrantes. Il n'est pas lié à l'atténuation spatiale mais aux forces de friction qui s'appliquent entre une frontière et un milieu vibrant. Le courant de microagitation engendré par les bulles présente un grand intérêt ; Luche indique qu'il permet notamment l'amélioration du transfert des espèces chimiques[27].

II-7/EFFETS CHIMIQUES DES ULTRASONS EN SOLUTION

Lorsqu'un soluté est présent dans une solution soumise à des ondes ultrasonores, il peut réagir selon trois modes :

- directement dans la bulle de cavitation (pyrolyse) .
- avec les radicaux issus de la sonolyse de l'eau (HO• par exemple) .
- avec les produits de recombinaison de ces radicaux (H₂O₂ par exemple).

II-7-1/Sonolyse de l'eau

L'implosion des bulles génère des réactions chimiques : c'est ce que l'on appelle la sonochimie. L'échauffement conduit à la pyrolyse, la dissociation et l'ionisation des molécules présentes à l'intérieur de la bulle. Lors de la sonolyse du décane, Suslick [42] identifie des composés similaires à ceux issus de la pyrolyse, ce qui confirme donc un mécanisme thermique. Lors de l'implosion de la bulle de cavitation, la dissociation de la molécule d'eau conduit à la libération de radicaux hydroxyles (réaction I-10), espèces très réactives (E₀ = 2,8 V). La grande majorité de ces radicaux se recombinent suivant des réactions multiples aboutissant, entre autres, à la formation de peroxyde d'hydrogène



Plusieurs méthodes permettent de quantifier la production des radicaux hydroxyles. Parmi elles, nous pouvons citer la réaction d'oxydation de l'ion iodure (I⁻) en iode (I₂) par les radicaux [41]. Une autre technique permet de visualiser les sites de production des radicaux par chimiluminescence. Cette méthode utilise les propriétés du luminol, une molécule émettant une lumière bleue d'une longueur d'onde d'environ 430 nm lors de son oxydation par les radicaux hydroxyles. Cette technique a été utilisée par Pétrier et al. et Renaudin.

II-8/ LES APPLICATIONS

Les applications industrielles des ultrasons sont nombreuses, dans des domaines très divers tels que l'automobile, l'électronique, le biomédical, la chimie. Des applications sont également développées depuis quelques années dans les industries alimentaires (process et emballage).

II-8-1/Le dégazage

Quand la cavitation est stable (plusieurs cycles de compression/dépression avec augmentation de volume), le volume maximum des bulles augmente, puis sous l'effet de la poussée d'Archimède, les bulles gagnent la surface du liquide. On note l'utilisation des ultrasons pour dégazer les solutions en laboratoire.

II-8-2/Nettoyage

Le nettoyage sous ultrason est un procédé fortement utilisé dans l'industrie de la métallurgie pour le nettoyage des pièces. En effet, lors de l'implosion de la bulle de cavitation, les fortes zones de turbulence aident à déloger les huiles de coupe ou de polissage. Les surfactants ajoutés au bain aident par la suite à la solubilisation de ces huiles. La fréquence influence la grosseur des bulles de cavitations, plus la fréquence est élevée plus les bulles sont de petites dimension. Les zones de haute engendrent aussi un effet mécanique plus faible lors de l'implosion de la bulle de cavitation. Les hautes fréquences sont par conséquent utilisées pour un nettoyage des pièces plus fragile. L'utilisation des fréquences plus basse (« 100 kHz), peut engendrer une érosion de la surface métallique.

II-8-3/ Emulsification-homogénéisation

Si deux liquides non miscibles sont soumis en même temps à l'action des ultrasons, la cavitation entraîne une rupture de l'interface en créant des jets d'un liquide à l'autre, formant des émulsions.

Les émulsions ainsi formées présenteraient l'avantage d'avoir des globules de taille plus réduite et une répartition granulométrique moins et en due que par un autre type d'agitation mécanique. l'émulsion formée par application des ultrasons de puissance serait ainsi plus stable,

III- GENERALITE SUR L'ACIDE OXALIQUE DIHYDRATE

L'Acide Oxalique Dihydraté est un solide cristallin blanc qui forme une solution incolore dans l'eau. Son nom vient du fait que les premiers chercheurs ont isolé l'acide oxalique de plantes à fleurs du genre Oxalis, communément appelées oseille des bois. Il se produit naturellement dans de nombreux aliments, mais une ingestion excessive d'acide oxalique ou un contact prolongé avec la peau peut être dangereux [43].

L'acide oxalique de structure HOOC-COOH, l'acide éthanedioïque d'après la nomenclature officielle, est le plus simple des acides dicarboxyliques aliphatiques. Le produit commercial est un dihydrate, HOOC-COOH, 2H₂O.

Encore appelé sel d'oseille, on le trouve à l'état naturel sous forme d'oxalate de potassium ou de calcium dans les racines et rhizomes de nombreuses plantes telles que l'oseille, la rhubarbe, la betterave et les plantes de la famille des oxalis. Les oxalates sont également présents dans l'urine animale et humaine. Ils forment aussi des composés minéraux dans les rognons de silex [43].

Le sel d'oseille est connu et d'emploi commun comme rongeur, décolorant en teinture, détartrant et complexant éliminant les taches de rouille, vernis et encres depuis le xviii^e siècle.

Le composé chimique pur est isolé en 1776 par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele à partir d'oseille ou de rhubarbe, par une méthode analogue à celle qu'il a déjà utilisée pour extraire d'autres acides. En 1784 il démontre qu'il s'agit du même acide que celui qu'on appelait alors acide du sucre ou acide saccharin.

Friedrich Wöhler synthétise l'acide oxalique en 1824. Cette première reproduction d'un produit naturel par synthèse chimique est une étape essentielle vers l'abandon des doctrines vitalistes qui séparaient autrefois le règne minéral du règne végétal ou animal [44,45].

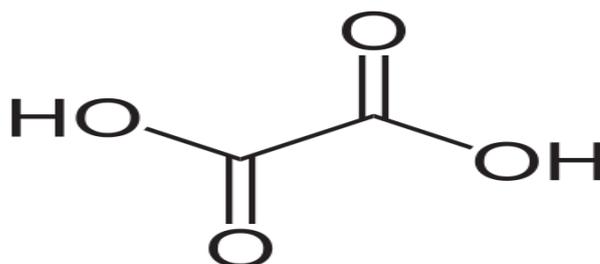


Figure III-1 : Structure chimique de l'acide oxalique (Formule topologique).

L'oxydation des glucides les plus communs, en particulier l'amidon, voire la sciure de bois, donne l'acide oxalique, qui était souvent transformé autrefois sous forme de sels de potassium, d'où le nom de « sel d'oseille ». Les différents procédés d'autrefois comportaient la fusion alcaline de la cellulose. On pouvait aussi obtenir l'acide oxalique avec le monoxyde de carbone et la soude à 300 °C. Un autre procédé équivalent consiste à chauffer le formiate de sodium.

De façon industrielle, l'acide oxalique est obtenu par deux oxydations successives de glucides, à l'aide d'acide nitrique puis de dioxygène de l'air en présence d'un catalyseur.

L'acide oxalique est utilisé dans de nombreux domaines [43] :

- Agent d'extraction : en gravimétrie, on l'utilise en solution pour précipiter l'argent, l'or, le cuivre...
- Produit de traitement (tannage notamment) du cuir
- Agent complexant pour le traitement des métaux, des minéraux, ...
- Dérouillant et polisseur pour marbre
- Agent de blanchiment (textile, papier, liège, cuir, bois)
- Agent mordant pour la teinture de la laine
- Initiateur dans la fabrication de polymères
- Monomère pour la préparation de fibres et films plastiques présentant une résistance mécanique et un bon comportement à la chaleur.
- Réducteur dans certains procédés de développement photographique.
- Nettoyant des taches de perchlore de fer (gravure de circuits imprimés) ainsi que des taches brunes de permanganate de potassium sur les ongles.
- Agent intermédiaire parfois utilisé dans le processus d'anodisation de l'aluminium, avec ou sans acide sulfurique. Par rapport à ce dernier, les revêtements obtenus sont plus minces et présentent une rugosité de surface inférieure.
- Enfin l'acide oxalique est utilisé dans l'apiculture pour traiter le varroa.

Tableau III-1 : Propriétés physiques et chimiques de l'acide oxalique dihydrate.

N°CAS	6153-56-6
Formule	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$
État Physique	Solide
Masse molaire	126,07g /mol
Point de fusion	101,5°C (avec début de décomposition)
Point d'ébullition	Sublimation :150°C
Densité	1,653g/cm ³
pH	1.3

IV- PLANS D'EXPERIENCES

IV-1/GENERALITES SUR LES PLANS D'EXPERIANCES

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels. On peut notamment citer :

- industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques.
- industries mécaniques et automobiles.
- industries métallurgiques.

Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité. Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental : la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier.

Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs [46].

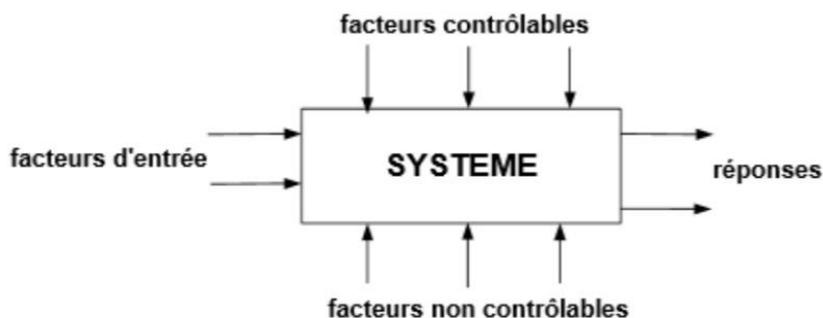


Figure IV-1 : Vocabulaire de base des plans d'expérience

L'optimisation de différents problèmes nécessite les calculs numériques intensifs et mène ainsi à des nouveaux défis techniques tels que les plans de Plackett et Burman , la notion de surface de réponse , l'application de cette notion au cas particulier des

mélanges , les plans optimaux . Ils fournissent des résultats faciles à présenter à des non spécialistes.

De plus, ces plans permettent de :

- Étudier un grand nombre des variables;
- Détecter les interactions entre ces variables ;
- Détecter les zones optimales du domaine d'étude ;
- Obtenir un modèle expérimental du phénomène ;
- Obtenir une meilleure précision.

IV-1-1/Rappel historique

Nous nous intéresserons à l'aspect historique des PE en ne considérant presque exclusivement que la période postérieure aux années 1920 [47]. La notion d'expérimentation est bien sûr quant à elle antérieure à cette date .Le point de départ des principes modernes de l'expérimentation est souvent fixé à 1919, date de l'engagement du statisticien (également biologiste évolutionnaire et généticien) Ronald A.Fisher (1890 - 1962) par la Rothamsted Experimental Station (Centre de recherche agronomique) dans le cadre d'études agronomiques. Très rapidement, les travaux de Fisher font apparaître les notions de répétition, de répartition au hasard ou randomisation, de constitution de blocs, d'expériences factorielles, d'effets principaux et d'interactions, de confusions des effets [Fisher,1925, 1926]. En 1931, Fisher est rejoint par Frank Yates (1902 – 1993). De leur collaboration résultent de nouveaux développements théoriques tels que les expériences factorielles fractionnaires, les notions d'expériences en blocs aléatoires incomplets [Yates, 1935, 1936, 1937] .

Deux autres noms peuvent être cités : William G. Cochran (1909 – 1980) et David J.Finney (1917). On doit notamment à ces deux chercheurs des contributions importantes concernant les expériences croisées et portant aussi sur les expériences factorielles fractionnaires .A partir des années 1935-1940, les notions d'expérimentation interviennent également dans le secteur industriel. Des concepts nouveaux apparaissent alors, tels que les plans de Placket et Burman (1946), la notion de surface de réponse (1952), les plans optimaux (1959) et les plans Taguchi (1959, 1960, 1987) [47].

Depuis, les PE ont pris un essor considérable avec le développement de l'informatique et la puissance de calcul qui l'accompagne.

IV-2/ÉLEMENTS DE METHODOLOGIE ET DE TERMINOLOGIE

Les plans d'expériences ont un vocabulaire et une terminologie qu'il est nécessaire de définir :

IV-2-1/ Réponse

On qualifie de réponse la grandeur qui est observée pour chaque expérience réalisée. En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces dernières, forme la surface de réponse. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs [48].

IV-2-2/Facteur

Un facteur peut être toute variable obligatoirement contrôlable, pouvant influencer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion de variable et celle de facteur tient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau [49].

Les facteurs peuvent être : Quantitatifs, Qualitatifs, Contrôlables, Incontrôlables, Continus et discontinus.

IV-2-3/Domaine expérimental et domaine d'étude

Une interprétation géométrique permet de mieux comprendre la construction des plans d'expériences et de mieux interpréter les résultats . Lorsqu'il y a n facteurs, il faut raisonner dans des espaces à n dimensions .Pour fixer les idées, on prend l'exemple de deux facteurs x et y { deux niveaux (+) et (-).

Le domaine expérimental est le plan x - y dans lequel toutes les valeurs de x et de y sont possibles. Mais, en général, un expérimentateur limite les variations des facteurs étudiés.

On appelle domaine d'étude tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur (surface en tramé bleu de la figure IV-2) .

Avant toute étude, il fut définir le domaine dans lequel on doit travailler, c'est-à-dire les limites entre lesquelles chaque facteur expérimental va varier . A partir de l'espace où peuvent varier ces facteurs, on détermine le domaine expérimental possible, du fait des contraintes théoriques, expérimentales et techniques.

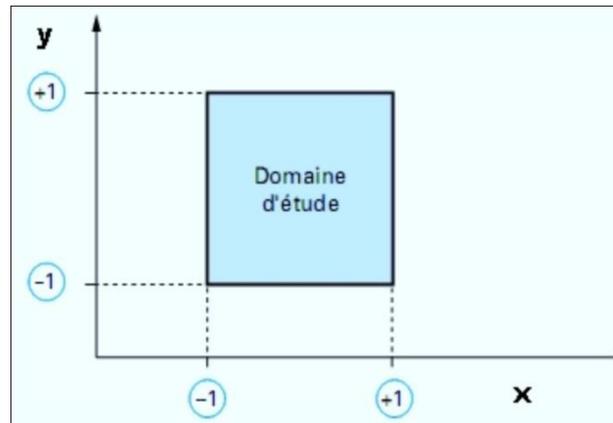


Figure IV-2 : Définition du domaine d'étude.

IV-2-4/ Variables centrées réduites

Soit A, la variable naturelle ou réelle dont le niveau bas A- correspond à la variable normée -1 et le niveau A+ à +1 [49] .

La valeur centrale ou milieu du domaine est : $A_0 = \frac{A+ + A-}{2}$

IV-2-5/Matrice d'expérience

Une matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente l'ensemble des expériences à réaliser. Elle est toujours écrite sous forme codée. Elle est constituée de N lignes correspondant au nombre d'expériences et K colonnes correspondant au nombre de variables. Dans une matrice donnée un élément X_{ij} correspond au niveau de la ième et de la jème variable.

IV-2-6/ Plan d'expérimentation

Un plan d'expérimentation correspond à la « traduction » de la matrice d'expérience en une matrice directement utilisable par l'expérimentateur, car les variables seront exprimées en variables naturelles. Le plan d'expérimentation doit faire

l'objet d'une analyse minutieuse pour voir si toutes les expériences sont réalisables et si elles ne présentent aucun risque.

IV-2-7/ Effet d'un facteur : l'effet d'un facteur sur la réponse s'obtient en comparant les valeurs prises par réponse quand il passe du niveau minimal au niveau maximal .

IV-2-8/ Interaction entre deux facteurs : Il y a interaction entre deux facteurs si l'effet d'un facteur sur la réponse dépend du niveau de l'autre facteur ou inversement.

IV-2-9/Méthodologie expérimentale

La démarche à respecter est la suivante [49]:

- Définition de l'objectif.
- Choix des réponses expérimentales.
- Choix des facteurs et du domaine expérimental d'intérêt.
- Établir la stratégie expérimentale.
- Construction de la matrice d'expériences.
- Construction du plan d'expérimentation
- Expérimentation.
- Calcul des estimations des informations recherchées.
- Interprétation des résultats.

IV-3/THEORIE D'OPTIMISATION EXPERIMENTALES

La stratégie dans le choix des méthodes d'optimisation d'expérimentation doit faciliter l'organisation progressive de l'acquisition des connaissances. Elle doit également minimiser le plus possible le nombre d'expériences mais elle ne doit pas sacrifier la qualité des résultats, au contraire, on recherche la meilleure précision possible. L'étude d'un phénomène peut se résumer à l'intérêt d'une grandeur, par exemple le rendement d'un processus donné, grandeur qui, généralement dépendra d'un grand nombre de variables.

Sous une forme mathématique, on peut écrire que la grandeur d'intérêt Y , que nous appellerons également réponse par la suite, est une fonction de plusieurs variables X_i (variables que nous appellerons aussi facteurs par la suite)

$$Y = f (X_1, X_2, \dots X_i)$$

L'étude du phénomène se ramène alors à la mesure de la réponse en fonction des différentes valeurs que l'on peut donner aux facteurs. Deux méthodes peuvent être utilisées pour résoudre le problème.

IV-3-1/ Méthodes classiques

Dans les méthodes classiques on fixe le niveau de toutes les variables sauf une et l'on mesure la réponse Y en fonction de plusieurs valeurs de la variable non fixée X_1 . Si l'on veut étudier toutes les variables, il faut recommencer le même calcul pour chacune d'elles.

Si l'on désire étudier simplement quatre facteurs et que l'on décide de prendre cinq points expérimentaux par variable, il faut réaliser $5^4 = 625$ expériences [50]. Ce qui nécessite, selon le nombre de variable et le nombre de points expérimentaux à réaliser, un travail qui peut dépasser les limites du faisable.

IV-3-2 /Méthodes des plans d'expériences

La différence capitale avec la méthode classique tient au fait que l'on fait varier les niveaux de tous les facteurs à la fois, à chaque expérience, mais de manière programmée et raisonnée. Le fait de faire varier tous les facteurs à la fois n'est pas un inconvénient en soi mais au contraire offre de nombreux avantages. Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre des essais à une valeur raisonnable, c'est pourquoi l'une de leurs applications principales est la recherche des facteurs influents [50].

IV-3-2-1/Intérêt des plans d'expériences

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt Y et des variables X_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type [51] :

$$Y = F(X_i)$$

L'application des plans d'expériences offre de nombreux avantages parmi lesquels :

- Diminution du nombre des essais ;

- Nombre de facteurs étudiés très grand ;
- Détection des interactions entre facteurs ;
- Meilleure précision sur les résultats ;
- Modélisation des résultats ;
- Optimisation des résultats.

IV-4/DIFFERENTS TYPES DU PLAN D'EXPERIENCE

IV-4-1/Plans de surface et la méthodologie de surface de réponse

Le but de l'étude des surfaces de réponses est une modélisation du phénomène étudié, c'est une suite assez naturelle d'une étape de criblage et constitue un moyen efficace de l'optimisation du dispositif expérimentale ou du procédé étudié. Dans la méthodologie des surfaces de réponses, on cherche à relier une réponse continue Y à k facteurs continus et contrôlés X_1, X_2, \dots, X_k , à l'aide d'un modèle de régression, il est courant d'utiliser un modèle du second degré incluant les effets quadratiques des facteurs. Dans la plupart des cas, ce dernier est suffisant pour modéliser correctement les phénomènes étudiés. Après l'étape d'ajustement du modèle on représente graphiquement celui-ci à l'aide de graphiques de type « surface de réponse » et courbes isoréponses, qui permettent de visualiser le comportement de la réponse en fonction des facteurs, ces graphiques procurent une aide appréciable dans l'exploitation du modèle en vue d'une optimisation du système expérimental [51].

Il existe deux principaux types de plans de surface : les plans composites centrés et les plans de Box-Behnken

IV-4-1-1/Plans de Box-Behnken

Un plan Box-Behnken permet d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux : -1, 0 et +1. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des k premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube mais au milieu des arêtes ou au centre des faces (carrés) ou au centre des cubes [51]. Cette disposition a pour conséquence de répartir tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, On ajoute des points au centre du domaine d'étude.

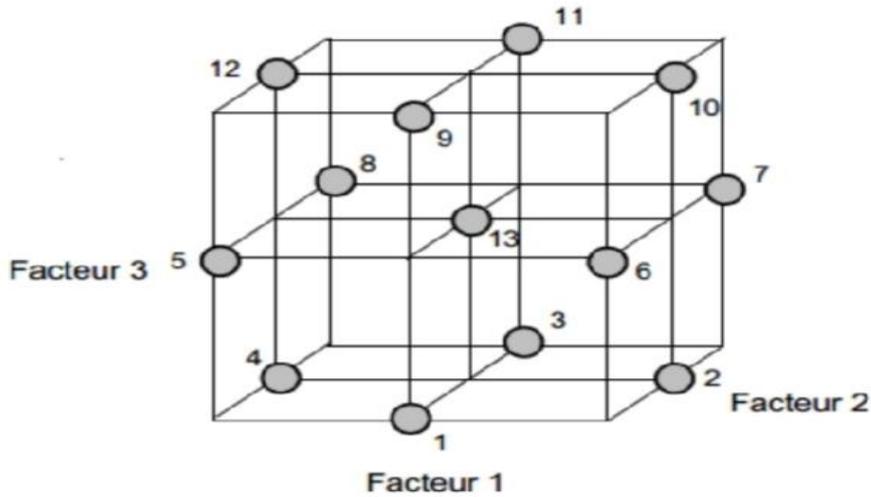


Figure IV-3: Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs.

Tableau IV-1 : exemple des 3 facteurs A, B, C avec modalités codées (-1, 0, 1)

N°essai	A	B	C
1	-1	-1	0
2	-1	+1	0
3	+1	-1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	+1
6	-1	0	+1
7	+1	0	-1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	+1
11	0	+1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

IV-4-1-2/Plan composite

Le plan composite centré (CCD) est le plan de surface de réponse le plus utilisé[52]. Ils se prêtent bien au déroulement séquentiel d'une étude. La première partie de l'étude est un plan factoriel complet ou fractionnaire complété par des points au centre pour vérifier la validité du modèle (termes du premier degré et termes d'interactions). Si les tests de validation sont positifs (la réponse mesurée au centre du domaine est

statistiquement égale à la réponse calculée au même point), l'étude s'achève le plus souvent, mais s'ils sont négatifs, on entreprend des essais supplémentaires pour établir un modèle du second degré. Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les points en étoile [53,54]. Les plans composites présentent donc trois parties (Figure IV-4) :

- Le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.
- Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.
- Les points au centre du domaine d'étude : On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile. Le nombre total n d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel (n_f), des essais du plan en étoile (n_α) et des essais au centre (n_0). Le nombre n des essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$n = n_f + n_\alpha + n_0.$$

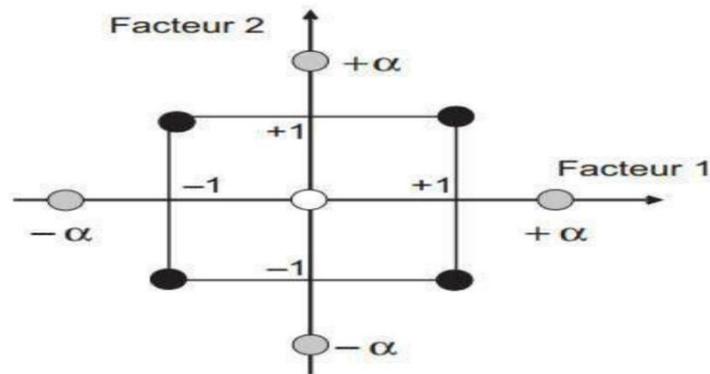


Figure IV-4 :Plan composite pour l'étude de deux facteurs .Les points factoriels sont en noirs , les points en étoile sont en gris clair , les points centraux sont en blanc.

IV-4-2/Autres types de plans d'expériences

Il existe plusieurs types de plans d'expériences qui permettent de s'adapter à la plupart des situations [55].

- Les plans factoriels complets ;
- Les plans factoriels fractionnaires ;

- Les plans de Plackett et Burman ;
- Les plans Taguchi ;
- Les plans de mélanges ;
- Les plans complètement randomisés ;
- Les plans des blocks randomisés.

IV-5/ LOGICIELS DE PLANIFICATION D'EXPERIENCES

Les logiciels de planification d'expériences possèdent des bibliothèques de plans classiques et ils permettent aussi de construire des plans particuliers. On peut réaliser le calcul des coefficients avec un tableur, mais cela nécessite de la programmation et du temps. Il est donc préférable d'utiliser un logiciel adapté qui effectue non seulement le calcul des coefficients mais aussi les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique. Les logiciels des plans d'expériences sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tous les domaines d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour tracer des courbes iso-réponses, pour construire les surfaces de réponses et pour déterminer les zones d'intérêt. Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer de multiples analyses et de regarder ces données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps, toute l'information présente dans les résultats d'un plan d'expériences. Nous indiquons ci-dessous les principaux logiciels des plans d'expériences et les sites internet correspondants [53].

IV-5/ANALYSE DE LA VARIANCE (ANOVA)

L'analyse de la variance (terme souvent abrégé par le terme ANOVA : analysis of variance) est un permettant de vérifier que plusieurs échantillons sont issus d'une même population. Ce test s'applique lorsque l'on mesure une ou plusieurs variables explicatives catégorielles (appelées alors facteurs de variabilité, leurs différentes modalités étant parfois appelées « niveaux ») qui ont de l'influence sur la distribution d'une variable continue à expliquer. On parle d'analyse à un facteur, lorsque l'analyse porte sur un modèle décrit par un facteur de variabilité, d'analyse à deux facteurs ou d'analyse multifactorielle [56].

CONCLUSION

Cette étude bibliographique a montré que : la cristallisation est un processus complexe qui dépend de nombreux paramètres. Aussi, L'importance des phénomènes

physiques associés aux ondes ultrasonores émises dans un liquide nous a incités à étudier la cristallisation assistée par ultrasons. Finalement, nous avons constaté que les plans d'expériences présentent le meilleur choix pour optimiser et modéliser les conditions opératoires de ce procédé en un minimum d'essais et avec une maximum de précision.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Amara, N. 2002. Cristallisation de l'alum de potassium sous ultrasons de puissance. Ph.D. thesis, INP de Toulouse.
- [2] T. Libelle. Modèles de connaissance de la cristallisation de troisième jet en sucrerie de cannes Expérimentations et simulations. Génie des procédés. Université de la Réunion. 2007.
- [3] B. Bouillot, Approches thermodynamiques pour la prédiction de la solubilité de molécules d'intérêt pharmaceutique, Thèse doctorale, université de Toulouse, 2011.
- [4] A. Khalil. Étude expérimentale d'un procédé de cristallisation en émulsion huile dans eau : application au distéarate d'éthylène glycol. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard – Lyon I, 2011.
- [5] C. Strege ,On pseudo-polymorphic phase transformations ,Martin Luther university Halle -Wittenberg,Germany,2004.
- [6] S. Kadam ,Somnath , Monitoring and Characterization of Crystal Nucleation and Growth during Batch Crystallization ,2012.
- [7] B. Ucheddu. Observateurs pour un procédé de cristallisation en batch. Autre [cond-mat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011.
- [8] A.G. Jones, Crystallization process systems, Butterworth-Heinemann, Oxford; Boston, 2002.
- [9] H. Harizali. Cristallisation de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ sous ultrasons : Etude expérimentale et étude microscopique. Génie des Procédés et de l'Environnement. Université de Toulouse. vendredi 24 juin 2011.
- [10] L .Nemdili. Étude expérimentale et modélisation de la cristallisation de substances d'intérêt pharmaceutique .Génie Chimique .Université Salah Boubnider Constantine 3.15 février 2018.
- [11] PUEL, F., VEESLER, S. et MANGIN, D. (2005). Cristallisation : Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur, JB2(J2710):J2710.1–J2710.16.

- [12] S. Abdelli. Cristallisation par procédé supercritique anti-solvant(SAS) :Influence des conditions opératoires sur le polymorphisme des cristaux .Génie des Procédés. Aix Marseille Université.12 octobre 2017.
- [13] S .Douieb .Étude de l'influence de l'écoulement sur la cristallisation en solution :application aux hydrates de dioxyde carbone et à une substance pharmaceutique. Génie Chimique .Université de Montréal .Mars2016.
- [14] <https://fr.scribd.com> > document > Cristallisation | PDF | Solvant | Précipité.
- [15] https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Forme_cristalline.
- [16] Hua, M. Hoffmann. Kinetics and mechanism of the sonolytic dégradation of CCl₄ : intermediates and byproducts, Environmental Science & Technology 30 (1996) 864-871.
- [17] L. H. Thompson, L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, Industrial & Engineering chemistry Research 38 (1999) 1215-1249.
- [18] Z. Guoa, R. Feng, J. Li , Z. Zheng, Degradation of 2,4-dinitrophenol by combining sonolysis and different additives, Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 164-169.
- [19] T.G. Leighton. What is ultrasound? Progress in Biophysics and Molecular Biology 93 (2007) 3 -83.
- [20] O.Hamdaoui. Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons. Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie, 2004.
- [21] T.J. Mason. J.P Lorimer, Applied sonochemistry. Use of power ultrasound in chemistry and Processing, Wiley VCH Herlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002.
- [22] C. Pétrier, N. Gondrexon, P. Boldo (10 janv. 2008). ultrasons et sonochimie : Techniques de l'Ingénieur. AF6310 v1.
- [23] S. Dalhatou, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries, Thèse de Doctorat, Universités de Grenoble et de Yaounde I, 2014.
- [24] M.A. Margulis, The nature of sonochemical reactions and sonoluminescence , Advances in Sonochemistry, 1, 39-80, 1990.

- [25] L. Hallez. Caractérisation de transducteur ultrasonores focalisés (HIFU) dédiés a la sonochimie : application a l'irradiation de polymères, 12 mai 2009.
- [26] K.S. Suslick, Ultrasound: Its chemical, physical and biological effects, VCH Publishers, NewYork, 1988.
- [27] H. Ferkous (2016). Elimination du colorant Azoïque bleu noir naphtol dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation. Thèse de doctorat, Université badji mokhtar, ANNABA.
- [28] Frédéric Laugier, Les Ultrasons en procédés Polyphasiques : transfert gaz liquide et réaction liquide-liquide, 30 Octobre 2007.
- [29] François ZAVISKA, Patrick DROGUI*, Guy MERCIER et Jean-François BLAIS « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires » ; Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 22, n° 4, 2009, p. 535-564.
- [30] L.A. Crum, Acoustic cavitation series: part five rectified diffusion. Ultrasonics, 22 (1984) 215-223.
- [31] W. Loterborn, A. Vogel, Modern optical techniques in fluid mechanics, Ann. Rev. fluid. Mech. 16, 223-244, 1984.
- [32] S.J. Putterman, Sonoluminescence: sound into light. Scientific American, 32-37, February 1995.
- [33] Eller A., Flynn H.G., «Rectified diffusion during nonlinear pulsations of cavitation bubbles», J. Acoust. Soc. Am., 1964, 37, p.493-503.
- [34] M. Paquin. Conception et calibration d'un sono-réacteur pour l'oxydation de la cellulose par le système tempo/ NaOCl/NaBr. Université du Québec mémoire présenté a l'université du Québec à Trois-Rivières, mars 2013.
- [35] B.E. Nolting, E.A. Neppiras, Cavitation produced by ultrasonics, Proceeding of the physical Society, 63, 674-685, 1959.
- [36] F. Laugier, Les ultrasons en procédés polyphasiques : transfert gaz-liquide et réaction liquide-liquide, Thèse de Doctorat, L'Institut National Polytechnique-Toulouse, 2007.

- [37] Z. Boutamine, Elimination d'un polluant organique modèle par sonochimie et procédés d'oxydation avancés, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar- Annaba, 2014.
- [38] Hassen trabelsi, Thèse « Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse » De l'Université de Monastir ; 28 juin 2014 ; Spécialité : Chimie.
- [39] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions, evidence for HO• and H• by spin trapping, *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982) 3537-3539.
- [40] P.R. Gogate, Theory of cavitation and design Aspects of cavitation reactors, Springer sciences, New York, 2011.
- [41] W. Weissler, H.W. Cooper, S. Snyder, Chemical effect of ultrasound oxidation of potassiumiodide solution by carbon tetrachloride. *The Journal of American Chemical Society*, 72 (1950) 1769-1775.
- [42] K.S. Suslick, J.J. Gawienowski, Schubert P.F., Wang H.H. Alkane sonochemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 87 (1983), 2299-2301.
- [43] https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Acide_oxalique.
- [44] Ferdinand Hoefer, *Histoire de la chimie*, 1866, 1151 p, p. 445.
- [45] Théophile Jules Pelouze, *Cours de chimie générale*, 1850, 968 p, p. 106.
- [46] GOUPY J., Introduction aux plans d'expériences, Dunod, 2001. Paris.
- [47] Pierre DAGNELIE « La planification des expériences: choix des traitements et dispositif expérimental », *Journal de la Société Française de Statistique* 141 (1-2), 5- 29, 2000.
- [48] TINSSON W., Plans d'expériences : constructions et analyse statistiques. *Mathématiques et Applications*, Vol. 67, Springer, 2010, 532 p.
- [49] BOUDISSA F., Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine. Thèse de magister : chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri, 2011. Tizi-Ouzou.

- [50] Bendriss. H, Valorisation des extraits de plantes aromatiques et médicinales : "Ruta chalpensis et Marrubium vulgare". Mémoire de magister, 2003.
- [51] Jacques Goupy. Tutoriel les plans d'expériences. N° 34, (2006), PP (75, 101).
- [52] Rabier, François. Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. 239p. Thèse de doctorat: Génie Mécanique: Toulouse, INP: 2007.
- [53] Goupy, J., Creighton, L. Introduction aux Plans D'expériences, 3rd Ed. Dunod, Paris, 2006. 336p. ISBN 2100497448
- [54] Farrokhi, M., Dindarloo, K. and Jamali, H.A. Optimization of Coagulation–Flocculation Process for Mature Landfill Leachate Treatment Using Response Surface Methodology (RSM). 2015. Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci., 6(6): 128-138.
- [55] L.Bouziane. Étude des effets des paramètres opératoires de l'élimination du cadmium et du zinc par la sciure de bois. Application du plan d'expériences de PlackettBurman ».Université de Badji Mokhtar Annaba, thèse de doctorat ;(2008).
- [56] F.Picau , Methodologie Experimentale : les plans d'expériences, Cours de plan d'expérience IUT CHIMIE. 2^{ème} année ;(2001).

***PARTIE II : OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES
DE LA SONOCRISTALLISATION DE L'ACIDE OXALIQUE***

PARTIE II :

OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES DE LA SONOCRISTALLISATION DE L'ACIDE OXALIQUE

INTRODUCTION

La cristallisation est une opération de purification couramment employée dans les industries chimique, pharmaceutique et cosmétique. A l'échelle industrielle, le contrôle de la distribution granulométrique est une préoccupation constante car les opérations de traitement suivant la cristallisation (filtration, essorage, précipitation...) ainsi que la manutention du produit, sont grandement facilitées lorsque la distribution granulométrique est resserrée autour d'une taille cible.

La sursaturation est une grandeur très importante pour la cristallisation car c'est elle qui, entre autre, engendre la création de cristaux. Une solution dite sursaturée lorsqu'elle contiendra 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[1].

La cavitation acoustique, la formation et l'effondrement implosif des bulles, se produisent lorsqu'un liquide est exposé à des ondes ultrasonores intenses. L'implosion de ces bulles peut être suffisamment violente pour mener à d'intéressants effets chimiques, et la bulle agit en tant que hot spot localisé générant une température d'environ 5000 K et une pression qui excède les 1000 atmosphères. Ce phénomène très violent pourrait être à l'origine des effets notoires sur la cristallisation.

L'objectif principal de cette partie du travail est de modéliser la cristallisation par refroidissement du l'acide oxalique en présence d'ultrasons de basse fréquence (40 kHz). Les différents paramètres influençant sur le rendement de cristallisation et le temps d'induction ont été optimisé par l'application d'un plan expérimental de surface de réponse, modèle : Box-Behnken à trois facteurs.

L'application des plans d'expériences était un moyen pour minimiser le nombre d'expériences à réaliser, montrer l'effet des paramètres étudiés et déduire les conditions optimales dans le domaine d'étude imposé.

I-1/MATERIEL ET METHODES

I-1-1/Réactif

Le produit choisi dans ce travail est L'acide oxalique dihydraté , ou acide éthanedioïque dihydrate anciennement appelé sel d'oseille, c'est l'un des composés organiques les plus utilisés dans le commerce et l'industrie, naturellement présent dans la nature sous la forme d'oxalate de potassium, par exemple dans l'oseille ou dans la rhubarbe. C'est le plus simple acide dicarboxylique. Son nom vient du fait que les premiers chercheurs ont isolé l'acide oxalique de plantes à fleurs du genre Oxalis, communément appelées oseille.

L'acide oxalique dihydraté utilisé dans cette étude est commercialisé par VWR CHEMICALS (formule moléculaire : $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$), se présente sous la forme de cristaux blancs ou translucides, inodores, partiellement solubles dans l'eau (12,5 % en poids à 25°C) et certains solvants comme l'éthanol et l'oxyde de diéthyle .Les solutions de l'acide oxalique dihydraté sont préparées dans de l'eau distillée préparée au laboratoire.

I-1-2/Montage expérimentale

La figure **I-1** présente le montage expérimentale utilisé. Les expérimentations de cristallisation en présence d'ultrasons sont réalisées dans un bain ultrasonore de marque SELECTA qui fonctionne à une fréquence de 40 kHz et une puissance électrique de **250 W**. Les températures des solutions peuvent être contrôlées et variées **de 0 à 80°C** et le temps variés de **1 à 99 min**. Les solutions sont préparées dans un bicher de 250 mL de capacité et l'agitation est assurée par un agitateur mécanique à vitesse variable de marque **IKARW 20**>. Le mobile d'agitation utilisé est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°, de 5 cm de diamètre.

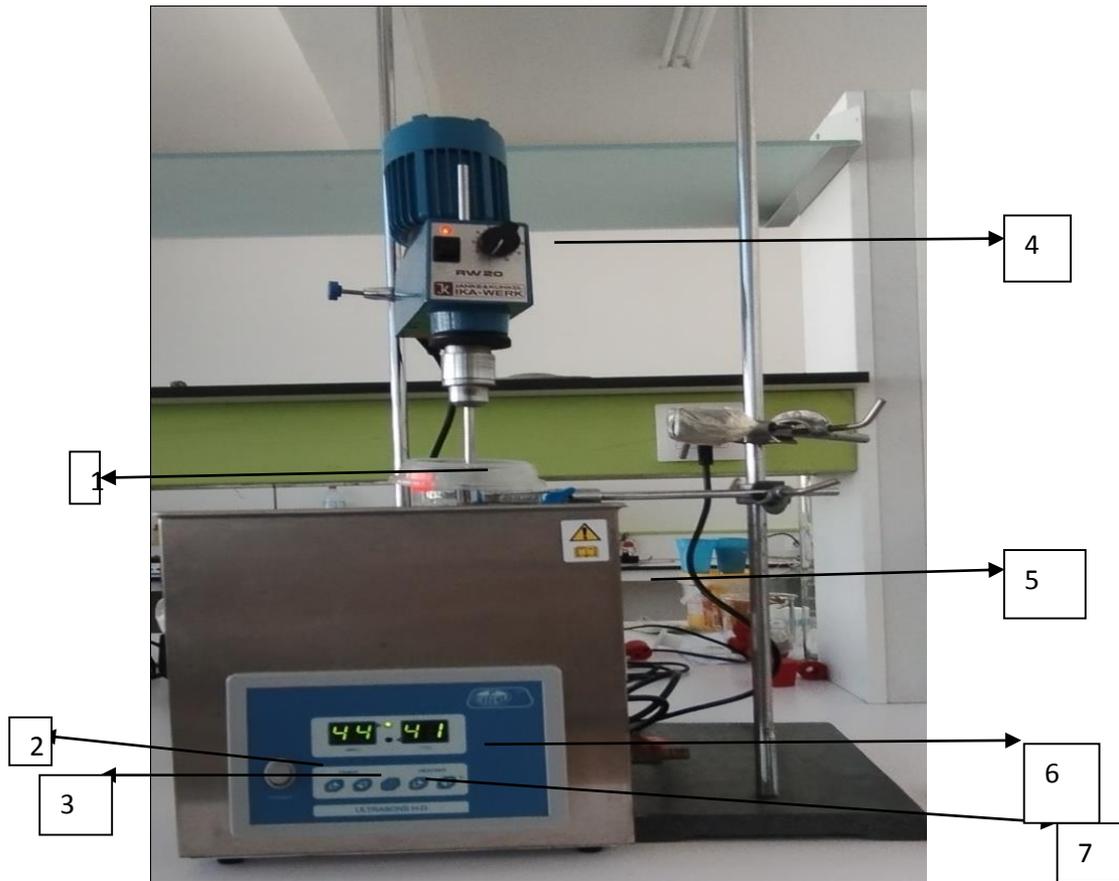


Figure I-1 : Montage expérimentale- sonocrystallisation.

1 : Réacteur.

6 : Écran digital indicateur de température (°C) et de temps (min).

4 : Agitateur mécanique à hélice.

5 : Un bain ultrasonore.

I-1-3/PROCEDURE EXPERIMENTALE ET METHODES

I-3-1-Courbe de solubilité

Avant de procéder à l'opération de cristallisation, des solutions saturées d'acide oxalique dihydraté ont été préparées à différentes température 25, 35, 45 et 55 °C. La concentration des solutions à chaque température a été déterminée par la méthode des ajouts successifs. Cette méthode décrite par [NEMDILI, ref], consiste en l'addition progressive d'une quantité de soluté dans une quantité connue de solvant à température

constante. Si le soluté ajouté dissout à cette température, on est donc toujours en solution sous saturé et une quantité connue de soluté doit être ajouté.

Cette addition de quantité connue de soluté se poursuit jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus, auquel l'équilibre est atteint.

La solubilité S est calculée par la relation suivante :

$$S \text{ (g/L)} = \frac{\text{masse totale de soluté dessous (mg)}}{\text{volume de solvant (mL)}}$$

II-3-1-2-Sonocrystallisation par refroidissement

Pour les études de cristallisation en présence d'ultrasons, initialement une quantité connue de l'acide oxalique dihydraté a été mélangé à l'eau distillée avec la quantité de soluté et de solvant sélectionnée en fonction des données obtenues sur la solubilité du l'acide oxalique dihydraté. Tous les essais expérimentaux ont été réalisés dans réacteur en verre de 250 ml de capacité. La solution a été mélangée à l'aide d'un agitateur mécanique opérant à différentes vitesses. Le réacteur a été placé au centre du bain pour assurer une activité cavitationnelle maximale, et un mode d'irradiation indirecte a été utilisé. La solution saturée obtenue est ensuite soumise au refroidissement pour initier le processus de cristallisation. Le mode de refroidissement à l'air libre a été utilisé dans ce travail, qui est considéré comme le mode de refroidissement naturel [xx]. Dans ce mode, le réacteur était exposé à des conditions ambiantes avec une température assez constante et la température de la solution était apte à diminuer en raison de ce refroidissement naturel.

Le temps d'induction présente le temps nécessaire pour la formation des premiers cristaux. Il peut être détecté par différentes méthodes ; dans ce travail le temps d'induction a été déterminé par la méthode basée sur les mesures de conductivité [xx].

Une fois le processus de cristallisation terminé, les cristaux sont filtré et séchés pour l'élimination complète de l'humidité. Après cela, une quantité déterminée de cristaux séchés a été utilisés pour analyser les habitus des cristaux à l'aide d'un microscope optique doté d'une caméra numérique. Le rendement de cristallisation a été évalué en se basant sur la masse de cristaux séchés par la quantité de soluté dissous dans la solution [xx ;xx].

II-1-3-3-PLAN D'EXPERIENCE

I-2/RESULTATS ET DISCUSSION

I-2-1/ETUDE EXPERIMENTALE

I-2-1-1/Détermination de la solubilité

La solubilité est un élément clé de la réussite des expériences de cristallisation .C'est également un lien vital pour guider le développement de la technologie de cristallisation ,il est donc important de déterminer la courbe de solubilité .Cette grandeur thermodynamique dépend de la nature du solvant et du soluté lui-même. En effet, la solubilisation du soluté se fait grâce aux interactions qui se créent entre les molécules du soluté et celles du solvant ainsi que la tension interfaciale entre un liquide et un solide.

La solubilité de l'acide oxalique dihydraté dans l'eau a été étudié à différentes températures. La figure I-3 montre les résultats de la solubilité de l'acide oxalique dihydraté (données exprimées en g / 40 ml d'eau) dans l'eau appliquée comme solvant à différentes températures. La solubilité est exprimée en concentration de oxalique dihydraté par unité de volume de solution (g de soluté par ml de solvant) et la figure montre la variation de solubilité en fonction de la température dans la gamme de 25–55°C.

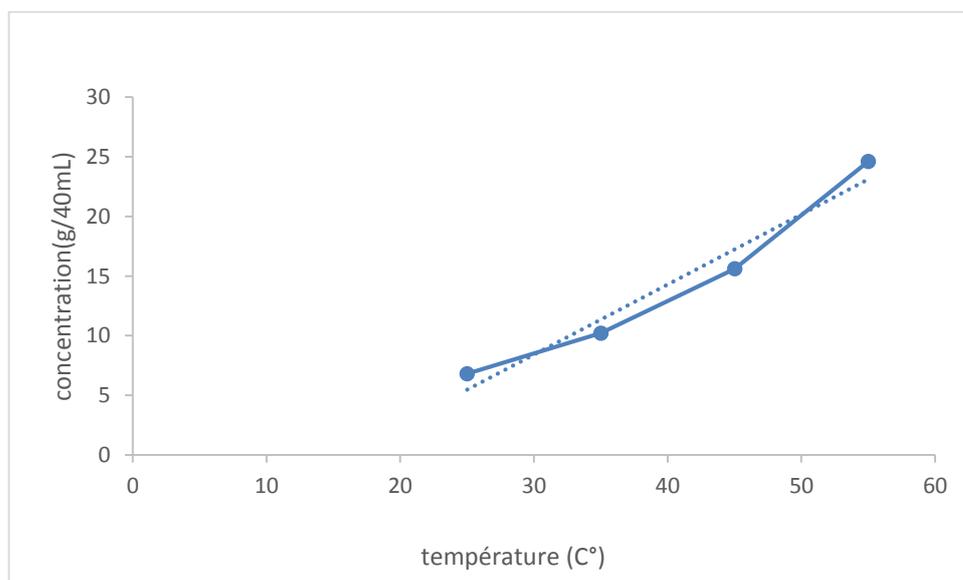


Figure I-3 : La solubilité de l'acide oxalique dihydraté en fonction de température.

D'après cette figure I-3, on constate que la solubilité du l'acide oxalique dihydraté augmente avec la température et la solubilité la plus élevée étant observée à une température de 55 °C.

Cela indique que la solubilité de l'acide oxalique dihydraté dépend fortement de température; par conséquent, la cristallisation par refroidissement a été utilisée dans le présent travail.

I-2-1-2/Détermination de la largeur de la zone métastable

La largeur de zone métastable (LZM), représente la région entre la courbe de solubilité et la courbe de sursaturation et correspond au début du processus de nucléation [2].

La largeur de la zone métastable est l'un des paramètres les plus importants qui donnent les informations de fonctionnement cruciales pour un processus de cristallisation contrôlé. LZM est la différence entre la température de saturation et la température à laquelle la nucléation est observée.

La LZM est mesurée expérimentalement par refroidissement d'une solution, à température de saturation connue, avec une vitesse de refroidissement constante, jusqu'à l'apparition des premiers cristaux. Ce processus est ensuite répété pour différentes températures de saturation. La température à laquelle la nucléation est détectée, pour une température de saturation et une vitesse de refroidissement données, permet de calculer la largeur de zone métastable.

Ce paramètre peut être influencé par plusieurs facteurs tels que : la vitesse de refroidissement, le solvant, la vitesse d'agitation, la présence d'impuretés dans la solution.

La largeur de la zone métastable est simplement définie comme :

$$\text{LZM} = T_{\text{ini}} - T_{\text{crys}}$$

Dans ce travail la largeur de la zone métastable (LZM) a été mesurée à l'aide d'une sonde de température reliée au pH mètre (HANNA Instruments). MSZW est basé sur la mesure de la température (T_{crys}) à laquelle le premier les cristaux seraient détectés à l'œil nu dans le cristalliseur.

Tableau I-1: Largeur de la zone métastable en fonction de la température en présence des ultrasons.

Température (C°)	Largeur de la zone métastable (C°)
35	1,5
	1,2
	1
	0,9
45	0,9
	0,8
	0,8
	0,6
	0,5
	0,4
	0,4
	0,3
55	0,3
	0,2
	0,2
	0,2

Le tableau I-1 montre que la largeur de la zone métastable diminue avec une augmentation de la température de saturation, ce qui peut être dû au fait qu'avec une augmentation de la température de saturation, la solubilité de l'acide oxalique dihydraté dans l'eau augmente également et la solution devient sursaturée, ce qui entraîne une augmentation du taux de nucléation et formation précoce de cristaux.

Une diminution du LZM est souvent notée comme un avantage significatif offert par la sonocrystallisation. Les ultrasons améliorent les processus de diffusion ce qui entraîne la réduction de la largeur de la zone métastable.

I-2-2/Optimisation par le plan d'expérience Box –Behnken

I-2-2-1/Choix du plan d'expérience

La méthodologie des surfaces de réponses (RSM) permet d'établir un modèle de régression polynomiale d'ordre 2. Dans ce travail nous avons choisi le plan de Box-Behnken. Ce choix est notamment motivé par le faible coût demandé qui comporte 12 essais situés au milieu de chacun des côtés du cube et trois essais répétitifs au centre. L'ensemble des combinaisons des différents niveaux de facteurs ont été réalisées au cours de l'expérience. Les trois facteurs choisis ont été étalés sur l'intervalle (-1 0 et +1).

I-2-2-2/Choix des paramètres opératoires

Dans l'application du procédé cristallisation par refroidissement beaucoup de paramètres qui peuvent être à étudier tel que : la concentration initiale , la température de solution , la vitesse d'agitation, le temps de sonication , et la température de refroidissement.

Dans la présente étude nous choisissons d'étudier l'effet des paramètres suivant : la température de solution , la vitesse d'agitation, le temps sur le temps d'induction et le rendement .

I-2-2-3/Construction de la matrice d'expérimentation

Dans la présente étude on a étudié les trois facteurs suivant :le temps, la température et la vitesse d'agitation de l'acide oxalique dihydrate . Le domaine d'étude définit par les niveaux : haut, moyen et bas de chaque facteur est résumé dans le tableau I-2.

Tableau I.2: Facteurs et domaines étudiés.

Facteurs	Min (-1)	Moy(0)	Max(+1)
Température (°C)	35	45	55
Vitesse d'agitation (tr /min)	300	450	600
Temps (min)	5	10	15

Le plan d'expérience associé aux surfaces de réponse (Box-Behnken) a été appliqué, pour le problème défini dans le tableau I-2. Par conséquent quinze expériences ont été définies tableau I-3, ces différentes combinaisons d'expériences constituent la matrice expérimentale .

Tableau I-3: Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs avec 3 niveaux.

StdOrder	RunOrder	PtType	Blocks	Température (X ₁)	Vitesse d'agitation (X ₂)	Temps (X ₃)
9	1	2	1	45	300	5
12	2	2	1	45	600	15
10	3	2	1	45	600	5
15	4	0	1	45	450	10
2	5	2	1	55	300	10
1	6	2	1	35	300	10
13	7	0	1	45	450	10
6	8	2	1	55	450	5
8	9	2	1	55	450	15
4	10	2	1	55	600	10
5	11	2	1	35	450	5
14	12	0	1	45	450	10
7	13	2	1	35	450	15
3	14	2	1	35	600	10
11	15	2	1	45	300	15

I-3/Optimisation le temps d'induction

Le temps d'induction (t_{ind}) dans une opération de cristallisation est l'intervalle de temps existant entre la création de la sursaturation et l'apparition des premiers cristaux . Ce temps dépend nécessairement de la méthode de mesure (et de sa précision), des cinétiques de mélange, de réaction, de nucléation et de croissance, en particulier des conditions expérimentales comme la température, le pH et la

sursaturation. Si on considère que l'effet du mélange est négligeable, le t_{ind} peut se décomposer en deux temps : le temps de nucléation (t_N) et le temps de croissance (t_G)[3]

Dans ce travail Le temps d'induction à été déterminé par la méthode des mesures de conductivité. Ainsi, la formation de cristaux est signalée par une chute de la conductivité de la solution .Il existe également d'autres méthodes telles que l'observation visuelle ,diffusion de la lumière laser.

I-3-1/Le temps d'induction expérimental

Le plan Box- Behnken donne une combinaison de 15 manipulations avec trois (03) facteurs à trois niveaux. Après avoir effectué la cristallisation de l'acide oxalique dihydrate selon cette matrice, On obtient le temps d'induction.

Tableau I-4: Temps d'induction expérimentaux de cristallisation l'acide oxalique dihydrate selon un plan Box-Behnken.

StOrder	RunOrder	PtType	Blocs	Température	Vitesse d'agitation	temps	Temps induction (exp)	Temps induction (théo)
14	1	0	1	45	450	10	30	30
9	2	2	1	45	300	5	30	22,5
11	3	2	1	45	300	15	30	30
10	4	2	1	45	600	5	30	30
12	5	2	1	45	600	15	30	37,5
15	6	0	1	45	450	10	30	30
8	7	2	1	55	450	15	15	11,25
1	8	2	1	35	300	10	60	63,75
2	9	2	1	55	300	10	15	18,75
3	10	2	1	35	600	10	90	86,25
6	11	2	1	55	450	5	15	18,75
4	12	2	1	55	600	10	15	11,25
13	13	0	1	45	450	10	30	30
5	14	2	1	35	450	5	60	63,75
7	15	2	1	35	450	15	90	86,25

Les résultats présentés sur le tableau I-4 montrent que le temps d'induction de la cristallisation de l'acide oxalique diminue avec l'augmentation de la sursaturation. Ainsi, il diminue avec l'augmentation de la température.

Le phénomène de cavitation formé par les ultrasons tend à provoquer une sursaturation locale de la solution. Lorsque la bulle de cavitation s'effondre, elle aggrave la collision entre molécules, accélérant la nucléation et raccourcissant le temps d'induction.

I-3-2/Analyse statistique des résultats

Le logiciel, Minitab 16, nous fournit également l'analyse de la variance, le calcul des coefficients de régression avec les données codées.

I-3-2-1./Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de variance (ANOVA) est utile pour comprendre l'influence des paramètres d'entrée donnés à partir d'une série de résultats expérimentaux, par la méthode des plans d'expériences pour le modèle proposé, et elle permet également de fournir une interprétation des données de sortie. Elle consiste essentiellement à partitionner la variation totale d'une expérience en éléments attribuables aux facteurs contrôlés et les erreurs générées. La signification statistique des modèles quadratiques de prédiction est évaluée par P-value et F-value d'ANOVA [4].

Tableau I-5 : Analyse de la variance de Réponses.

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Régression	9	8715,00	8715,00	968,33	21,52	0,002
Linear	3	7425,00	7425,00	2475,00	55,00	0,000
Erreur Residual	5	225,00	225,00	45,00		
Défaut d'Ajustement	3	225,00	225,00	75,00	*	*
Erreur Pure	2	0,00	0,00	0,00		
Total	14	8940,00				

Tableau I-6: Estimation coefficient de régression du temps d'induction.

Termes	Coef	SE Coef	T	P
Constant	30,0000	3,873	7,746	0,001*
Température	-30,0000	2,372	-12,649	0,000*
Vitesse agitation	3,7500	2,372	1,581	0,175
Temps	3,7500	2,372	1,581	0,175
Température*Température	15,0000	3,491	4,297	0,008*
Vitesse agitation*Vitesse agitation	0,0000	3,491	0,000	1,000
temps*temps	-0,0000	3,491	-0,000	1,000
Température*Vitesse agitation	-7,5000	3,354	-2,236	0,076
Température*temps	-7,5000	3,354	-2,236	0,076
Vitesse agitation*temps	0,0000	3,354	0,000	1,000

D'après les résultats du tableau I-5 et le tableau I-6 on constate que :

- Si F-value est de 21,52 , le modèle significatif.
- L'effet linéaire et au carré de la température sont des termes significatifs où la valeur du p-value est inférieur ou égale à 0,05 (5%) avec les valeurs de p-value respectivement égale à 0,000 et 0,008.
- On observe aussi qu'aucune interaction ni significatif.

Tableau I-7:Récapitulatif du modèle.

R-Sq	R-Sq(pred)	R-Sq(adj.)
97,48%	59,73%	92,95%

- La valeur du coefficient de détermination $R^2 = 97,48\%$ est bonne et R^2 ajusté=92,95%, ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté. Donc il existe une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques.
- Le R^2 prédit =59,73% indique dans quelle mesure un modèle de régression prédit les réponses à de nouvelles observations.

I-3-2-2/Modèle mathématique

C'est une relation mathématique qui montre le changement dans une réponse produite par le changement d'un ou plusieurs facteurs. Le but de modéliser la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine

d'étude sans être obligé de faire les expériences. Le modèle mathématique postulé est un polynôme d'ordre 2 tel que l'équation :

$$t_{ind} = 30 -$$

$$30 * \text{Température} + 3,75 * \text{vitesse d'agitation} + 3,75 * \text{temps} + 15 * \text{Température} * \text{Température} - 7,5 * \text{Température} * \text{vitesse d'agitation} - 7,5 * \text{Température} * \text{temps} + \epsilon$$

I-3-2-3/Le diagramme des effets principaux

Le diagramme des effets principaux nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur le temps d'induction.

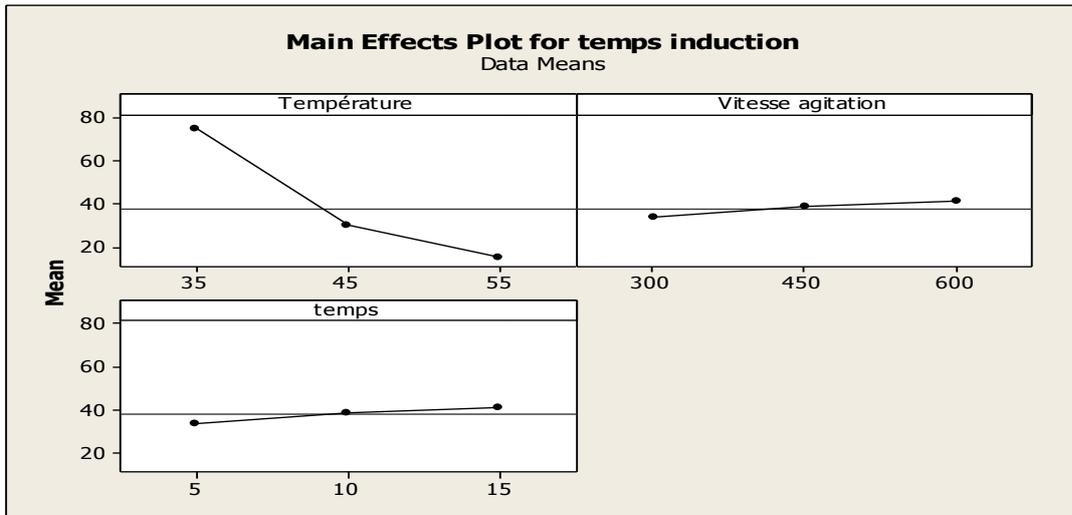


Figure I-4: Diagramme des effets principaux pour le temps d'induction.

Nous pouvons d'après ce diagramme on observe :

- **Effet de la température**

On observe qu'il y a un effet négatif de l'augmentation de la température de 35°C jusqu'à 55°C sur le temps d'induction et cela traduit par la diminution de temps d'induction de la valeur 78 secondes (35°C) ; 36 secondes (45°C) ; inférieure à 20 secondes (55°C).

- **Effet de temps**

On observe qu'il y a un effet positif de temps avec une pente moyennement élevée (faible inclination). On constate que l'augmentation de temps augmente le temps d'induction 38_42 secondes . Donc , le temps 15 min donne le meilleur résultat.

- **Effet de la vitesse d'agitation**

On observe qu'il y a un effet positif de l'augmentation de la vitesse d'agitation de 300 tour/min jusqu'à 600 tour/min sur le temps d'induction avec une pente moyennement élevée (faible inclination). On constate que l'augmentation de la

vitesse d'agitation augmente le temps d'induction 38 _42 secondes .Donc , la vitesse d'agitation 600 tour /min donne le meilleur résultat.

I-3-2-4/Diagramme des interactions

Un diagramme des interactions montre l'impact exercé par les variations d'un facteur sur un autre facteur. Il est utilisé en conjonction avec une analyse de la variance. Il est utile pour juger de la présence d'interaction entre les facteurs .Dans un diagramme des interactions, des droites parallèles indiquent l'absence d'interaction. Plus les droites s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé [5].

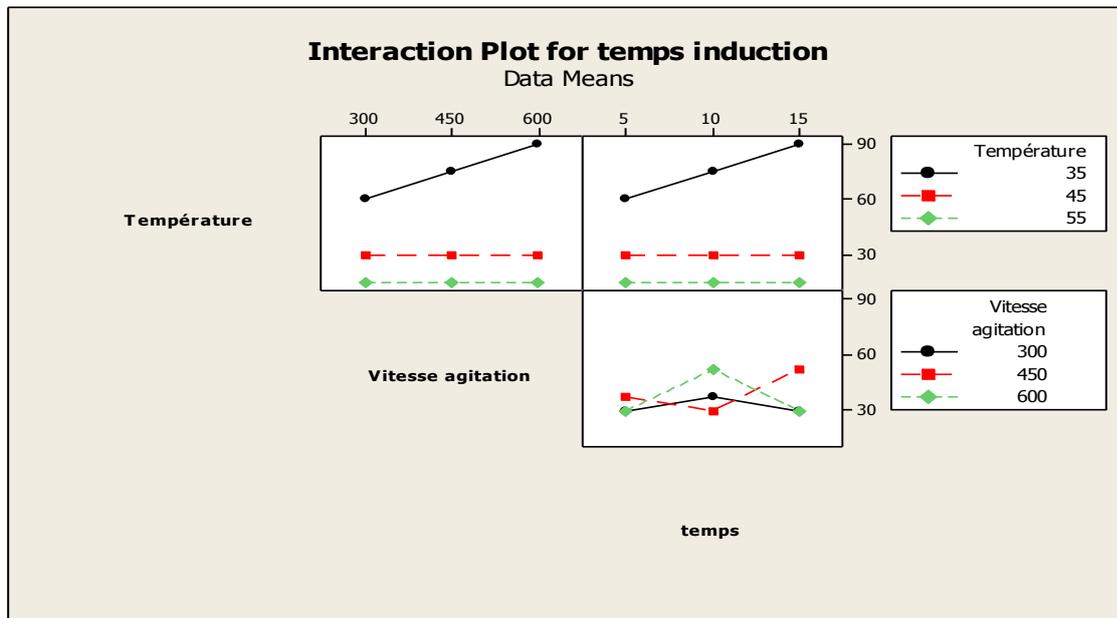


Figure I-5: Diagramme d'interactions pour le temps d'induction.

Ce diagramme indique une interaction forte entre la vitesse d'agitation et le temps. Cette forte interaction est constatée au niveau min et max pour le temps et au niveau min et max pour la vitesse d'agitation .Si les droites sont parallèles indiquent l'absence d'interactions.

I-3-2-5/Représentation graphique de temps d'induction théorique en fonction de temps d'induction mesurée

La courbe représentative des valeurs des temps induction théoriques en fonction des temps induction expérimentaux est montrée sur la figure I-6 ,on constate que le nuage des points n'est pas loin de la droite d'équation ($y=x$). Le coefficient de détermination

$R^2=97,48\%$ est suffisant. Cette valeur donne une bonne compatibilité entre les valeurs expérimentales et prévues du modèle adapté.

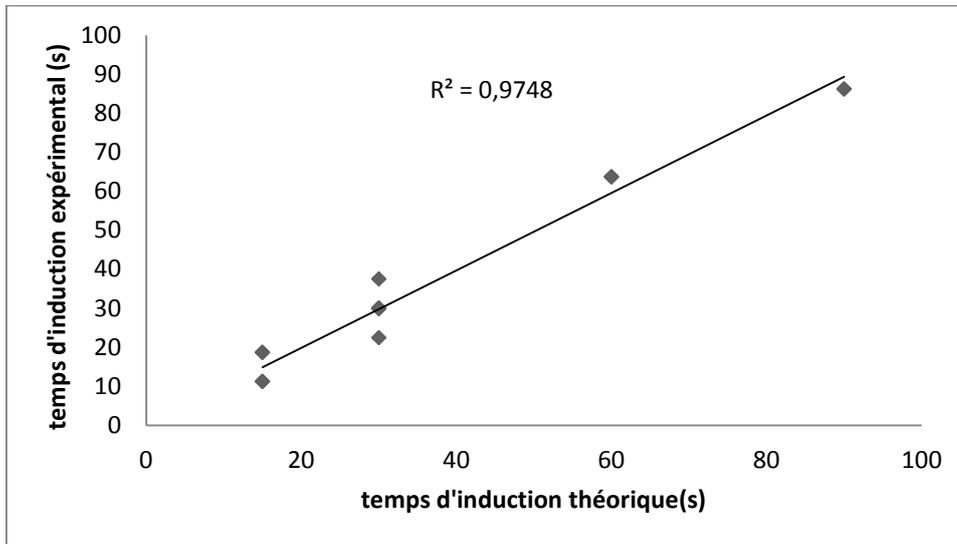


Figure I-6: Représentation du Temps induction théorique en fonction de celui expérimental.

I-3-2-6/Graphiques du contour et surface des réponses

Cette étape consiste à trouver les valeurs des facteurs qui donnent la réponse optimale. A partir du modèle mathématique validé et à l'aide du logiciel, on réalise graphiquement les contours 2D. Ces graphiques permettent de rechercher des solutions optimales plus désirables avec une meilleure précision possible. Cela nous permet d'examiner les résultats plus nettement. Les courbes de contour sont générées à l'aide de logiciel MINITAB 16 par la combinaison des trois facteurs induits. Nous avons choisi à chaque fois un des facteurs fixé. Les deux autres facteurs étudiés sont représentés sur les axes X et Y. La valeur de la réponse est représentée par une région ombragée dans la Courbe de contour 2D [6].

➤ **Graphique de contour et surface de réponse pour l'interaction Température, Vitesse d'agitation**

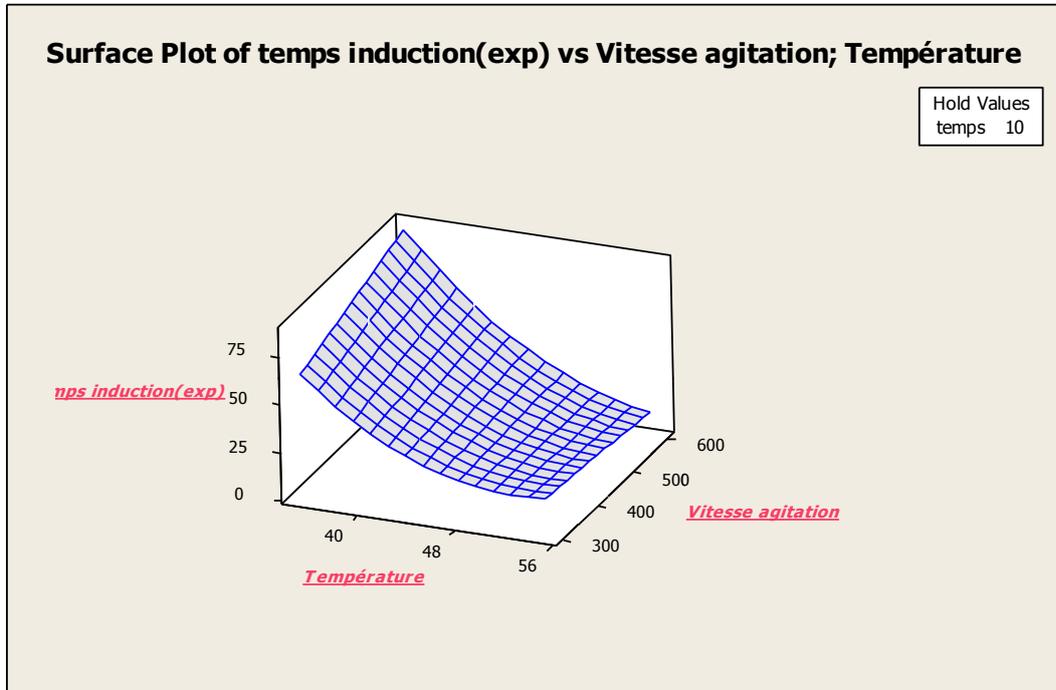


Figure I-7: Surface de réponse pour Vitesse d'agitation/Température

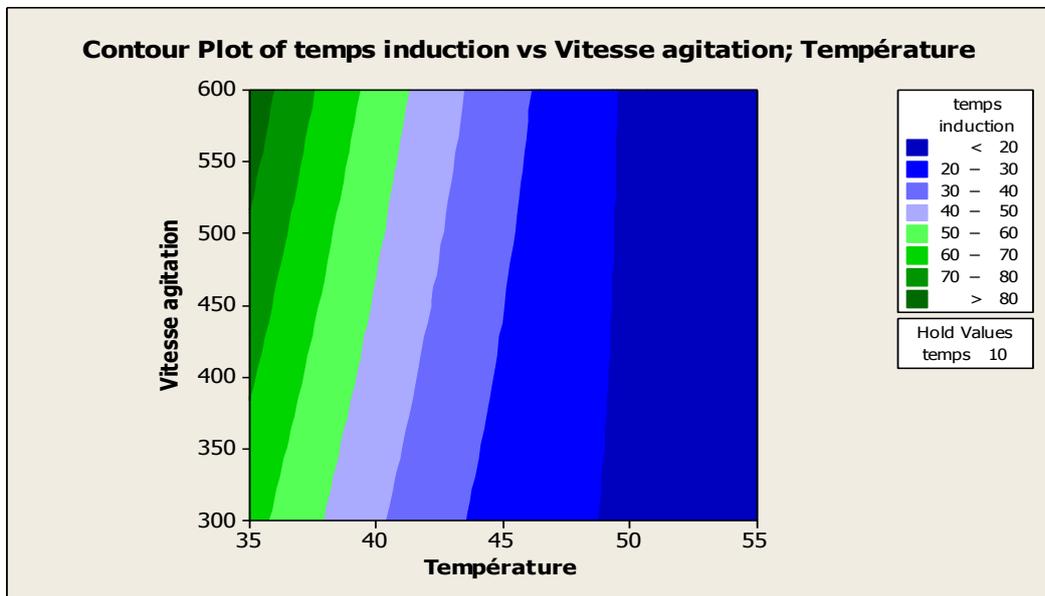


Figure I-8 : Diagramme de contour pour Vitesse d'agitation/Température.

- La Figure I-7 représente la surface de réponse des deux facteurs la Température et la vitesse d'agitation .A partir de la forme concave incliné de la surface de réponse, on remarque que les points maximum se trouvent en haut de surface.

- La Figure I-8 représente le diagramme de contour des deux facteurs la Température et la vitesse d'agitation . On observe que des excellents résultat de temps d'induction sont obtenus dans la zone de la couleur vert foncé (>80) pour température 35 °C et dans l'intervalle de la vitesse agitation (530;600).
- **Graphique de contour et surface de réponse pour l'interaction Température, Temps**

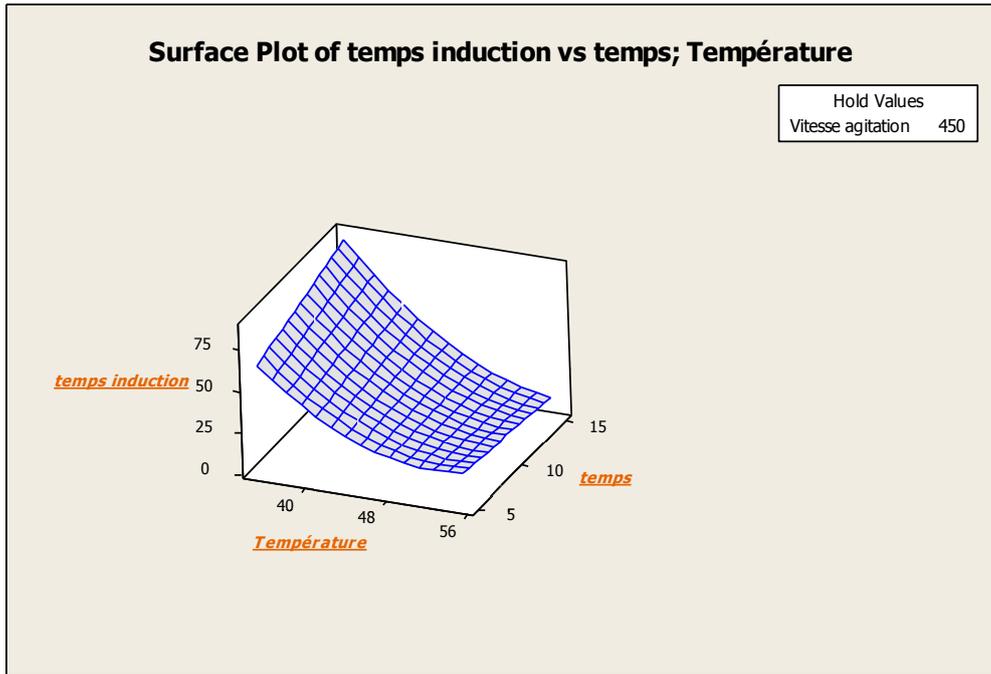


Figure I-9: Surface de réponse pour Température/temps.

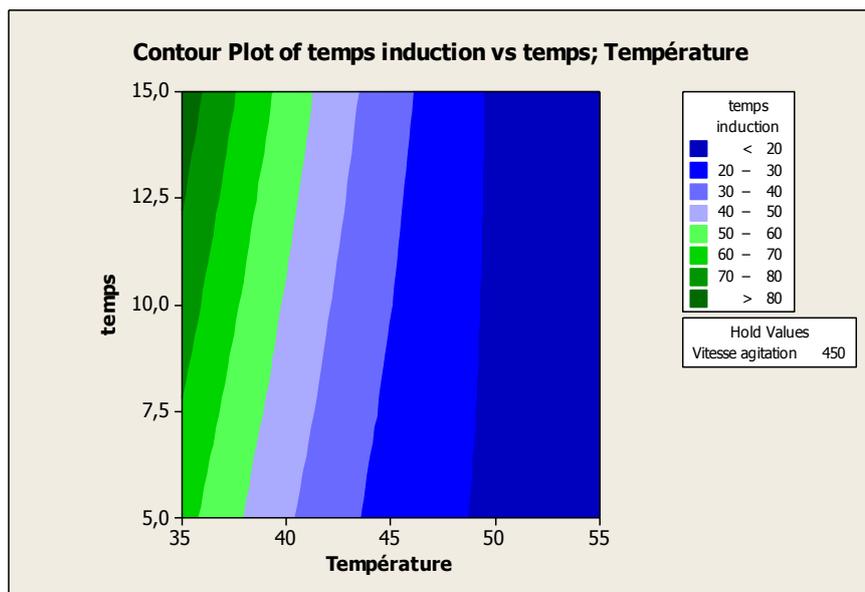


Figure I-10: Diagramme de contour pour Température/temps.

- La Figure I-9 représente la surface de réponse des deux facteurs la Température et le temps. A partir de la forme concave surface de réponse, on remarque que les points maximum se trouvent en haut de surface (temps induction supérieur à 75 secondes).
- La Figure I-10 représente le diagramme de contour des deux facteurs la Température et le temps. On observe que des excellents résultat de temps d'induction sont obtenus dans la zone de la couleur vert foncé (supérieure à 80 secondes) pour température 35 °C et dans l'intervalle de temps (15 min -12,5 min).

I-3-2-7/Diagrammes d'optimisation le temps d'induction

C'est un outil d'optimisation des réponses qui illustre les effets de différents paramètres expérimentaux sur les réponses prévues dans le cadre d'un plan de surface de réponse.

L'optimisation des réponses permet d'identifier la combinaison des paramètres de variables qui optimisent conjointement une réponse unique ou un ensemble de réponses. Ceci est utile lorsqu'on doit évaluer l'impact de plusieurs variables sur une réponse.

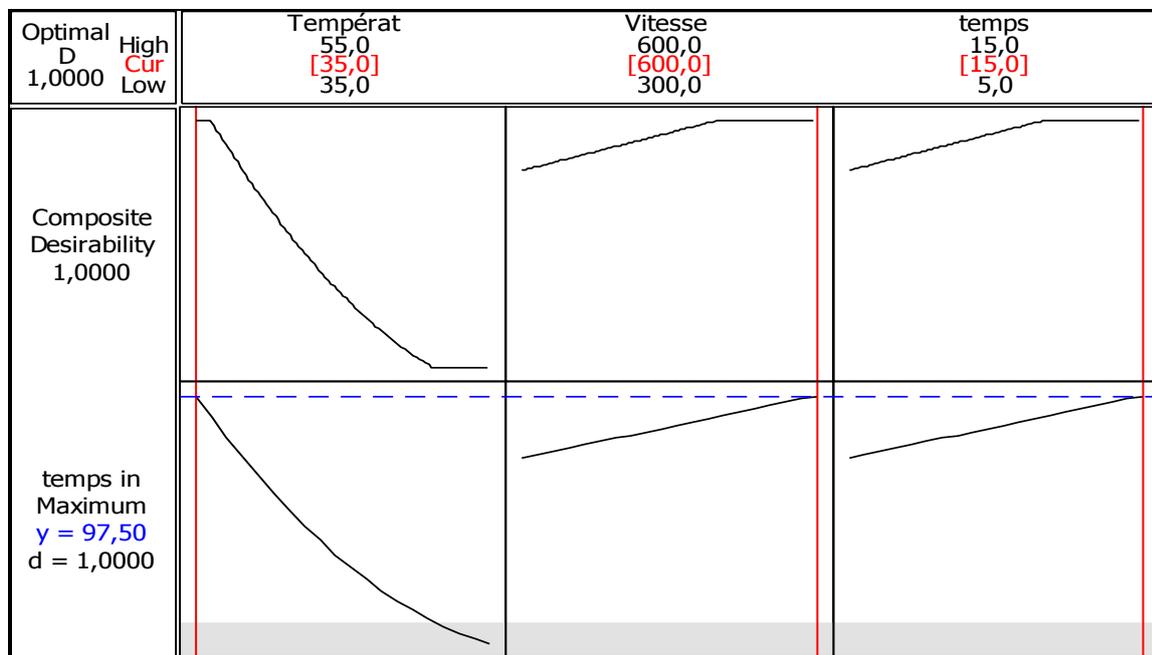


Figure I-11 : Profil de prévision des conditions optimales de Temps induction.

Les conditions optimales obtenues en exploitant les surfaces de réponse étaient obtenues pour température=35°C ,Vitesse agitation=600 tour /min , temps=15 min avec

de réponse prédite de 97,5% pour le temps d'induction. La désirabilité individuelle de temps d'induction trouvée est de 1,0 est un score parfait et indique que les réponses ont atteint leurs paramètres idéaux.

I-4/Optimisation le rendement de cristallisation

Dans le but d'optimiser et de déterminer les meilleurs conditions opératoires donnant le meilleur rendement de la cristallisation de l'acide oxalique dihydrate. Nous avons appliqué la méthode de surface de réponse en choisissant le plan Box- Behnken.

I-4-1/Rendement expérimental

Les expériences ont été réalisées suivant un plan d'expérience dont les paramètres visés par l'étude sont : temps, la température et la vitesse d'agitation. Les résultats du rendement expérimental sont résumés dans le tableau

Tableau I-8: Rendements expérimentaux de cristallisation de l'acide oxalique selon un plan Box-Behnken.

StdOrder	RunOrder	PtType	Blocks	Température (X ₁)	Vitesse d'agitation (X ₂)	Temps (X ₃)	R _{exp} %	R _{theo} %
9	1	2	1	45	300	5	66,42	66,23
12	2	2	1	45	600	15	53,03	53,22
10	3	2	1	45	600	5	66,38	66,1075
15	4	0	1	45	450	10	62,19	61,8067
2	5	2	1	55	300	10	94,59	95,0313
1	6	2	1	35	300	10	41,32	40,7962
13	7	0	1	45	450	10	63,21	61,8067
6	8	2	1	55	450	5	92,15	91,8988
8	9	2	1	55	450	15	76,2	75,4862
4	10	2	1	55	600	10	88,73	89,2538
5	11	2	1	35	450	5	33,65	34,3637
14	12	0	1	45	450	10	60,02	61,8067
7	13	2	1	35	450	15	30,18	30,4312
3	14	2	1	35	600	10	41,34	40,8988

11	15	2	1	45	300	15	58,50	58,7725
----	----	---	---	----	-----	----	-------	---------

D'après ces résultats on constate que les valeurs du rendement les plus élevées ont été enregistrées pour la température de 55°C avec la vitesse d'agitation et le temps de :(300tr/min et 10 min, 450 tr/min et 5min) avec des rendements de 94,59 et 92,15% respectivement .On note aussi la plus petite valeur du rendement est de (30,18 %) obtenue aux conditions opératoires suivantes : 35°C ; 450 tr/min et 150min temps .

I-4-2/Analyse statistique des résultats

Le traitement des données expérimentales a été effectué à l'aide du logiciel MINITAB16qui est un logiciel commercial de statistiques adapté au système d'exploitation Windows uniquement.

I-4-2-1/Analyse de la variance (ANOVA)

Après avoir calculé le rendement de cristallisation l'acide oxalique dihydraté, on lance l'analyse statistique.

Cette analyse est effectuée pour comparer la signification relative de chaque paramètre et pour développer un modèle polynôme pour la réponse objective .Pour traiter les résultats statistiquement on adopte une technique bien connue des statisticiens : l'analyse de la variance ou ANOVA .

Tableau I-9:Analyse de la variance de Réponses (le rendement).

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Régression	9	5686,95	5686,95	631,88	415,04	0,000
Linear	3	5485,42	5485,42	1828,47	1200,99	0,000
Erreur Résiduel	5	7,61	7,61	1,52		
Défaut d'Ajustement	3	2,30	2,30	0,77	0,29	0,834
Erreur Pure	2	5,31	5,31	2,65		
Total	14	5694,56				

Tableau I-10 : Estimation coefficient de régression du rendement.

Termes	Coef	SE Coef	T	P
--------	------	---------	---	---

Constant	61,8067	0,7124	86,760	0,000
Température	25,6475	0,4362	58,792	0,000*
Vitesse agitation	-1,4187	0,4362	-3,252	0,023*
Temps	-5,0863	0,4362	11,659	0,000*
Température*Température	0,8254	0,6421	1,285	0,255
Vitesse agitation* Vitesse agitation	3,8629	0,6421	6,016	0,002*
Temps*temps	-4,5871	0,6421	-7,144	0,001*
Température*Vitesse agitation	-1,4700	0,6169	-2,383	0,063
Température*temps	-3,1200	0,6169	-5,057	0,004*
Vitesse agitation*temps	-1,3575	0,6169	-2,200	0,079

D'après les résultats du tableau I-9 et le tableau I-10 on constate que :

- Si F-value est de 415,04, le modèle significatif.
- La température et le temps sont des termes hautement significatifs sur la cristallisation de l'acide oxalique dihydrate avec une valeur de p nulle.
- L'effet au carré du temps , l'effet linéaire et au carré de la vitesse d'agitation sont des termes significatifs où la valeur du p-value est inférieur ou égale à 0,05 (5%) avec les valeurs de p-value respectivement égale à 0,001 ; 0,023 et 0,002. On observe aussi que l'interaction température*temps significatif.
- La valeur du terme « Lack-of-Fit » est 0,29, implique que Lack-of-Fit est n'est pas significatif.

Tableau I-11: Récapitulatif du modèle.

S	PRESS	R-Sq	R-Sq (pred)	R-Sq (adj)
1,23388	48,8061	99,87%	99,14%	99,63%

- Le facteur de corrélation pour cette étude $R^2=0.9987$ témoigne la bonne concordance entre le modèle et les résultats expérimentaux.
- Le R^2 ajuste est une version modifiée du R^2 qui a été ajustée en fonction du nombre de prédicteurs du modèle .Dans ce cas , on le trouve très proche de 1 ce qui provoque que la qualité du modèle est très bonne.
- R^2 prédit est très proche de 1 donc le modèle a une grande capacité de prédire de nouvelles observation.

I-4-2-2/Modèle mathématique

Le modèle mathématique postulé est un polynôme d'ordre 2 tel que l'équation :
 $R\% = 61,8067 + 25,6475X_1 - 1,4187X_2 - 5,0863X_3 + 0,8254X_1^2 + 3,8629X_2^2 - 4,5871X_3^2 - 1,4700X_1X_2 - 3,12X_1X_3 - 1,3575X_2X_3 + \varepsilon$

Avec : X_1 :Température , X_2 :la vitesse d'agitation ; X_3 :temps de sonication.

I-4-2-3/Le diagramme des effets principaux

Le diagramme des effets principaux nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur le rendement de cristallisation.

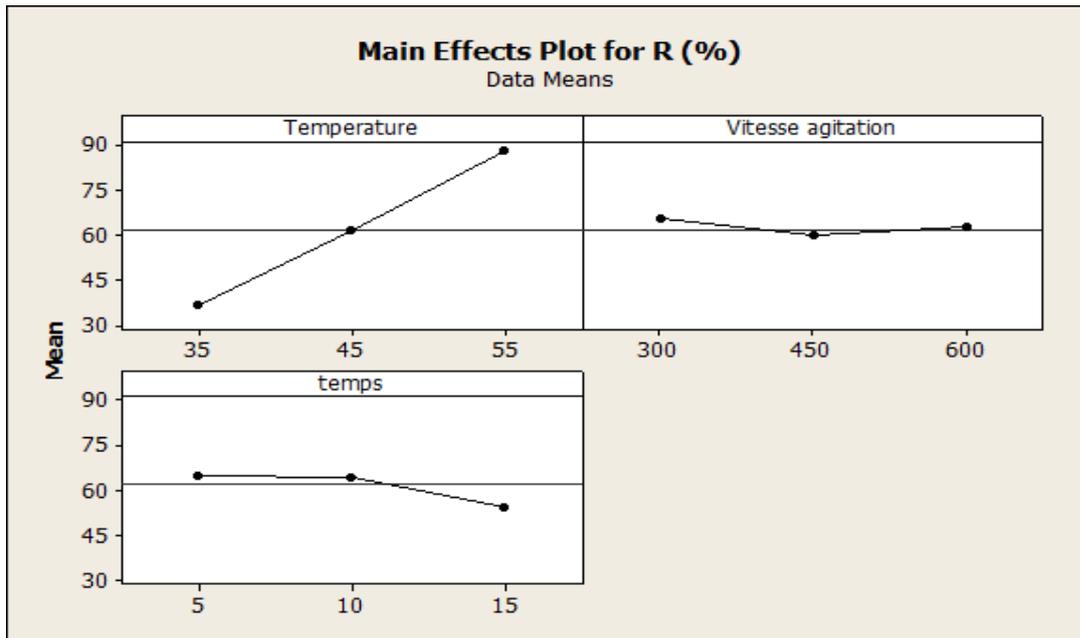


Figure I-12: Effets des facteurs sur le rendement .

Nous pouvons d'après ce diagramme on observe :

- **Effet de la température**

On observe qu'il y a un effet global significatif sur le rendement de cristallisation (l'inclination est forte et l'effet positif important).

Pour le facteur (Température) le sens de la variation est le même par la réponse. C'est-à-dire, lorsque la température augmente le rendement de cristallisation augmente .Donc ,la température 55°C de l'acide oxalique dihydrate donne le meilleur résultat.

- **Effet de la vitesse d'agitation**

on observe deux effets , le premier est un effet peu négatif (pente faible) du niveau minimum (300tr/min) au moyen (450tr/min).Et un deuxième effet est un effet négligeable du niveau moyen au maximum (600tr/min) , on peut dire que le rendement est bon si on minimise la vitesse d'agitation.

- **Effet de temps**

On observe qu'il ya un effet négligeable de la vitesse d'agitation du niveau minimum(5min) au moyen(10 min)on n'observe pas d'influence importante sur le rendement de cristallisation et un effet négatif du niveau moyen (10min) au maximum (15min) agit de manière opposée sur la réponse.

I-4-2-4/Diagramme des interactions

Les diagrammes des figures Figure I-13 montrent l'impact exercé par la variation des valeurs d'un facteur sur un autre facteur.

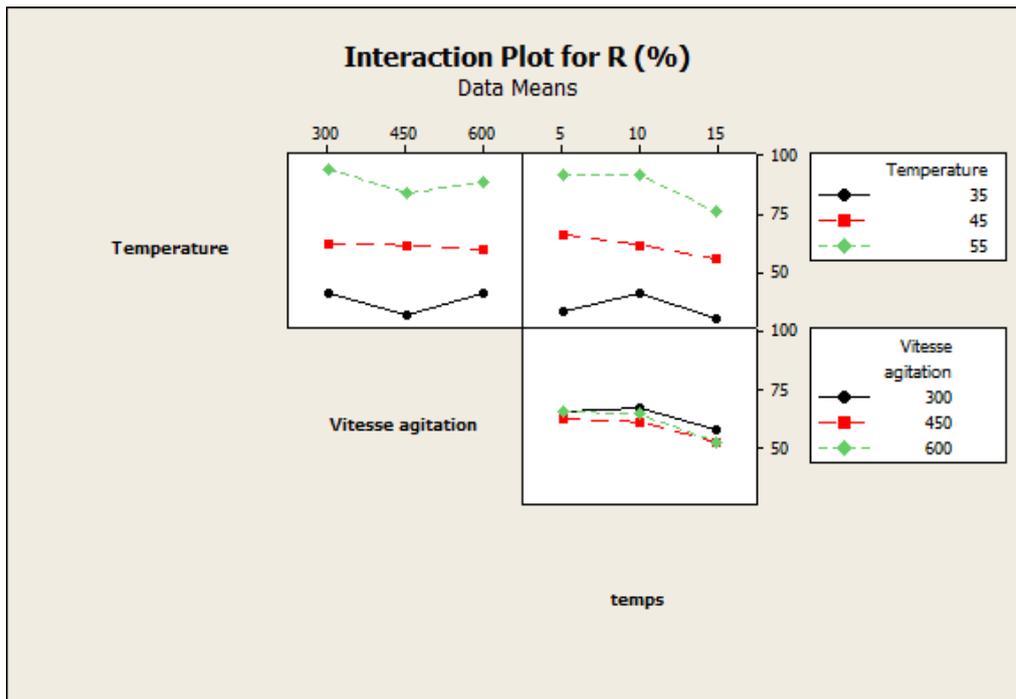


Figure I-13: Diagramme d'interactions.

- Ce diagramme indique une interaction forte entre la vitesse d'agitation et le temps (les droites non parallèles). Cette forte interaction est constatée au niveau max et min pour le temps et au niveau moyen et max pour la vitesse d'agitation(450et 600tour/min).

I-4-2-5/Représentation graphique de rendement théorique en fonction de rendement mesurée

La représentation graphique représente mieux la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée, quand R^2 est plus proche à 1 les réponses calculées par le modèle sont proche de celles obtenues lors de l'expérimentation.

Partant de cette considération la courbe représentative des valeurs des rendements théoriques en fonction des rendements expérimentaux est montrée sur la figure I-14 , où on constate d'après le graphe que le nuage des points n'est pas loin de la droite d'équation ($y=x$) avec un facteur de corrélation $R^2 = 0.9987$, ce qui indique que le modèle a une bonne qualité descriptive.

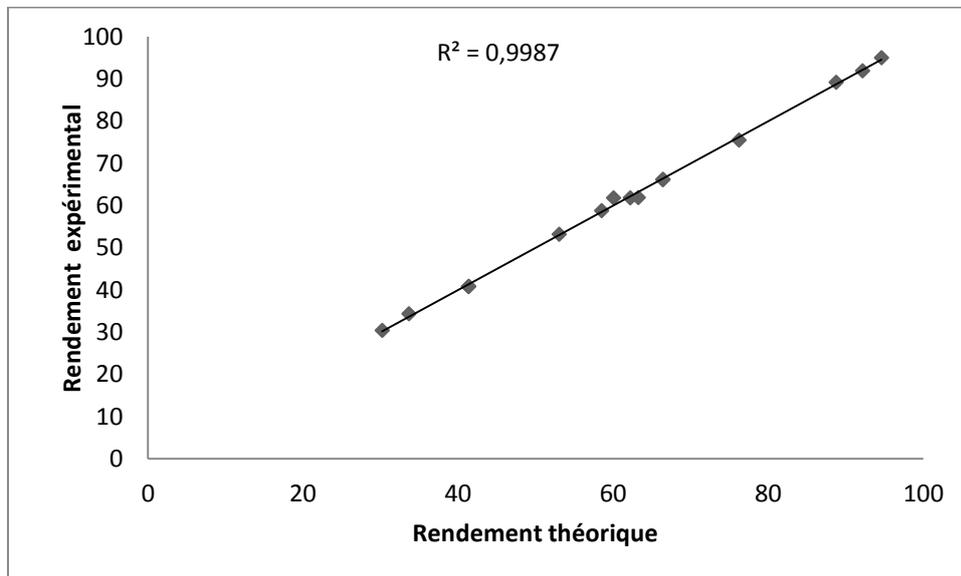


Figure I-14 : Représentation du rendement expérimental en fonction de celui théorique.

I-4-2-6/Graphiques du contour et surface des réponses

- Graphique de contour et surface de réponse pour l'interaction Température, Temps

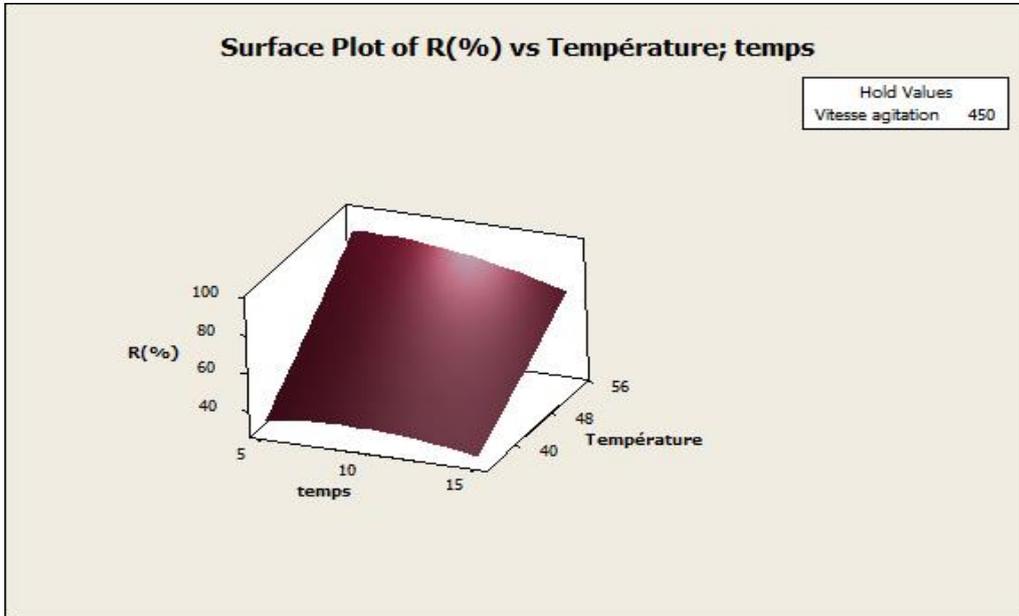


Figure I-15 : Surface de réponse pour Température/temps.

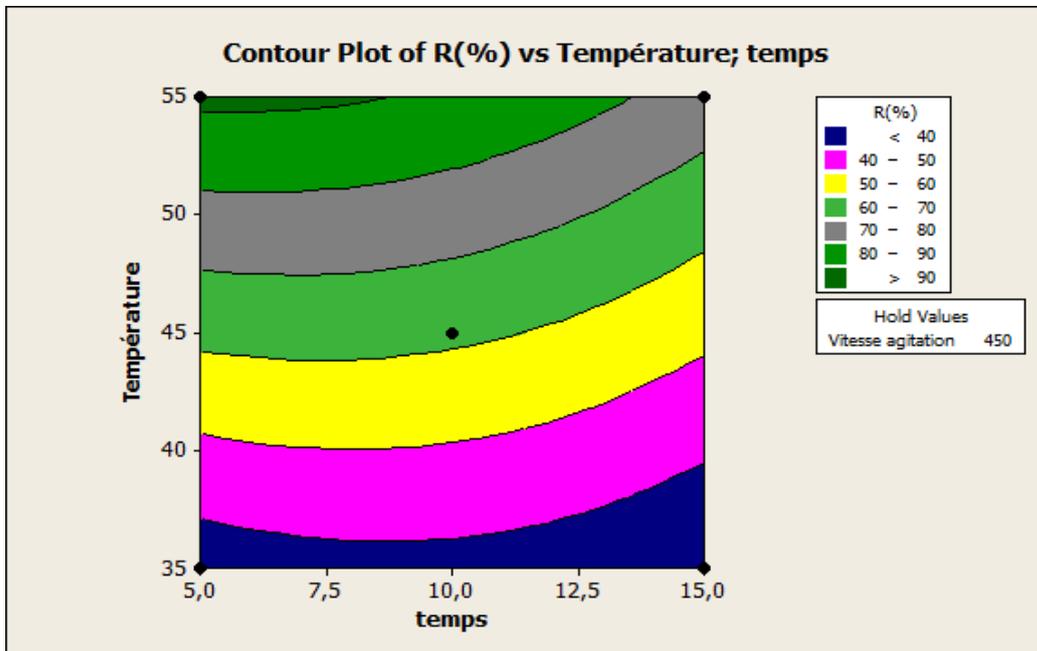


Figure I-16 : Diagramme de contour pour Température/temps.

- La Figure I-15 représente la surface de réponse des deux facteurs la Température et le temps . Nous présente à partir de sa forme parabolique un maximum du rendement qui se trouve en haut de la surface.
 - La Figure I-16 représente le diagramme de contour des deux facteurs la Température et le temps . Les deux facteurs nous renseignent sur l'évolution de la réponse. Dans les conditions fixés : vitesse d'agitation égale à 450 tr /min (valeur moyenne), on remarque que les bons rendements (supérieur à 90%) situé dans la zone verte pour un intervalle de temps entre 5-10min avec la température 55°C.
- **Graphique de contour et surface de réponse pour l'interaction Température, Vitesse d'agitation**

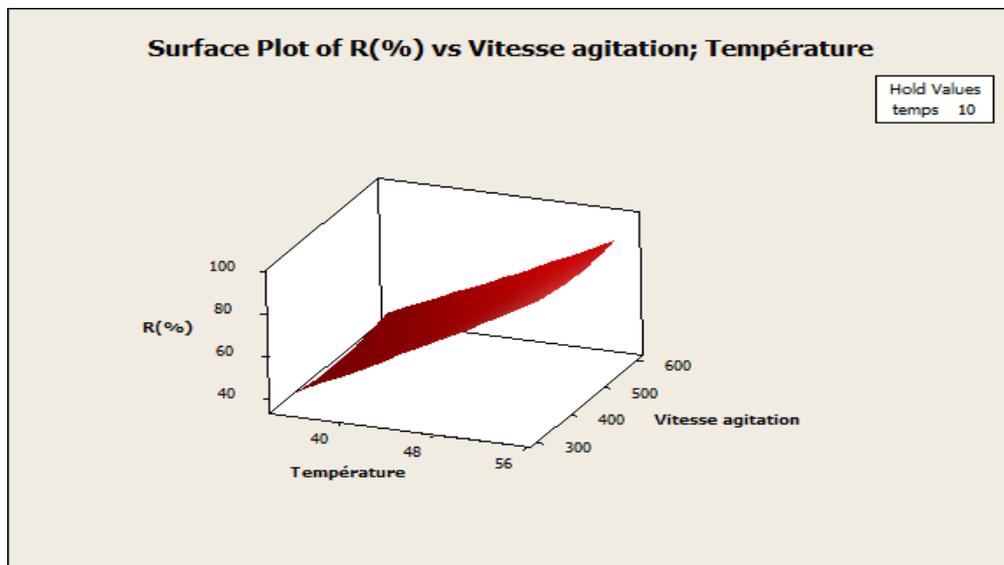


Figure I-17 : Surface de réponse pour Vitesse d'agitation/Température.

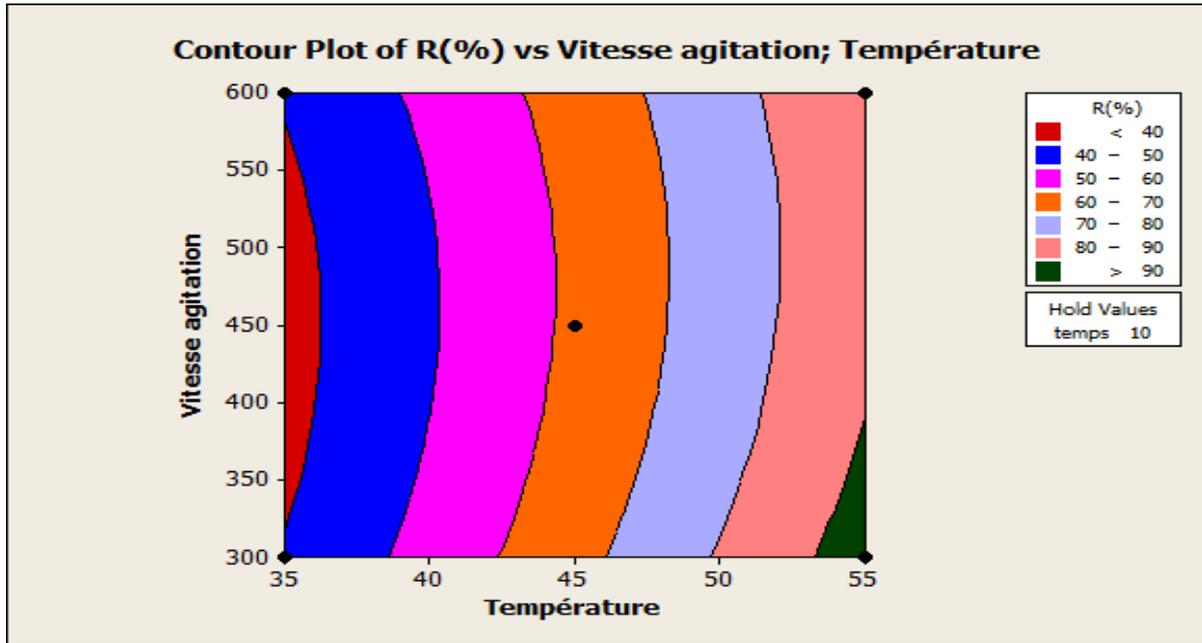


Figure I-18 : Diagramme de contour pour Vitesse d'agitation/Température.

D'après le profil et la surface de contour, pour avoir un rendement supérieur à 90% pour les deux paramètres température et la vitesse d'agitation on doit travailler avec une vitesse d'agitation environ 300 et 400 avec température 55°C.

I-4-2-7/Diagrammes d'optimisation

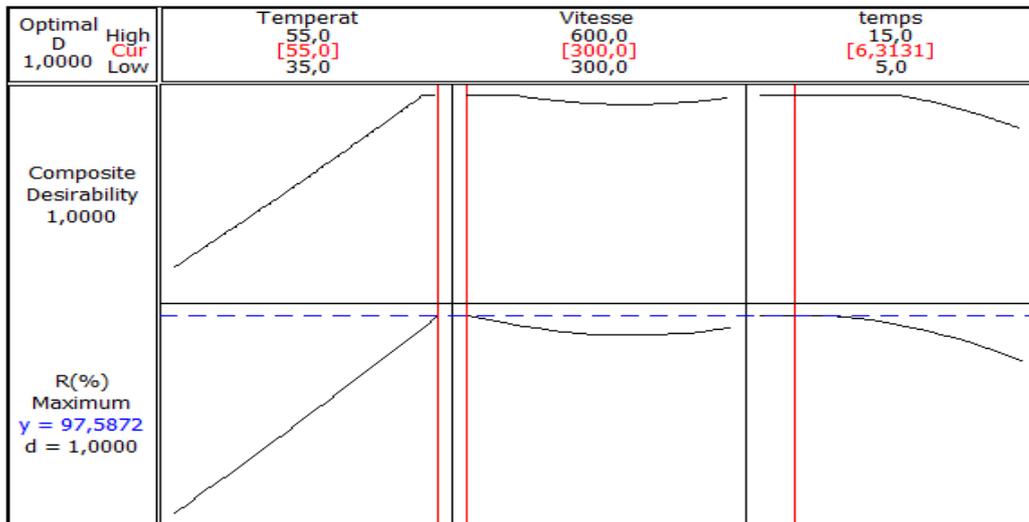


Figure I-19 :Diagrammes d'optimisation .

La fonction de désirabilité de le rendement est illustré dans la figure I-19 . L'objectif est de maximiser le rendement de cristallisation par refroidissement . Les conditions optimales obtenues en exploitant les surfaces de réponse étaient obtenues

pour température=55°C , une vitesse d'agitation=300tr/min et le temps de 6,3131 min avec de réponse prédite de 97,5872% pour le rendement de cristallisation l'acide oxalique dihydrate.

La désirabilité varie de 1 (cas idéal) à 0 lorsque les réponses sont en dehors de leurs limites acceptables. La désirabilité individuelle de le rendement trouvée est de 1,0000.Par conséquent, la désirabilité composite (D) de ce réponse est de 1.0000.

I-5/Comparaison entre la cristallisation par la méthode conventionnelle et en présence d'ultrasons

Une vérification des conditions optimales a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales par deux méthodes : Cristallisation par la méthode conventionnelle et en présence d'ultrasons.

La cristallisation de l'acide oxalique dihydrate en présence d'ultrasons a été effectué avec un rendement de 97,1121% et par la méthode conventionnelle avec un rendement de 80,06% . Il a également été observé à partir de la réponse de surface de toutes les variables présentées dans le présent travail, que le rendement maximal de cristallisation peut être obtenu en utilisant les ultrasons plutôt que la méthode conventionnelle. Les résultats observés peuvent être attribués au fait que les ultrasons affectent le taux de nucléation et influencent positivement la croissance des cristaux ,ce qui a un effet positif sur le rendement de la cristallisation[7].

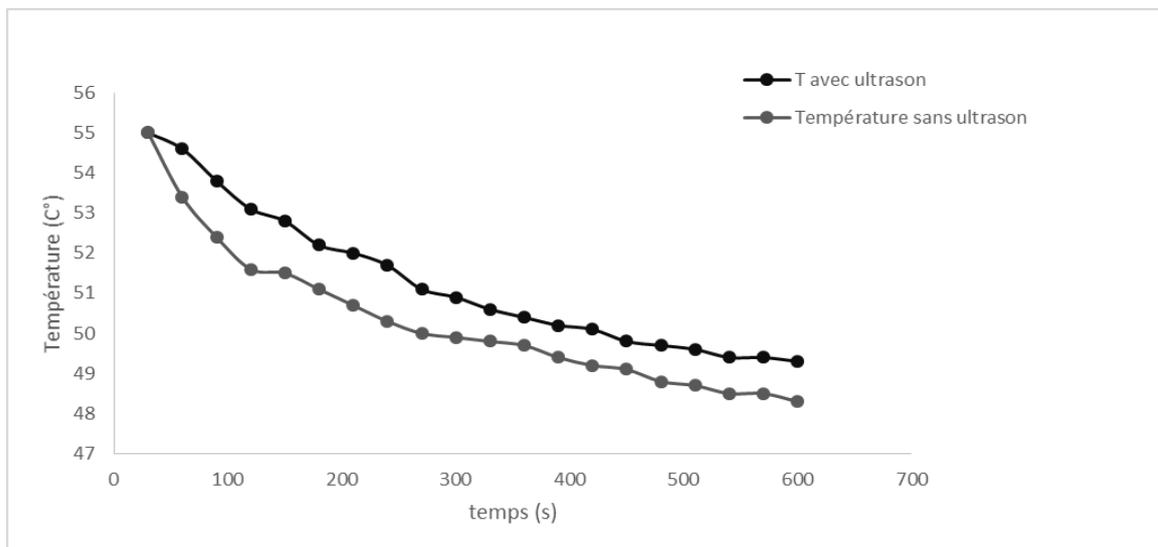


Figure-20: profile de Température avec et sans ultrason en fonction de temps.

Cette figure-20 montre que la température de l'acide oxalique dihydraté avec et sans des ultrasons diminue avec l'augmentation de temps. L'absence des ultrasons (méthode conventionnelle) décroît drastiquement la température de la solution de l'acide oxalique contrairement à la méthode de cristallisation par ultrasons, ce qui réduit moins la température. Tout cela a un effet sur la largeur de métastable.

Nous avons trouvé le temps d'induction de la cristallisation de l'acide oxalique dihydrate en présence d'ultrasons 13 secondes et par la méthode conventionnelle 20 secondes. Ces résultats ont montré que l'application des ultrasons permettait d'accélérer la formation des cristaux et de diminuer le temps d'induction.

En plus de cela, une diminution de la largeur de métastable en présence d'ultrasons contrairement à l'autre méthode. Une diminution du LZM est souvent notée comme un avantage significatif offert par la sonocrystallisation. Les ultrasons améliorent les processus de diffusion ce qui entraîne la réduction de la largeur de la zone métastable.

La comparaison basée sur les images photographiques des cristaux de l'acide oxalique dihydrate obtenus au microscope optique à des conditions optimisées de la cristallisation conventionnelle et en présence d'ultrasons est présentée à la Figure .

La figure montre que la taille des cristaux de l'acide oxalique dihydrate était deux fois plus grande dans la méthode conventionnelle par rapport à la taille obtenue en utilisant US. Des cristaux non uniformes ont également été observés dans le cas des

méthodes conventionnelles, alors que des cristaux plus uniformes sont apparus dans sonocrystallisation [7,8].

L'agglomération des cristaux a été constatée dans une plus grande mesure dans la méthode conventionnelle, alors qu'une moindre agglomération de cristaux est apparue dans la cristallisation en présence d'ultrasons [8].

Globalement, par rapport à la méthode conventionnelle de cristallisation, les ultrasons semblent améliorer le processus de cristallisation de l'acide oxalique dihydrate en termes de tous les paramètres étudiés de MSZW, temps d'induction, comportement des cristaux, rendement.

CONCLUSION

Au cours de cette partie, nous avons étudiés la cristallisation de l'acide oxalique dihydraté par la méthode de cristallisation par refroidissement en présence d'ultrasons.

Premièrement, nous avons présenté les résultats d'une étude expérimentale qui porte sur la détermination de la courbe de solubilité de l'acide oxalique dihydraté par la méthode des ajouts successif, les mesures la largeur de la zone métastable.

Deuxièmement, grâce à la méthodologie de surface de réponse a permis d'identifier des facteurs influents et de déterminer les niveaux de ces paramètres qui conduisent à l'optimum des réponses étudiées (temps d'induction et le rendement de cristallisation). Cette méthodologie très efficace a permis d'atteindre cet objectif avec un minimum d'essais .

A partir du plan d'expérience Box-Behnken on a obtenu plusieurs informations sur les effets des facteurs qui augmentent le rendement expérimental de la cristallisation de l'acide oxalique dihydraté et le temps d'induction. Ainsi, après l'optimisation de cristallisation l'acide oxalique dihydraté on a trouvé les meilleures conditions optimales qui sont :

- ✓ Temps d'induction : Température=35°C, Vitesse d'agitation=600tr/min, temps=15min.

- ✓ Rendement de cristallisation : Température=55°C, Vitesse d'agitation=300tour/min, temps=6,3131min.

La cristallisation de l'acide oxalique on été étudiés par deux méthodes :cristallisation par la méthode conventionnelle et en présence d'ultrasons dans les conditions optimales . L'application d'ultrasons semble de ce fait être un outil très prometteur pour commander les propriétés finales d'un cristal, améliorer le rendement d'un procédé de cristallisation, d'accélérer la formation des cristaux, diminuer le temps d'induction et la largeur de métastable , par rapport à la méthode conventionnelle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Ucheddu. Observateurs pour un procédé de cristallisation en batch. Autre [condmat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011.
- [2]A. Khalil. Étude expérimentale d'un procédé de cristallisation en émulsion huile dans eau : application au distéarate d'éthylène glycol. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard – Lyon I, 2011.
- [3]https://nte.mines-albi.fr/CristalGemme Rech/fr/co/SC_uc2.html
- [4]W.DJEBABLAH , (Etude du comportement des murs de soutènement en sol stabilisé mécaniquement , Thèse de doctorat , Université de guelma (algérie) ,Département de génie civil et hydrolyque ; (2020/2021),
- [5]Frédéric GILLON, Thèse de doctorat à l'université de LILLE, intitulé «MODELISATION ET OPTIMISATION PAR PLANS D'EXPERIENCES D'UN MOTEUR A COMMUTATIONS ELECTRONIQUES »,Présenter le 18 Décembre 1997.
- [6]N.Bouzaouit , Étude par simulations numériques de la réactivité dans la réaction d'acylation enzymatique de substrats osidiques ,Thèse de doctorat , université Badji Mokhtar-Annaba ;(2012).
- [7] M.Bagal.S.Patil.k.Shinde.S.Singh.A.Mohod.Influence of reaction parameters on oxalic acid crystallization using conventional and ultrasonication: Doehlert matrix,Journal of Crystal Growth,August 2022.
- [8] A. Mohod .A. Deshmukh. S .Singh .M.Bagal.P.R Gogate..Improvements in crystallization of copper sulphate using ultrasound and comparaison with conventional method , chemical Engineering and processing-Process Intensification ,August 2022.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude concerne la cristallisation de l'acide oxalique dihydrate par refroidissement en présence d'ultrasons qui présente la particularité d'être à la fois simple, peu couteuse et facile à mettre en œuvre pour une meilleure compréhension des conditions fondamentales nécessaires pour réaliser ce processus.

Premièrement, nous avons présenté les résultats d'une étude expérimentale qui porte sur la détermination de la courbe de solubilité de l'acide oxalique dihydraté par la méthode des ajouts successif, les mesures de la largeur de la zone métastable.

Deuxièmement, ce travail s'est fixé comme objectif dans un premier temps la réalisation pratique de la technique choisie et l'effet des paramètres opératoires tels que, la température, la vitesse d'agitation et le temps sur le rendement de cristallisation et le temps d'induction.

La lecture dans les résultats obtenus montre que le processus de la cristallisation a été réalisé avec succès dans tous les essais choisis dans notre plan d'expériences.

Les résultats de l'optimisation montrent que les meilleures conditions optimales pour :

- ✓ Le temps d'induction : Température=35°C, Vitesse d'agitation=600tr/min, temps=15min.
- ✓ Le rendement de cristallisation: Température=55°C, Vitesse d'agitation=300tour/min, temps=6,3131min.

La cristallisation assistée par ultrasons permet de diminuer le temps d'induction et la largeur de la zone métastable, de modifier la distribution de tailles, de modifier le faciès des cristaux et d'augmenter le nombre des cristaux formés.