

INTRODUCTION

La cristallisation est une opération unitaire physico-chimique du Génie des Procédés présentant d'une part une très grande complexité théorique et d'autre part un intérêt économique important. En effet, à l'heure actuelle, près de 25 à 30 % du chiffre d'affaire du secteur industriel de la chimie sont réalisés grâce à des produits obtenus lors de procédés comportant au moins une opération de cristallisation (principe actif pharmaceutique, semi-conducteur, sucre cristallisé, glace ou enrobage, produit cosmétique, matière osseuse de synthèse,...). Ce pourcentage atteint 75 à 80 % pour les procédés dans l'industrie pharmaceutique ou agroalimentaire.

La cristallisation est essentiellement une opération de séparation et de purification de produits minéraux ou organiques qui conduit, grâce à un changement d'état à partir soit de leur phase gazeuse ou liquide soit d'une solution au sein de laquelle le produit est dissous, à la formation de solides de structures généralement régulières et organisées. Nous nous limiterons dans ce cours à la cristallisation à partir des solutions liquides.

La cristallisation est capable de donner des produits de grande pureté avec un apport d'énergie très faible comparativement aux autres techniques de séparation (distillation, l'extraction liquide-liquide,...) ce qui constitue un avantage très important.

I.1. Solubilité d'un solide dans un solvant

Une solution est un mélange homogène constitué d'une seule phase, de deux ou plusieurs substances. Ces constituants sont usuellement appelés solvant et soluté: nous désignons par le terme solvant la substance liquide constituant la phase continue et par le terme soluté la substance dissoute au sein du solvant.

Exemple : le café est un exemple d'une solution

Solvant : H₂O

Soluté : café ; sucre

Pour tout solide mis en solution dans un volume défini de solvant, il existe à une température donnée une limite de concentration, au-delà de laquelle le corps solide ne peut plus être dissous, cette concentration correspond à la concentration maximale. On dit que la solution est saturée.

I.1.1. Définition de la solubilité

La solubilité du soluté dans le solvant, ou la concentration de saturation du soluté dans le solvant, est la quantité maximale du soluté anhydre (substance qui ne contient pas d'eau), en grammes, soluble dans 100 g de solvant à la température considérée.

$$\text{Solubilité} = \frac{\text{Masse maximale de soluté pur et anhydre dissout}}{100 \text{ g de solvant}}$$

Exemple : dans 100g d'eau à 20 °C, on peut dissoudre au maximum 36,4 g de sulfate d'aluminium anhydre.

I.1.2. Expression en titres massiques et rapports massiques.

I.1.2.1. Expression de la solubilité en titres massiques

Titre massique w: est défini comme le quotient de la masse du soluté par rapport à la masse de la solution.

$$w = \frac{\text{Masse de soluté}}{\text{Masse de la solution}} = \frac{\text{Masse de soluté}}{\text{Masse de soluté} + \text{Masse de solvant}}$$

La solubilité s'exprime en x grammes de soluté dissout dans 100 g de solvant $w = \frac{x}{x+100}$

Exemple : dans 100g d'eau à 20 °C, on peut dissoudre au maximum 36,4 g de sulfate d'aluminium anhydre. Déterminer le titre massique de la solution.

$$w = \frac{36,4}{36,4+100} = 0,27$$

I.1.2.2. Expression de la solubilité en rapports massiques

Rapport massique Y: est défini comme le quotient de la masse du soluté par rapport à la masse du solvant.

$$Y = \frac{\text{Masse du soluté}}{\text{Masse du solvant}}$$

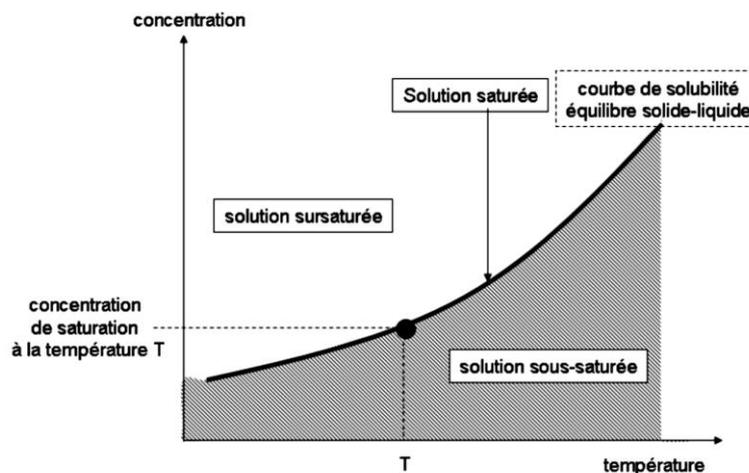
La solubilité s'exprime en x grammes de soluté dissout dans 100 g de solvant $Y = \frac{x}{100}$

Exemple : dans 100g d'eau à 20 °C, on peut dissoudre au maximum 36,4 g de sulfate d'aluminium anhydre. Déterminer le titre massique de la solution.

$$Y = \frac{36,4}{100} = 0,364$$

I.1.3. Courbes de solubilité en fonction de la température

La solubilité d'un solide vis à vis d'un solvant varie avec la température et la pression. La pression a un effet assez faible, souvent négligeable. Les courbes de solubilités représentent l'ensemble de couples solubilité-température et qui déterminent la variation de la solubilité en fonction de la température. Dans la majorité des cas, la solubilité du soluté dans le solvant augmente avec la température.



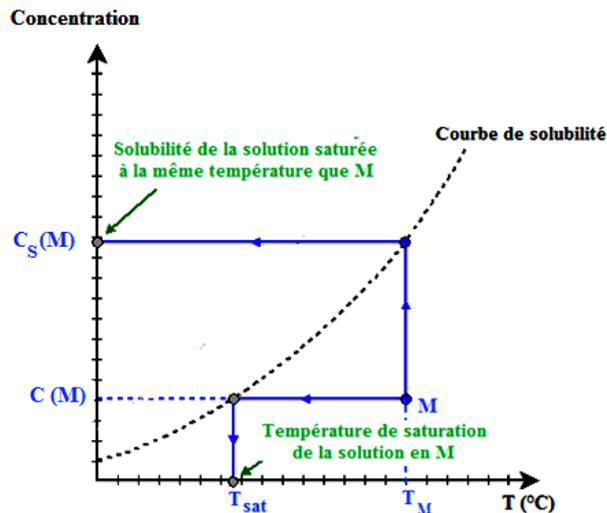
La courbe de solubilité (ou courbe de saturation) peut être facilement représentée dans un plan concentration -température, tel que présenté sur la figure ci-dessus. Elle sépare le plan en deux régions. Nous distinguons la région sous-saturée de la région sursaturée.

- **La région sous-saturée** est la région thermodynamiquement stable située sous la courbe de solubilité dans un tel plan. La solution est dite sous-saturée : sa concentration est inférieure à la

concentration de saturation (solubilité). La substance est présente sous forme dissoute au sein de la solution.

- **La région sursaturée** est la région thermodynamiquement instable située au-dessus de la courbe de solubilité. La solution est dite sursaturée : sa concentration est supérieure à la concentration de saturation (solubilité).

I.1.4. Exemples de lectures sur la courbe de solubilité



- **Détermination de la température de saturation de la solution en M, T_{sat}** :

Elle est lue en reportant le point M sur la courbe de solubilité selon une horizontale (même composition). La température de saturation de M est alors lue sur l'axe des abscisses, T_{sat} .

- **Détermination de la solubilité de la solution saturée à la même température, $C_s(M)$** :

Elle est lue en reportant le point M sur la courbe de solubilité selon une verticale (même température). La solubilité à saturation de M ($C_s(M)$) est alors lue sur l'axe des ordonnées.

- **Détermination du Taux de saturation (τ)** : il est défini comme le rapport de la concentration $C(M)$ et la concentration à saturation $C_s(M)$ à la même température, soit:

$$\tau = \frac{C(M)}{C_s(M)}$$

Si $\tau > 100\%$, la solution est dite sursaturée.

Si $\tau = 100\%$, la solution est dite saturée.

Si $\tau < 100\%$, la solution n'est pas saturée (insaturée).

I.2. Etude de la cristallisation

La cristallisation est un changement d'état qui conduit, à partir d'une phase gazeuse ou liquide, à un solide appelée cristal, de structure régulière et organisée. Celui-ci peut servir soit de composé intermédiaire soit de produit fini. Parmi les cristaux les plus connus et qui font partie de notre vie de tous les jours ; le sel et le sucre, cristallisés à l'aide des procédés de l'industrie chimique.

La cristallisation est un moyen de récupération de substances dissoutes dans un solvant ainsi que de purification de certains composés (séparer une impureté se trouvant dans un solide). Dans le domaine pharmaceutique, la cristallisation occupe une place très importante. Elle découle du fait qu'un grand nombre

de médicaments est administré par voie orale sous forme de comprimés ou de gélules au sein desquels le principe actif est présent à l'état solide cristallisé.

Pour obtenir un produit cristallisé à partir d'une solution, il est nécessaire d'assurer les conditions pour que la concentration du soluté dans la solution (C) soit plus grande que la solubilité (C_s), par conséquent faire apparaître le phénomène de sursaturation.

I.2.1. Sursaturation

Une solution sursaturée dont la concentration en soluté est supérieure à la solubilité n'est pas à l'équilibre. Selon la thermodynamique, l'excès du soluté présent en solution sursaturée est appelé à passer en phase solide de manière à diminuer la concentration de la solution et la faire tendre vers la concentration de saturation. La formation de cristaux de soluté dans la solution sursaturée résulte d'un retour nécessaire à l'état d'équilibre.

I.2.1.1. Expression de la sursaturation

La sursaturation peut être exprimée de trois manières différentes :

- En fonction de la sursaturation absolue : $\Delta C = C - C_s$
- En fonction de la sursaturation relative : $S = \frac{C}{C_s}$
- En fonction du degré de sursaturation : $\sigma = \frac{C - C_s}{C_s} = S - 1$

Avec :

C : La concentration initiale en solution sursaturée

C_s : La concentration à saturation (solubilité).

I.2.1.2. Obtention de la sursaturation

La sursaturation peut être provoquée par :

- Refroidissement de la solution : l'abaissement de la température de la solution provoque la diminution de la solubilité du produit en solution ce qui donne une solution sursaturée.
- Evaporation partielle du solvant : l'évaporation du solvant provoque l'augmentation de la concentration du produit en solution ce qui induit à une solution sursaturée.
- Par l'ajout d'un solvant dans lequel le soluté n'est pas soluble ou par l'addition d'une tierce substance soluble.
- Par réaction chimique entre deux corps solubles qui forme une substance insoluble (précipitation).

I.2.2. Mécanisme de la cristallisation

Deux étapes sont essentielles dans l'apparition du solide par cristallisation, à savoir : la germination (nucléation) et la croissance.

I.2.2.1. Germination : c'est la formation de tout petits cristaux, appelés germes (naissance des cristaux).

La germination est le premier stade de la cristallisation. Elle ne peut se développer que dans un environnement sursaturé, mais la sursaturation n'est plus une cause suffisante pour créer la cristallisation. En effet, la solution doit posséder un certain degré de sursaturation pour qu'il se forme des cristaux. La

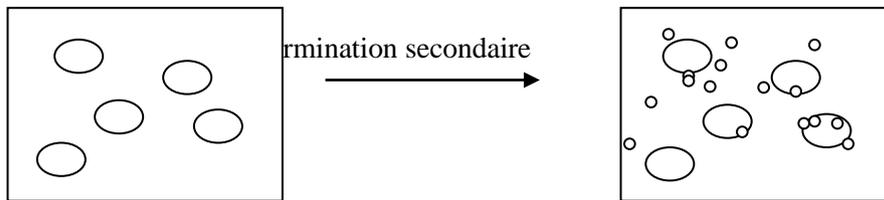
sursaturation et la température représentent donc les deux paramètres les plus importants qui contrôlent la cristallisation. c'est la formation de tout petits cristaux, appelés germes (naissance des cristaux).

Les mécanismes de germination sont classiquement classés en deux catégories : la germination primaire, et la germination secondaire.

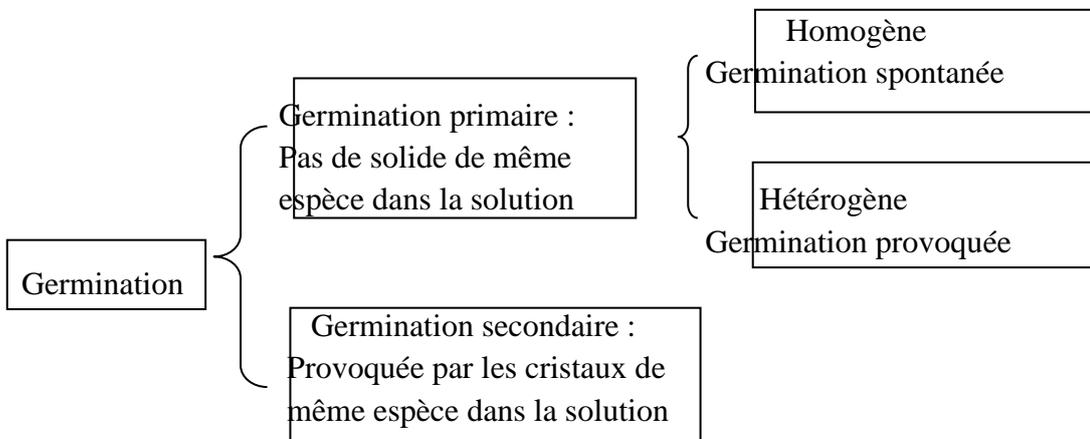
- **Germination Primaire** : La germination est dite primaire lorsque l'apparition des germes se fait dans un milieu où il n'existe encore aucun germe et aucun cristal.

Nous pouvons distinguer la germination primaire homogène de la germination primaire hétérogène. La germination primaire homogène désigne la formation de germes au sein d'une solution dépourvue de toute impureté et/ou de tout cristal. La germination primaire hétérogène (provoquée) a lieu à la surface d'une phase solide étrangère (paroi du cristalliseur, agitateur, impuretés).

- **Germination secondaire** : La germination est dite secondaire lorsque la solution contient déjà un certain nombre de germes quand se déclenche une nouvelle vague de nucléation. Celle-ci peut être due soit à une remontée brutale de la sursaturation, soit à l'attrition des cristaux. En effet, lorsque la suspension est dense, les chocs entre cristaux libèrent des particules de tailles microscopiques qui peuvent se mettre à croître.



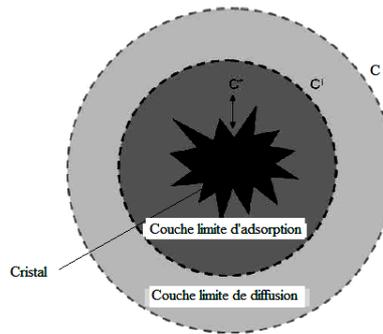
On peut résumer l'étape de germination comme suit :



I.2.2.2. Croissance (grossissement): c'est l'étape au cours de laquelle les cristaux se développent dans la solution. La cristallisation se produit à la surface des germes, avec accroissement de leur taille.

Lorsque le germe a atteint sa taille critique, il se met à croître et cette croissance durera tant que le milieu restera sursaturé. Le mécanisme de croissance est une combinaison de deux étapes en série :

- Diffusion du soluté au sein de la couche limite de diffusion (transfert de matière du soluté de la solution vers la surface du cristal).
- Réaction au sein de la couche limite d'adsorption (incorporation ou intégration des molécules du soluté à la surface du cristal).

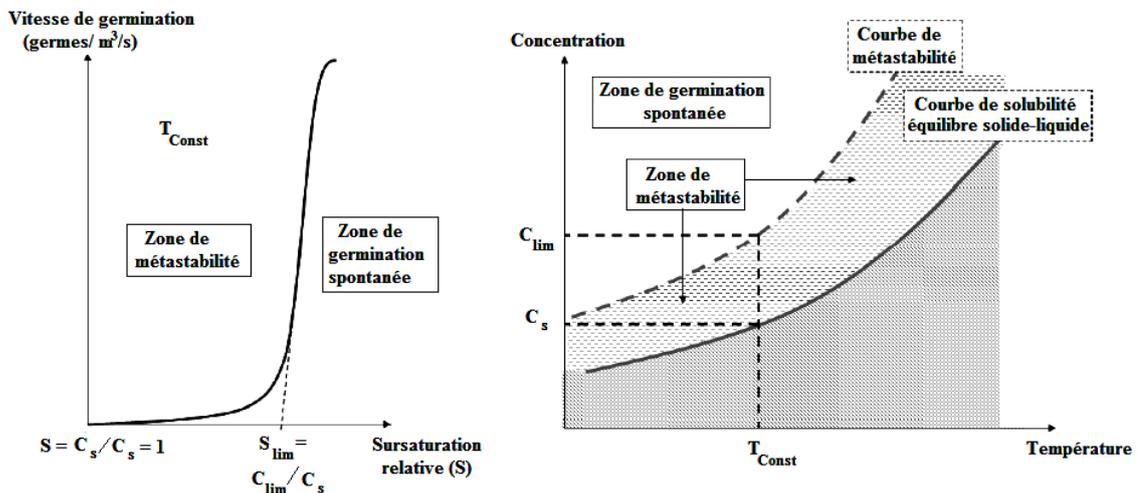


Modèle schématique du film pour la croissance :
théorie de la diffusion et de la réaction.

Le soluté qui va se cristalliser est en concentration C dans la solution. Autour du cristal, il existe une épaisseur de solution (le film) dans laquelle règne un gradient de concentration (différence de concentration). A l'interface cristal-solution, la concentration est notée C_i avec $C_i \leq C$. Le soluté doit tout d'abord être transféré par diffusion à la surface puis intégré au cristal pour atteindre la concentration à l'équilibre C^* .

I.2.2.3. Courbe de métastabilité

Lors du refroidissement ou de la concentration d'une solution, les cristaux apparaissent avec un certain retard par rapport à la solubilité. La représentation graphique de la vitesse de germination en fonction de la sursaturation relative (S), présentée à la figure 3(a), met clairement en évidence qu'il existe une limite entre deux zones de sursaturation relative : l'une, à faible sursaturation relative, où la vitesse de germination est faible, et, l'autre, à sursaturation relative élevée, où la vitesse de germination est élevée.



(a) Vitesse de germination en fonction de la sursaturation relative.

(b) Diagramme de phase SLE présentant la courbe de métastabilité

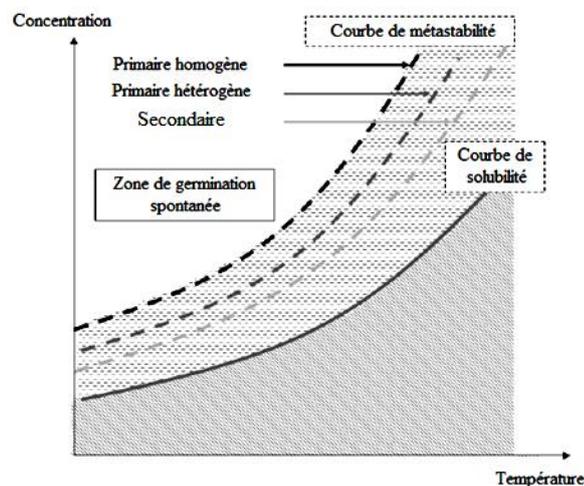
La région sursaturée peut donc elle-même être divisée en deux zones distinctes : la zone de germination spontanée et la zone de métastabilité, telles que présentées à la figure 3 (b).

- La zone de germination spontanée est la zone la plus éloignée de la courbe de solubilité dans la région sursaturée. Au sein de cette zone, la vitesse de cristallisation est très élevée : la cristallisation s'effectue spontanément.
- La zone de métastabilité (zone métastable) est la zone la plus proche de la courbe de solubilité et séparée de la zone de germination spontanée par la courbe de métastabilité. Au sein de cette zone, la vitesse de

cristallisation est très faible. La zone métastable est une zone où il peut ou non, selon les conditions, y avoir des cristaux en présence de la solution.

La courbe de métastabilité, ou courbe de germination, marque le passage de la zone où la vitesse de germination est faible à la zone où la vitesse de germination est élevée. La position de cette courbe par rapport à la courbe de solubilité dépend des paramètres opératoires tels que les conditions d'agitation au sein du cristalliseur ou la présence d'impuretés, ... La sursaturation relative limite, notée S_{lim} , donne une information relative à la taille de la zone de métastabilité.

Puisqu'il existe une nucléation primaire homogène et une nucléation primaire hétérogène, il devrait donc exister une zone métastable correspondant à la première et une correspondant à la seconde. Comme la nucléation hétérogène est catalysée par des surfaces étrangères, elle se produit plus facilement que la nucléation homogène et sa zone métastable se situerait avant, c'est-à-dire que sa largeur serait plus petite que celle de la zone métastable de la nucléation primaire homogène. La germination secondaire peut se produire à très faible sursaturation, puisque ce sont les cristaux déjà formés qui en génèrent de nouveaux et donc sa zone métastable se situerait avant celle de la germination primaire.



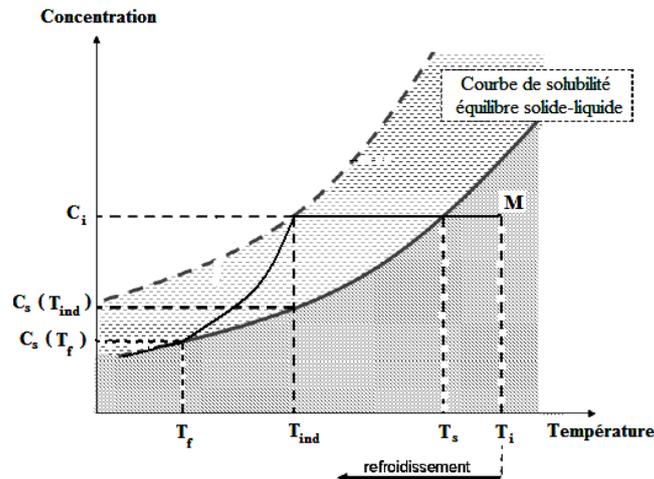
Présentation schématique du déplacement de la courbe de métastabilité en fonction du type de mécanisme de germination considéré dans un diagramme de phase SLE.

I. 3. Méthodes de cristallisation

I.3.1. Cristallisation par refroidissement

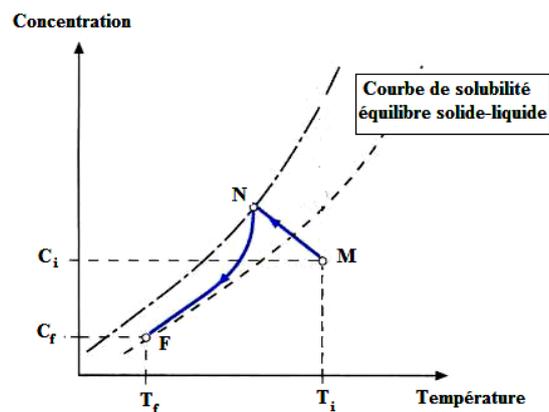
Cette méthode est utilisée lorsque la variation de solubilité avec la température est importante entre la température ambiante et la température de vaporisation du solvant à pression atmosphérique.

La figure ci-dessous montre l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide lors d'une opération de cristallisation discontinue par refroidissement lorsque l'on n'ensemence pas le cristalliseur. La solution initiale représentée par le point M est sous-saturée de coordonnées C_i et T_i . Lors de la diminution progressive de la température de la solution, la concentration de celle-ci reste égale à la concentration initiale jusqu'à atteindre la limite de zone métastable. A partir de ce moment-là, il se produit une nucléation primaire conduisant à l'apparition de cristaux qui ensuite grossissent et dans ce cas là le milieu devient faiblement sursaturé. L'arrêt de l'opération s'effectue à T_f où quelques minutes d'attente permettent généralement à la concentration finale C_f d'atteindre l'équilibre de solubilité. Le refroidissement de la solution continuant, la concentration de la solution continue également à diminuer et à suivre la solubilité.



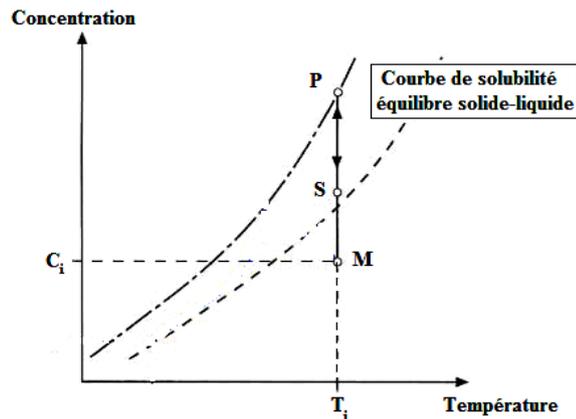
I.3.2. Refroidissement par Evaporation du solvant

Dans cette méthode il s'agit de refroidir la solution en évaporant une partie du solvant sous un vide de plus en plus poussé. Le solvant évaporé peut être condensé et réinjecté dans le cristalliseur auquel cas l'opération est équivalente à une opération par refroidissement par paroi sans en présenter les inconvénients liés à l'encrassement des surfaces froides. Le solvant condensé peut être également soutiré ce qui se traduit non seulement par un refroidissement mais aussi par une augmentation de la concentration en solution, donc un gain de rendement sur l'opération. La figure ci-dessous montre l'évolution de la concentration en fonction de la température dans ce cas et sans ensemencement.



I.3.3. Cristallisation par Evaporation isotherme (concentration par évaporation)

Cette méthode est généralement utilisée lorsque la solubilité varie peu avec la température. Dans ce cas la solution est généralement concentrée à température constante par évaporation du solvant à pression réduite. L'évaporation est assurée par apport de chaleur à travers un échangeur thermique placé soit dans l'appareil soit sur une boucle de recirculation. Dans ce type de procédé la concentration en soluté suit la chemin MPS.



I.3.4. Paramètres influant sur la solubilité

I.3.4.1. pH

L'augmentation du pH provoque une diminution importante de la solubilité.

Exemple :

Lorsque le pH augmente, la solubilité de CaCO_3 diminue et le calcaire se dépose. Pour le dissoudre, il faut utiliser un acide et donc diminuer le pH.

I.3.4.2. Addition d'un tiers-corps

L'addition d'un tiers corps provoque une diminution importante de la solubilité.

Exemple :

- L'addition d'éthanol dans une solution aqueuse de chlorure de sodium provoque sa cristallisation.

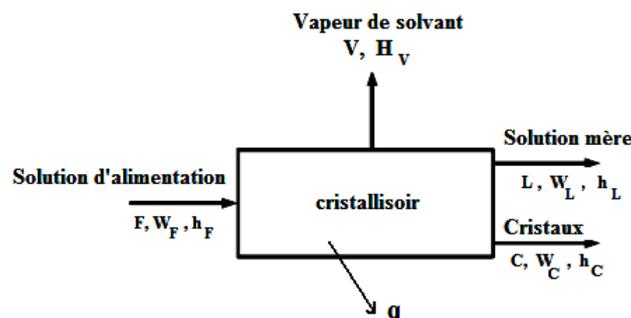
I.3.4.3. Impuretés

Les impuretés présentes dans la solution peuvent augmenter ou diminuer la solubilité. Elles peuvent former des complexes solubles avec les molécules ou les ions de soluté, ce qui entraîne une augmentation de la solubilité. L'impureté peut servir de support de nucléation à la phase qui se forme. La nucléation est facilitée et la croissance a lieu à sursaturation plus faible.

I.4. Calculs

La cristallisation, opération de transfert de matière et d'énergie (chaleur), ne peut être mise en œuvre industriellement que si l'on connaît les quantités de cristaux déposés et les quantités de chaleur dégagées ou absorbées. La détermination de ces grandeurs par des relations massiques et thermiques est nécessaire pour le choix d'un appareillage convenable.

Considérons un cristalliseur fonctionnant, en discontinu ou en continu, alimenté en solution binaire (solvant + soluté), saturée ou non, produisant des cristaux solvatés ou non, une solution mère et de la vapeur de solvant.



L : masse ou débit massique de la solution mère

C: masse ou débit massique des cristaux formés

F: masse ou débit massique de la charge (solution d'alimentation)

V: masse ou débit massique du solvant éliminé

w_F , w_L , w_C : titre massique (composition) de la solution d'alimentation, de la solution mère et des cristaux formés, respectivement.

I.31. Bilan massique et rendement de la cristallisation

I.3.1.1. Bilan massique

Bilan global:

$$F = L + C + V$$

Bilan sur le soluté :

$$F w_F = L w_L + C w_C + V y$$

- Le solvant évaporé ne contient pas de soluté en général donc $y = 0$.
- S'il n'y a pas d'évaporation du solvant au cours de la cristallisation : $V = 0$
- Si les cristaux formés ne sont pas hydratés (cristaux anhydres), on a $w_C = 1$, sinon il faut déterminer le titre massique w_C .

$$w_C = \frac{\text{Masse molaire des cristaux anhydres}}{\text{Masse molaire des cristaux hydratés}}$$

Exemple : Le sulfate de sodium déca hydraté ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), cela signifie qu'une mole de sulfate de sodium cristallisée contient **10** moles d'eau. Dans ce cas w_C est :

$$w_C = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + 10M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$w_C = \frac{(2 \times 23) + 32 + (4 \times 16)}{[(2 \times 23) + 32 + (4 \times 16)] + [10 \times (2 \times 1 + 16)]}$$

$$w_C = \frac{142}{142 + 180} = 0,441$$

- La solution mère L, est forcément saturée en soluté. Nous pouvons déterminer son titre massique w_L à partir de sa solubilité.

I.3.1.2. Rendement de la cristallisation : Masse de cristaux anhydres récupérés rapportée à la masse de cristaux contenus dans la solution d'alimentation.

$$\eta = \frac{C \cdot w_C}{F \cdot w_F}$$

I.3.2. Bilan thermique

Le bilan thermique est un calcul qui consiste à évaluer diverses quantités de chaleur mises en œuvre dans les transformations physiques et/ou chimiques d'un procédé. Ils sont moins importants que les bilans-matière mais sont cependant nécessaires pour déterminer les besoins en chauffage et en refroidissement. Les techniques de cristallisation par refroidissement ou par évaporation impliquent d'apporter ou d'éliminer de la chaleur.

Les effets thermiques à prendre en compte lors d'une opération de cristallisation sont :

- Le flux énergétique à enlever à la solution pour la refroidir (cristallisation par refroidissement).

$$Q_{\text{ref}} = F C_p (T_L - T_F)$$

Avec C_p est la capacité thermique massique moyenne de la solution d'alimentation en $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

- Le flux énergétique relatif à la vaporisation d'une partie du solvant.

$$Q_{\text{vap}} = V L_v$$

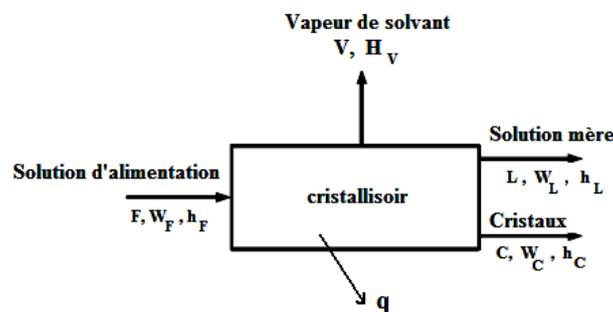
Avec L_v : Chaleur latente de vaporisation moyenne en kJ.kg^{-1}

- Le flux énergétique correspondant à la cristallisation (passage du soluté dissous en phase liquide à une structure solide ordonnée, ou cristallisation d'un composé pur), qui est fourni à la solution si la cristallisation est exothermique, ou pris à la solution si endothermique (moins fréquent).

$$Q_c = C w_c (\Delta H_c)/M$$

Avec ΔH_c : Enthalpie de cristallisation en kJ.kmol^{-1} ($\Delta H_c = - \Delta H_{\text{dissolution}}$)

Bilans enthalpiques



On a :

$$F h_F + C q_c = L h_L + C h_C + V H_V + q$$

$C q_c$: chaleur de cristallisation (chaleur dégagée par la formation des cristaux).

q (ou Q_{ref}): chaleur évacuée lors du refroidissement

$$F h_F = F C_{pF} (T_F - T_{\text{réf}})$$

$$L h_L = L C_{pL} (T_L - T_{\text{réf}})$$

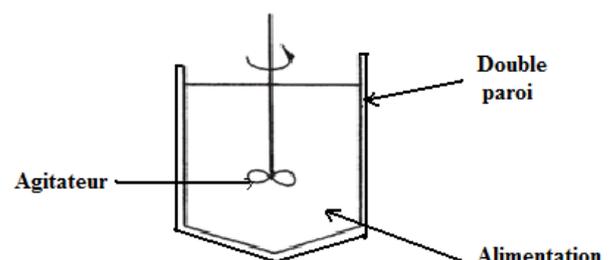
$$C h_C = C C_{pC} (T_C - T_{\text{réf}})$$

I.4. Appareillage

Nous distinguerons essentiellement deux catégories d'appareils: ceux qui fonctionnent en discontinu et ceux qui fonctionnent en continu. Nous prenons comme exemple les réacteurs classiques agités muni d'un refroidissement pour les appareils discontinus et le type " Oslo " pour les appareils continus.

I.4.1. Cristalliseurs fonctionnant en discontinu

Les cristalliseurs fonctionnant en discontinu sont généralement des cuves agitées munis d'une double paroi dans laquelle circule le fluide de refroidissement. Parmi les fonctions de l'agitation, on cite : maintien des cristaux en suspension homogène, transfert thermique et de matière vers la particule en cours de croissance, brisure des particules en suspension, etc.

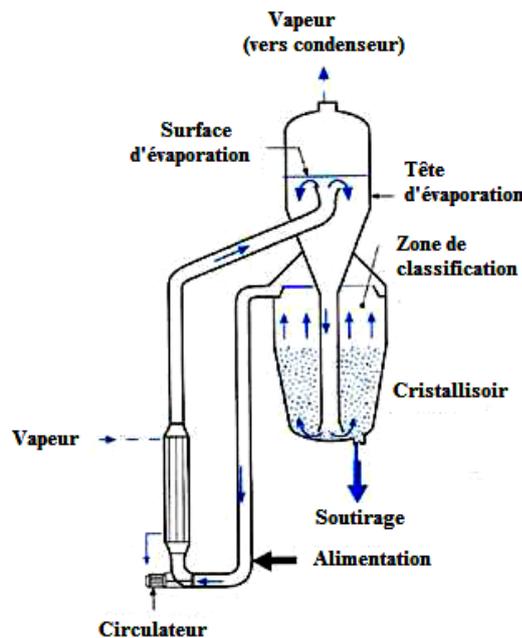


I.4.2. Cristalliseurs fonctionnant en continu

Ce mode de fonctionnement permet de grosses productions dans un appareillage de moindre volume, mais encore il présente l'avantage supplémentaire de donner des cristaux beaucoup plus réguliers et ayant des dimensions souhaitées. Le principe de la cristallisation en continu consiste à sursaturer la solution mère sans provoquer l'apparition de germes, puis l'envoyer dans le bas d'un récipient qui contient des cristaux du produit cherché. Ces derniers sont nourris par la solution sursaturée et subissent simultanément un classement hydraulique. Seuls ceux qui ont des dimensions suffisantes restent ou tombent dans le bas, et sont évacués. Les cristaux les plus fins sont dissous par la solution alimentaire, qui doit être surchauffée par rapport à la température correspondante à la saturation, et le mélange homogène est envoyé à la sursaturation.

Le cristalliseur de type Oslo ou Krystal est le modèle le plus ancien des cristalliseurs fonctionnant en continu (figure ci-dessous). Son installation est constituée par deux parties distinctes de façon à réaliser séparément la sursaturation et la cristallisation. Le mélange d'alimentation, formé par la solution concentrée chaude additionnée d'une fraction importante d'eaux mères, est dirigé, à l'aide d'une pompe, dans la chambre de vaporisation reliée aux dispositifs de condensation et de vide. La solution sursaturée est dirigée vers la cuve de cristallisation où se trouvent des cristaux grossissant dans leurs eaux – mères.

À la fin de la cristallisation, les dimensions des cristaux sont très différentes. Une opération de criblage permettra de les classer par catégories de taille et d'éliminer des particules trop fines ou trop grosses.



I.4.3. Cristalliseurs de milieux fondus

L'appareillage est très différent de celui développé pour la cristallisation à partir de solutions, puisque, en fin de cristallisation, il n'y a plus de phase liquide. On se rapproche donc de l'évaporation à sec. La cristallisation à partir de milieux fondus s'applique à deux types de mélange :

- Les mélanges impurs;
- Les mélanges déjà purs à plus de 90 %, que l'on souhaite obtenir à un haut degré de pureté, supérieur à 99,9 %.

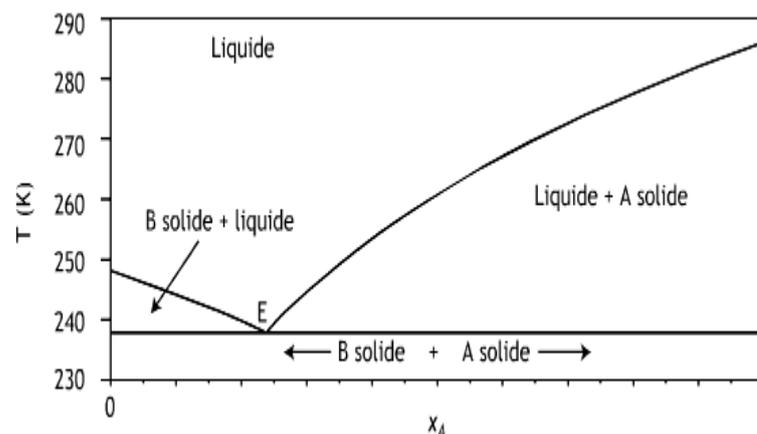
Parmi les procédés industriels, on cite pour exemple :

- Le procédé Proabd à cristallisation en couche, avec un fonctionnement en discontinu à partir d'un milieu fondu stagnant;

1.5. Formes les plus courantes de diagrammes de phases

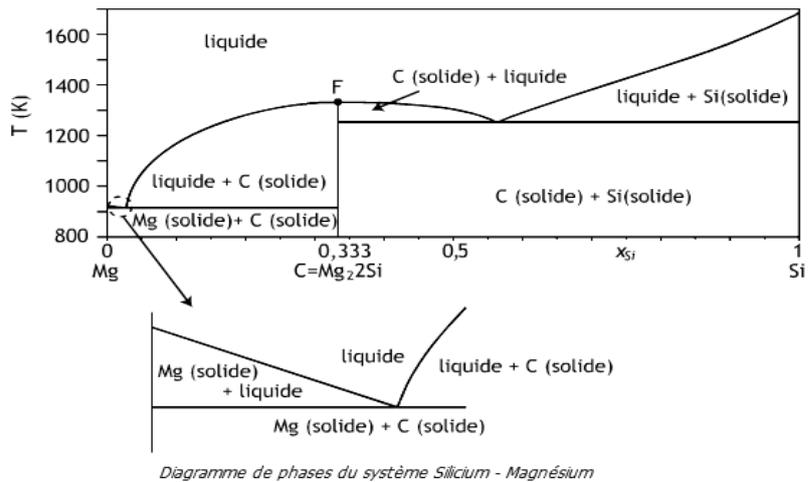
Les équilibres entre phases liquides et solides peuvent conduire à des diagrammes de phases très divers. Nous ne traiterons que de systèmes binaires, en montrant comment le formalisme thermodynamique permet de retrouver et d'interpréter les principales formes de diagrammes de phases.

1.5.1. Diagramme avec un point eutectique : l'eutectique (E) est un équilibre entre deux solides et un liquide, correspond à la température la plus basse à laquelle une phase liquide peut exister.

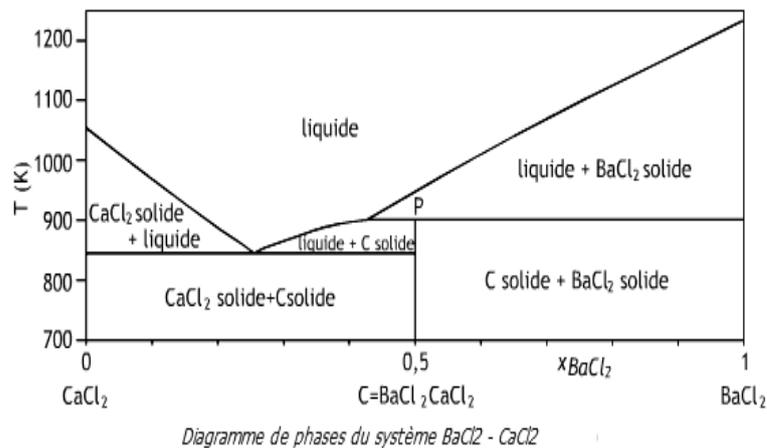


1.5.2. Composés définis : il est possible que les corps *A* et *B* forment, à l'état solide, un solide stœchiométrique de formule $A_m B_n$. Deux situations sont possibles :

- ▲ **fusion congruente** du composé défini (point F) : fusion du composé défini en une solution liquide de même composition



- ▲ **fusion incongruente** du composé défini (point P, ou péritectique) : transformation du composé défini en un autre solide et un liquide



1.5.3. Solutions solides : les solides *A* et *B* peuvent coexister au sein d'une même structure cristalline, qui se comporte comme une phase unique (solution solide de substitution ou d'insertion). Si les deux solides sont ainsi miscibles en toutes proportions, on obtient des diagrammes de phase très semblables aux lentilles d'équilibre liquide vapeur :

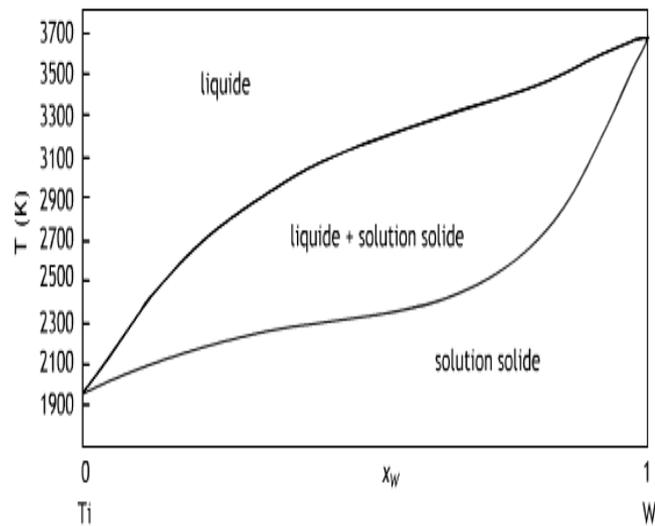


Diagramme d'équilibre du mélange tungstène (W) - Titane (Ti) au dessus de 1500 K

Lorsque les solides ne sont pas miscibles en toutes proportions, les solutions solides forment, sur le diagramme de phase, des domaines au voisinage des cristaux purs :

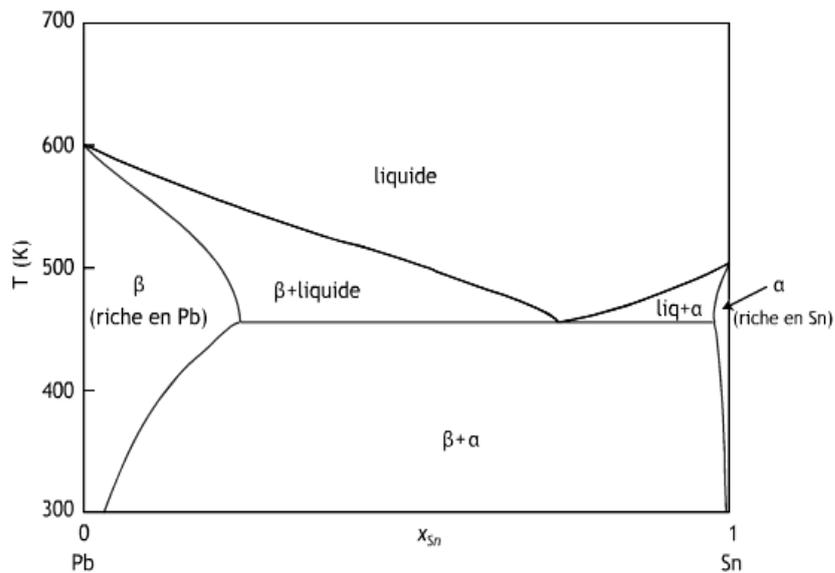


Diagramme d'équilibre du diagramme étain (Sn) - plomb (Pb)

2. Les étapes de la cristallisation

Un cristal naît puis grandit. Il y a donc deux étapes dans la cristallisation : La nucléation ; La croissance.

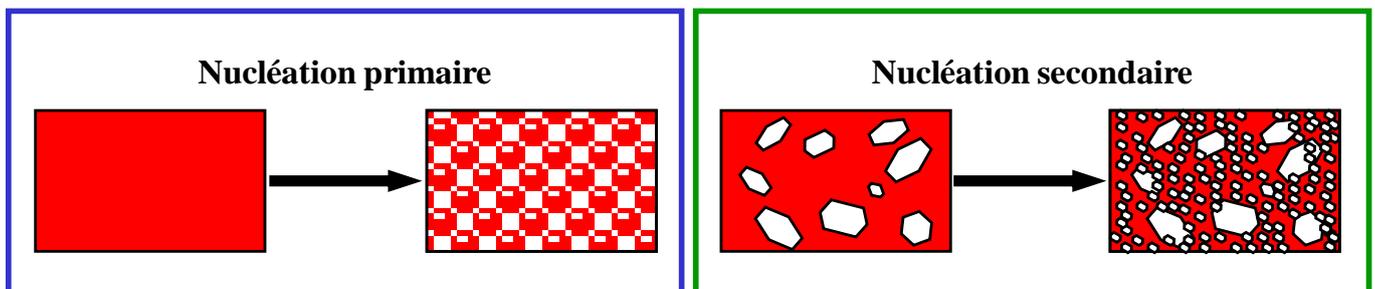
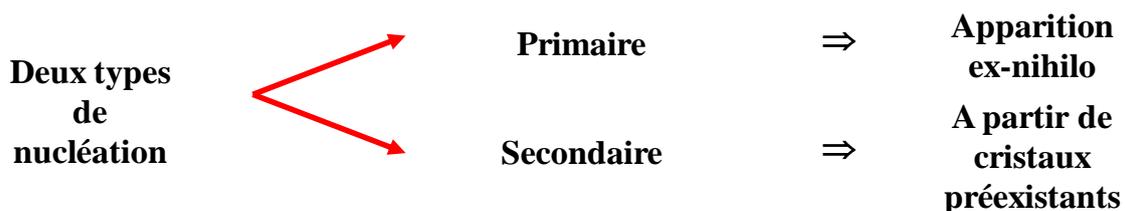
2.1 La nucléation

Lorsqu'une solution atteint un degré de sursaturation excédant la sursaturation limite, elle produit un nombre très élevé de cristaux très fins, les nuclei. Ce phénomène d'apparition de la phase cristalline est appelé nucléation primaire.

Mais de nouveaux cristaux peuvent aussi être formés dans une suspension contenant des cristaux au sein d'une solution sursaturée, même si les conditions de sursaturation ne permettent pas une production spontanée de nuclei. Ce processus de formation de cristaux est appelé nucléation secondaire.

Ainsi, on est amené à distinguer deux types de nucléation selon que les cristaux sont directement issus de la solution mère (la nucléation primaire) ou qu'ils proviennent des cristaux déjà existant (la nucléation secondaire).

La nucléation = Phase d'apparition des cristaux



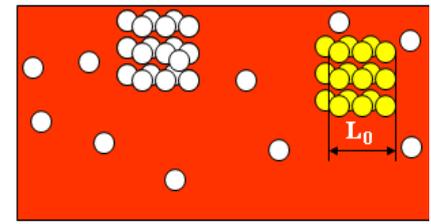
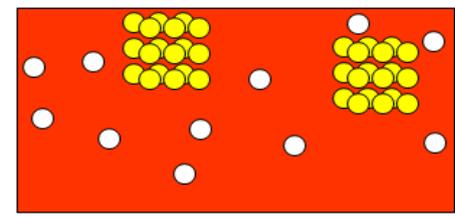
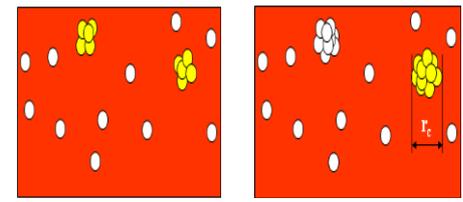
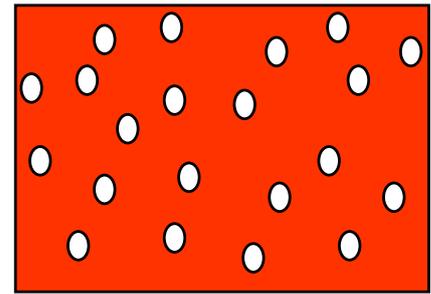
2.1.1 Mécanisme de la nucléation primaire

Dans une solution où les molécules de soluté diffusent au hasard, certaines finissent par se rencontrer et cela d'autant plus facilement que la solution est sursaturée. Les constituants du soluté s'agglomèrent donc sous forme d'agrégats qui se font et se défont suivant un équilibre dynamique jusqu'à la naissance du germe cristallin ou nucleus.

Dans une solution où les molécules de soluté diffusent au hasard certaines finissent par se rencontrer et cela d'autant plus facilement que la solution est sursaturée. Les constituants du soluté s'agglomèrent donc sous forme d'agrégats qui se font et se défont suivant un équilibre dynamique jusqu'à la naissance du germe cristallin ou nucleus.

dans une solution saturée ou soussaturée, les éléments du soluté (atome, ions, molécules) se déplacent librement dans le solvant.

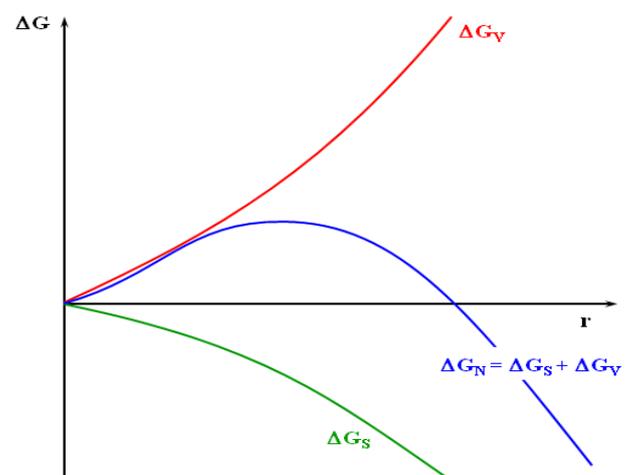
➤ Dans une solution où les molécules de soluté diffusent au hasard certaines finissent par se rencontrer et cela d'autant plus facilement que la solution est sursaturée. Les constituants du soluté s'agglomèrent donc sous forme d'agrégats qui se font et se défont suivant un équilibre dynamique jusqu'à la naissance du germe cristallin ou nucleus.



- Dans une solution sursaturée, les éléments du soluté (atome, ions, molécules) se regroupent sous forme d'agrégats .
- Les éléments du soluté (atome, ions, molécules) peuvent quitter ou intégrer les agrégats. Lorsque la sursaturation est égale la sursaturation limite, les agrégats atteignent leur taille maximale ou taille critique.
- Dès que la taille r_c est atteinte, les éléments de l'agrégat (atomes, ions, molécules...) s'ordonnent selon un maille cristalline : c'est la nucléation !
- A partir de là, les éléments du soluté (atomes, ions, molécules...) ne peuvent qu'intégrer les nucléi en prolongeant le réseau cristallin.
- Pour extraire un élément de soluté d'un nucléus, il faut dissoudre le nucléus en repassant dans une solution sous-saturée (dilution ou réchauffement).
- A leur naissance, les nucléi ont une taille notée L_0 .

Créer un nucléus implique de créer un volume et une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes. La solution, par la sursaturation, apporte l'énergie de volume, ΔG_V , qui augmente avec la taille de l'agrégat. Mais, en même temps, le germe dont la surface augmente, tend à diminuer son énergie de surface, ΔG_S .

La variation d'enthalpie libre de formation d'un nucleus, ΔG_N qui est la somme des deux grandeurs, ΔG_V et ΔG_S , passe par un maximum, ΔG_C . Tant que ΔG_N augmente le processus est réversible et les agrégats peuvent se défaire. Mais au-delà de ΔG_C , ΔG_N diminuant le processus est devenu irréversible, les agrégats se sont alors organisés en un réseau cristallin qui ne peut être détruit que par dissolution et qui va continuer à croître selon un autre mécanisme. ΔG_C constitue donc une barrière énergétique et ce n'est qu'au-delà de la taille critique, r_c , qu'un agrégat est stable et forme un nucleus.

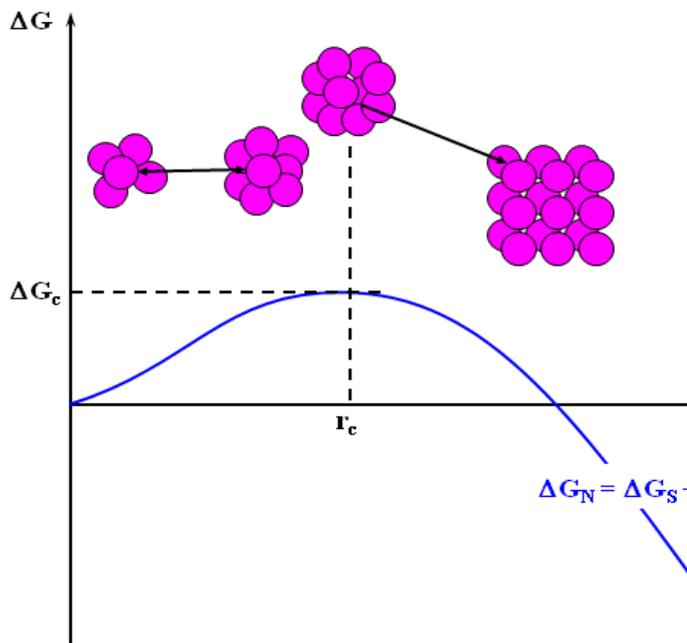


- Créer un nucléus implique de créer un volume et une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes.
- Dès que la taille critique, r_c , est atteinte les nucléi se forme irréversiblement.
- En dessous de la taille critique, r_c , les agrégats peuvent se faire et se défaire. La variation d'enthalpie libre de formation d'un nucleus, ΔG_N est la somme des deux grandeurs, ΔG_v et ΔG_s .
- La solution, par la sursaturation, apporte l'énergie de volume, ΔG_v , qui augmente avec la taille de l'agrégat.
- Le germe dont la surface augmente, tend à diminuer son énergie de surface, ΔG_s . Considérons les différentes variations d'énergie libre dues à la création d'un agrégat puis d'un nucléus.
- ΔG_N passe par un maximum : ΔG_c .
- A ce maximum, les agrégats atteignent leur taille maximale, dite taille critique : r_c .

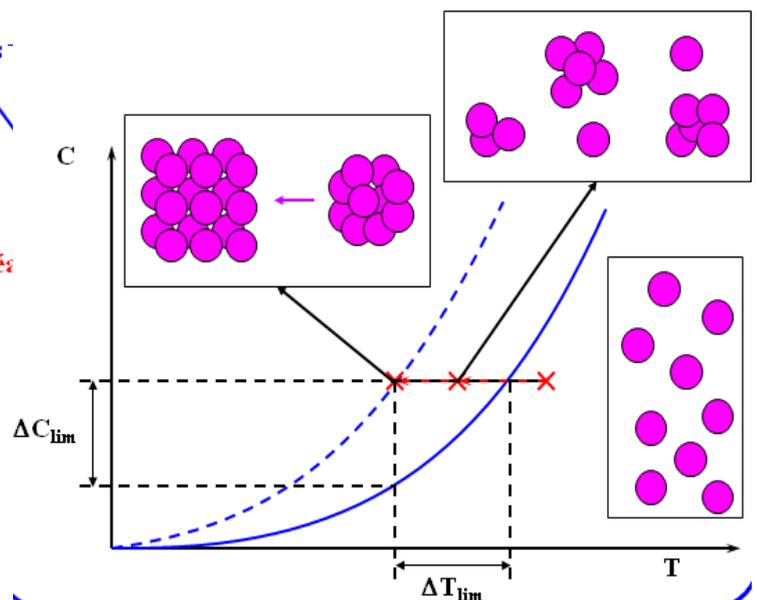
Si l'on considère ce qui se passe dans le plan concentration-température, les agrégats se forment dans la zone métastable et se transforment en nuclei lorsque la sursaturation atteint sa valeur limite (ΔC_{lim}) c'est-à-dire quand le refroidissement atteint un sous refroidissement limite (ΔT_{lim}). Le point où l'on atteint la courbe de sursaturation limite, nous donne la concentration et la température de la solution.

La solubilité à la température de la solution nous donne la sursaturation limite.

La température de saturation de la solution nous donne le sous refroidissement limite.



* $d(\Delta G_N)/dr_c < 0 \Rightarrow$ Phénomène irréversible \Rightarrow Nucléi



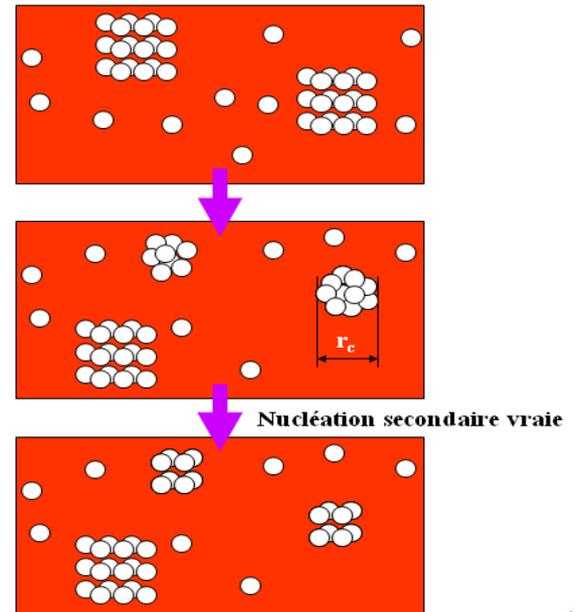
2.1.2 Mécanisme de la nucléation secondaire

La nucléation secondaire se traduit par l'apparition d'un nombre important de petits cristaux au sein d'une solution sursaturée en contact avec des cristaux de soluté.

Il s'agit d'un phénomène complexe regroupant de nombreux mécanismes de natures différentes. Ils peuvent être classés en trois grandes catégories :

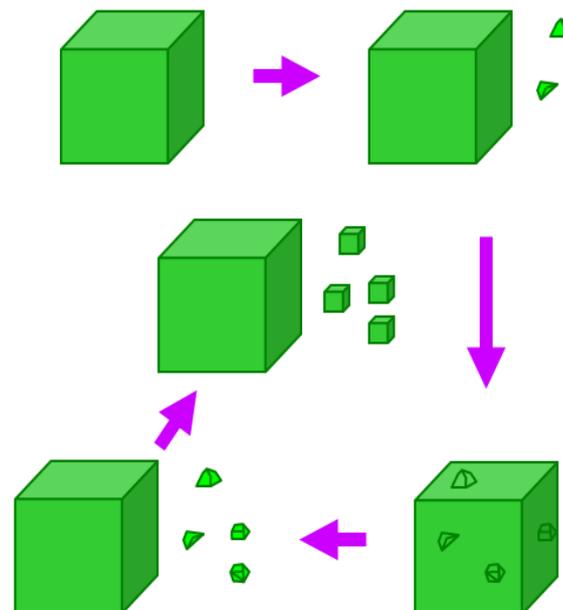
➤ **La nucléation secondaire vraie** correspond à la formation de nuclei sous l'effet des interactions entre les cristaux et la solution.

- Dans une suspension sursaturée, on trouve des cristaux et des éléments du soluté (atomes, ions, molécules...) libre dans le solvant.
- Si la croissance des cristaux n'est pas assez rapide pour consommer la sursaturation, des agrégats de soluté peuvent se former.
- Ces agrégats de la taille critique donne naissance à de nouveaux cristaux. C'est la nucléation secondaire vraie
- La sursaturation limite nécessaire pour la nucléation secondaire est inférieure à celle nécessaire à une nucléation primaire.
- Ceci se traduit par une taille critique pour la nucléation secondaire inférieure à celle obtenue dans une nucléation primaire. Certain de ces agrégats vont atteindre la taille critique.



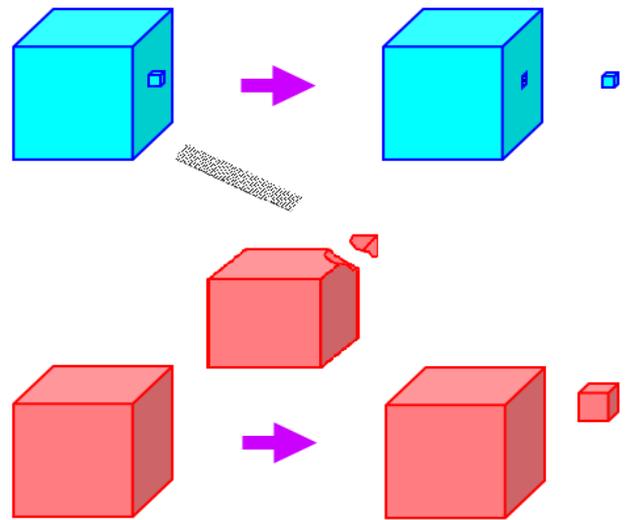
➤ **La nucléation secondaire apparente** où les cristaux d'ensemencement sont eux-mêmes la source de nuclei. Ces derniers sont en effet constitués par des débris cristallins formés au cours de la préparation des germes.

- Supposons que l'on ait produit des cristaux « parfaits ».
- Après les avoir filtrés, séchés et tamisés, on produit un certain nombre de débris cristallins.
- Ces débris cristallins vont être collés sur les cristaux par des forces électrostatiques.
- Ces débris vont grandir à leur tour d'où nucléation secondaire apparente. Si on ajoute ces cristaux à une solutions sursaturée pour les faire grandir, les débris vont se détacher.



➤ **La nucléation secondaire de contact** résulte des chocs des cristaux entre eux ou avec les parties solides du cristalliseur.

- Considérons un cristal sur lequel a poussé une excroissance.
- Un choc avec un autre cristal ou une partie solide du cristalliseur peuvent détacher l'excroissance d'où nucléation secondaire de contact.
- Considérons maintenant un cristal « parfait » près d'une partie solide du cristalliseur (paroi, agitateur...).
- Si ce cristal vient frapper la partie solide selon un certain angle...
- Il va rebondir en se cassant.
- Si les deux fragments sont d'un côté le cristal de taille inchangée mais blessé et un fragment, nous avons une nucléation secondaire de contact.



2.2 La croissance

2.2.1 Les sites de croissance

Les unités de croissances ne vont pas s'intégrer n'importe où sur une surface cristalline. Elles vont aller de préférence là où l'énergie pour les insérer dans le réseau cristallin est minimisée. Plus la surface mise en commun entre la surface cristalline et l'unité de croissance et plus cette énergie est faible. Ces points précis sont appelés sites d'intégration.

1- Marche de croissance

2 - Unité de croissance adsorbée par la surface

3- Impureté adsorbée par la surface

4- Unité de croissance adsorbée par la marche

5- Impureté adsorbée par la marche

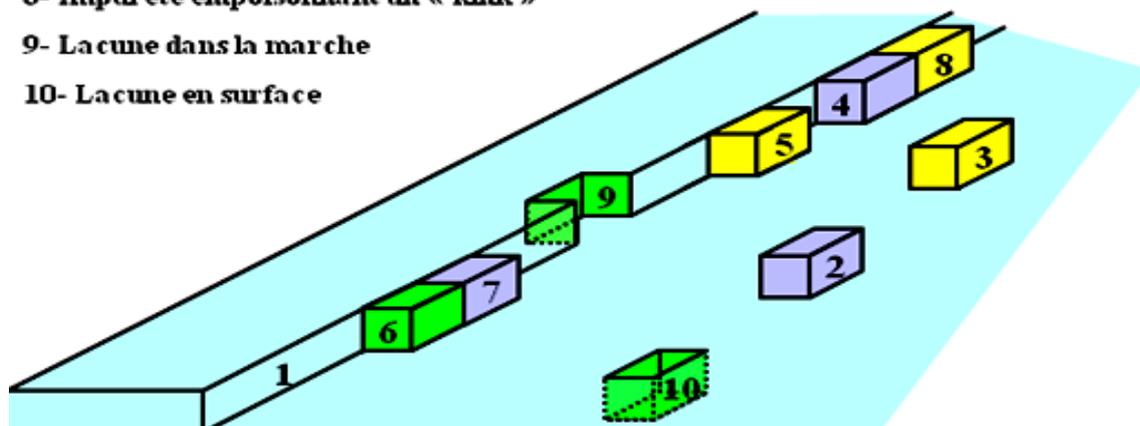
6- Décrochement (kink)

7- Unité de croissance adsorbée par la marche contre un « kink »

8- Impureté empoisonnant un « kink »

9- La cune dans la marche

10- La cune en surface



Si une impureté vient occuper un site de croissance, elle peut provoquer un ralentissement de la croissance.

2.2.2 Dislocation vis

On observe sur les faces de certains cristaux des spirales circulaires ou tétraogales qui révèlent l'existence de dislocations vis. Ce type de dislocation est un glissement de plans réticulaires le long d'une direction représentée par le vecteur de BURGERS, L . Il en résulte la création d'une marche à la surface du cristal.

Au niveau de cette marche, les forces d'attraction sont importantes et l'énergie d'insertion d'une unité de croissance est minimisée. Les unités de croissance (atomes, ions ou molécules de soluté) sont d'abord adsorbées sur la surface du cristal, puis migrent jusqu'à une marche créée par une dislocation vis. Elles rejoignent alors un site d'intégration au réseau cristallin. La marche peut ainsi se déplacer selon un mouvement hélicoïdal.

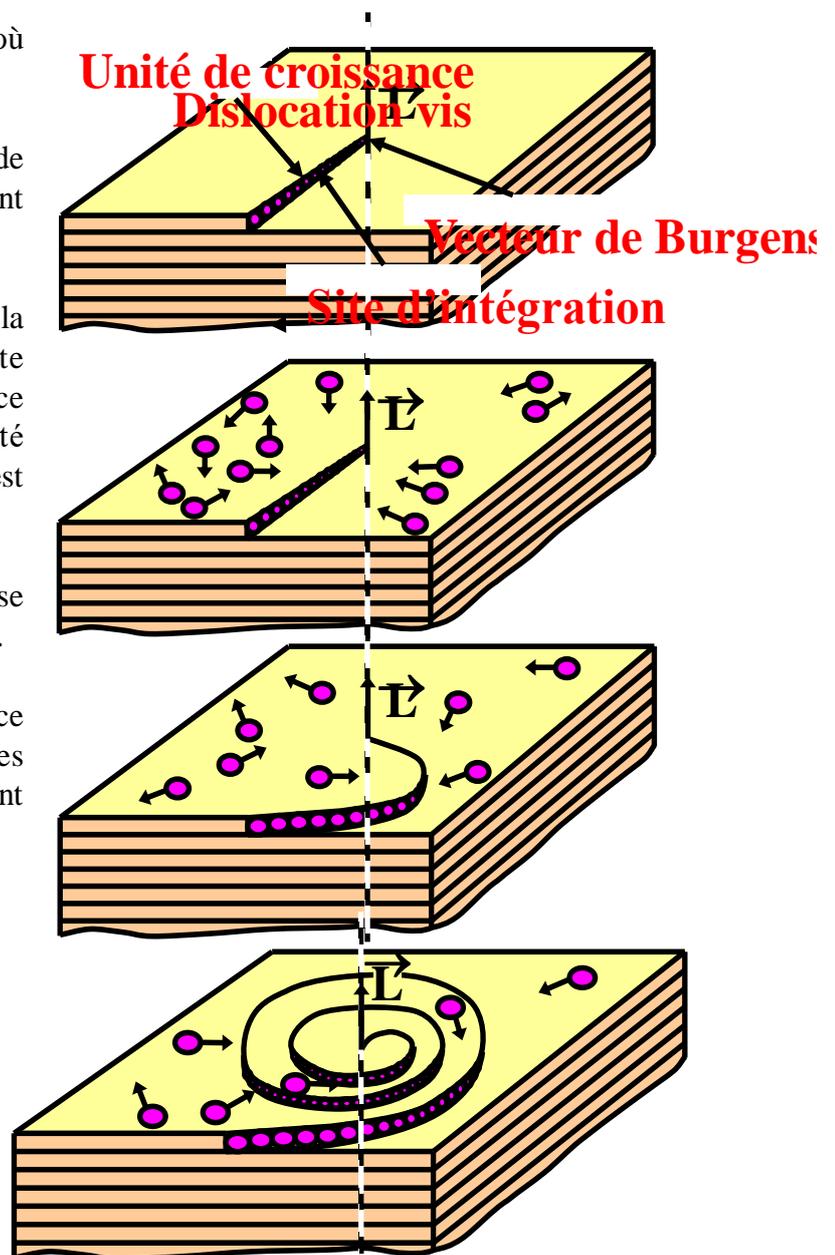
- Considérons la surface d'un cristal où émerge une dislocation vis.

- A la surface de ce cristal, les unités de croissance sont adsorbées et se déplacent jusqu'à trouver un site d'intégration.

- Le défaut de surface que représente la marche créée par la dislocation, est un site d'intégration pour les unités de croissance car l'énergie nécessaire pour placer l'unité de croissance dans le réseau cristallin y est minimisée.

- Par ce mécanisme la marche va se déplacer et prendre une forme hélicoïdale.

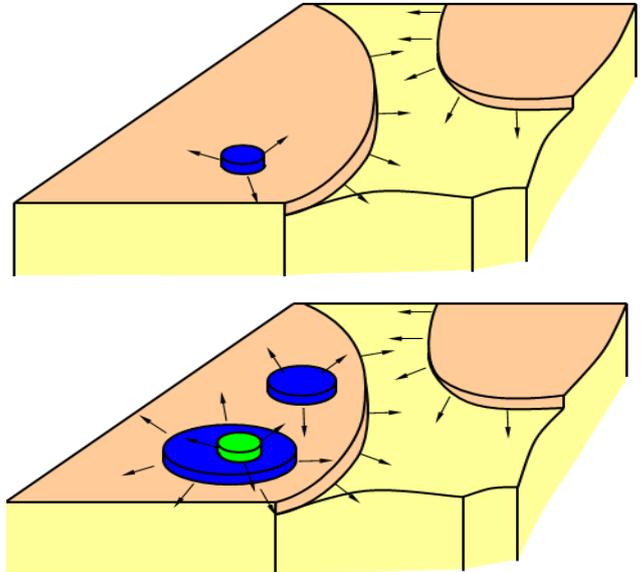
- Et au bout d'un certain temps une hélice apparaît à la surface du cristal. De telles hélices ont effectivement été observées. Croissance par dislocation vis



2.2.3 Nucléation bidimensionnelle et étalement de couche

Dans ce modèle, les faces cristallines se développent par la formation de nuclei, dit nuclei bidimensionnels, sur les faces elles-mêmes puis par étalement de couches à partir des nuclei par le même mécanisme que pour une dislocation vis. Un nucleus bidimensionnel pouvant apparaître sur une couche en cours d'étalement, plusieurs couches superposées peuvent se développer simultanément.

- Considérons la surface d'un cristal dont la croissance se fait par étalement de couches.
- Les unités de croissance vont aller préférentiellement s'intégrer au réseau cristallin le long de marches présentes en surface car cela demande moins d'énergie. Donc ces marches avancent et les couches s'étalement.
- Mais si la sursaturation est assez forte, des nucléus bidimensionnels peuvent apparaître à la surface...
... et s'étaler à leur tour en créant une nouvelle couche.
- Des nouveaux nucléus bidimensionnels peuvent apparaître à tous les niveaux et s'étaler, et ainsi de suite.



Ce mécanisme ne peut survenir qu'à de très forte sursaturation car, comme dans le cas de la nucléation primaire, il implique l'existence d'une valeur critique de la sursaturation, au-dessous de laquelle la croissance est quasiment nulle.

3. Calculs et méthodes de cristallisation

La solubilité du soluté dans le solvant, ou la concentration de saturation du soluté dans le solvant, est la quantité maximale du soluté anhydre (substance qui ne contient pas d'eau), en grammes, soluble dans 100 g de solvant à la température considérée.

$$\text{Solubilité} = \frac{\text{Masse maximale de soluté pur et anhydre dissout}}{100 \text{ g de solvant}}$$

Exemple : dans 100g d'eau à 20 °C, on peut dissoudre au maximum 36,4 g de sulfate d'aluminium anhydre.

3.1. Expression en titres massiques et rapports massiques.

Titre massique w: est défini comme le quotient de la masse du soluté par rapport à la masse de la solution.

$$w = \frac{\text{Masse de soluté}}{\text{Masse de la solution}} = \frac{\text{Masse de soluté}}{\text{Masse de soluté} + \text{Masse de solvant}}$$

La solubilité s'exprime en x grammes de soluté dissout dans 100 g de solvant

$$w = \frac{x}{x + 100}$$

Exemple : dans 100g d'eau à 20 °C, on peut dissoudre au maximum 36,4 g de sulfate d'aluminium anhydre. Déterminer le titre massique de la solution.

$$w = \frac{36,4}{36,4 + 100} = 0,27$$

Rapport massique Y: est défini comme le quotient de la masse du soluté par rapport à la masse du solvant.

$$Y = \frac{\text{Masse du soluté}}{\text{Masse du solvant}}$$

La solubilité s'exprime en x grammes de soluté dissout dans 100 g de solvant

$$Y = \frac{x}{100}$$

Exemple : dans 100g d'eau à 20 °C, on peut dissoudre au maximum 36,4 g de sulfate d'aluminium anhydre. Déterminer le titre massique de la solution.

$$Y = \frac{36,4}{100} = 0,364$$

Pour obtenir un produit cristallisé à partir d'une solution, il est nécessaire de créer une sursaturation pour que la concentration du soluté dans la solution dépasse la solubilité.

Il existe différentes grandeurs spécifiques à la cristallisation que l'on peut retrouver sur la figure 1 ci-dessous:

- Solubilité, C*: concentration maximum des cristaux dans un liquide par dissolution à une température T donnée → 1 = courbe de solubilité
- Saturation: à une certaine température, $C = C^* \rightarrow 1$ = courbe de solubilité = saturation
- Sous saturation: à une certaine température, $C < C^* \rightarrow 2$ = domaine de sous saturation
- Sursaturation: état (à T donnée) tel que $C > C^* \rightarrow 3$ = domaine de sursaturation

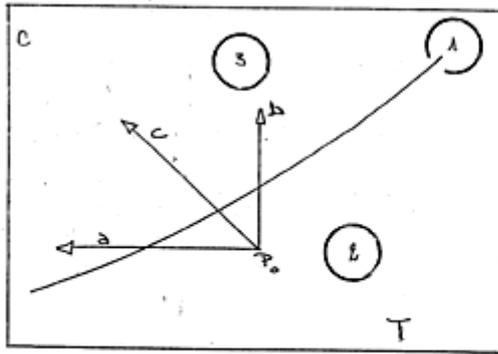


Figure 1: Diagramme représentant la concentration C en fonction de la température T

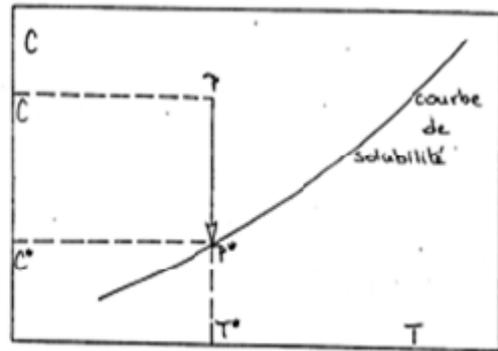


Figure 2: Evolution vers l'état stable d'une solution sursaturée dans le cas où la température est constante

⇒ L'instabilité de la solution sursaturée se résout spontanément par cristallisation

Il est difficile de connaître la valeur de la sursaturation ($=C-C^*$). Les impuretés en solution influent de façon importante sur la cristallisation.

3.2. Mode d'obtention de la sursaturation

Le mode d'obtention de la sursaturation est souvent choisi en fonction de la courbe de solubilité. En effet, il existe des courbes de solubilité dans l'eau très diverses comme le montre la figure n°3:

On peut remarquer que la solubilité du chlorate de potassium est élevée à 100°C et faible à 20°C tandis que la courbe de solubilité du chlorure de sodium est quasiment plate: la température a une très faible influence sur la solubilité du sel dans l'eau.

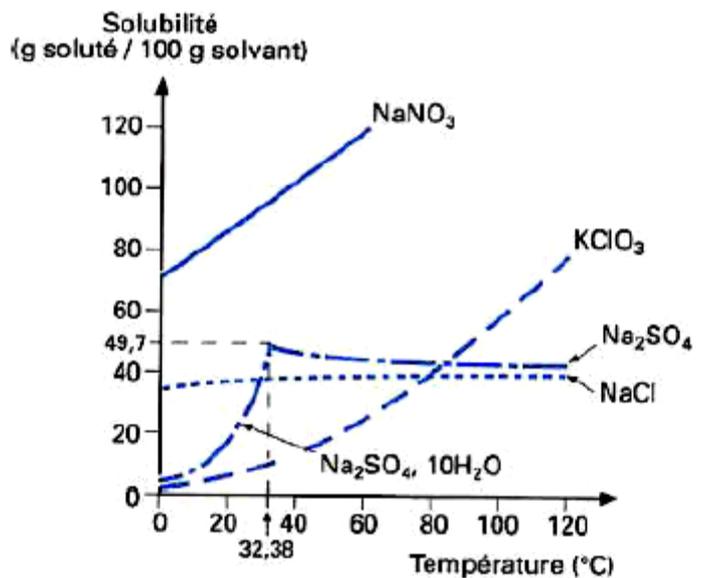


Figure 3: Courbes de solubilité de divers composés minéraux dans l'eau

La sursaturation est obtenue soit par:

- **Refroidissement de la solution** → figure 1 - a et figure 4

Cette méthode est utilisée lorsque la variation de solubilité avec la température est importante entre la température ambiante et la température de vaporisation du solvant à pression atmosphérique. Le refroidissement est très couramment utilisé.

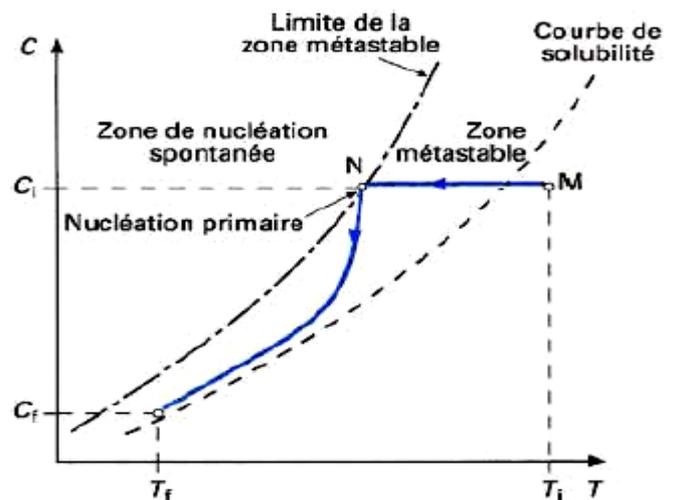


Figure 4: Evolution de la concentration du soluté en phase liquide lors d'une opération de cristallisation discontinue par refroidissement

La figure 4 montre l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide lors d'une opération de cristallisation discontinue par refroidissement lorsque l'on n'ensemence pas le cristalliseur. La solution initiale sous-saturée est représentée par le point M, à la température T_i et à la concentration C_i . Lors du refroidissement, lorsque la limite de zone métastable est atteinte, il se produit une nucléation primaire conduisant à l'apparition de cristaux qui ensuite grossissent.

À partir de ce moment-là, le milieu est faiblement sursaturé si le refroidissement est lent. L'arrêt de l'opération s'effectue à T_f .

Le refroidissement est obtenu à l'aide d'un échangeur thermique constitué le plus généralement par la paroi du cristalliseur, ou par un serpentin servant également de tube de recirculation autour de l'agitateur.

- **Évaporation du solvant**, c'est l'augmentation de la concentration qui crée la sursaturation → figure 1 - b et - c et figure 5

Cette méthode est utilisée lorsque la solubilité varie peu avec la température, comme dans le cas de NaCl. D'après la figure 5, on remarque qu'il existe deux possibilités:

- ♦ soit évaporer le solvant à température constante (figure 5: chemin MPS; figure 1-b)
- ♦ soit refroidir par évaporation du solvant sous vide progressif. La température baisse à mesure que la concentration s'élève (figure 5: chemin MNF; figure 1-c)

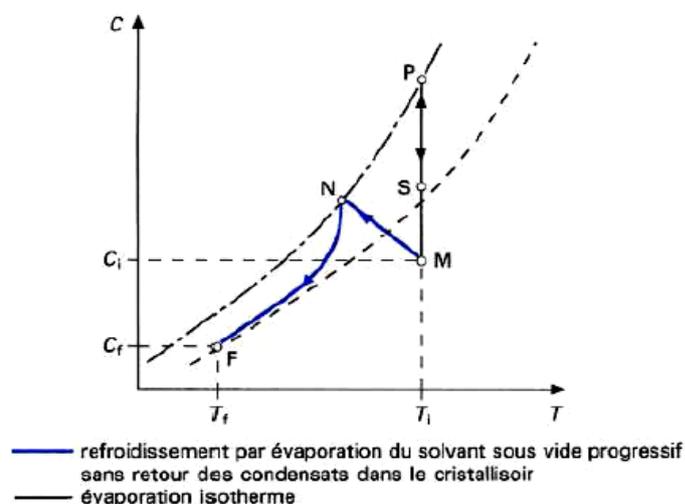


Figure 5: Evolution de la concentration du soluté en phase liquide lors de l'opération de cristallisation par évaporation

- **Addition d'un liquide miscible avec le solvant et diminution de la solubilité du solvant**

Dans ce cas, on ajoute un liquide miscible qui va entraîner une diminution importante de la solubilité.

Par exemple, l'addition d'éthanol dans une solution aqueuse de chlorure de sodium provoque sa cristallisation.

Ce procédé nécessite le mélange de deux solvants avec deux conséquences qui limitent son intérêt :

- l'introduction d'un solvant organique inflammable et polluant dans un milieu aqueux
- la séparation ultérieure des solvants par une distillation coûteuse

Ces procédés, en particulier avec l'ajout d'un tiers solvant, sont largement utilisés en chimie organique de spécialité ainsi que pour la fabrication de produits pharmaceutiques à haute valeur ajoutée lorsqu'il n'existe pas d'autre solution.

- **Addition d'un réactif produisant avec le soluté un corps moins soluble = précipitation**

Par cette méthode, on peut aller beaucoup plus loin dans la zone de sursaturation qu'avec les autres méthodes, c'est pourquoi les précipités sont constitués de cristaux très petits ayant à peine dépassés le stade de nuclei.

3.3. Calculs

La cristallisation, opération de transfert de matière et d'énergie (chaleur), ne peut être mise en œuvre industriellement que si l'on connaît les quantités de cristaux déposés et les quantités de chaleur dégagées ou absorbées. La détermination de ces grandeurs par des relations massiques et thermiques est nécessaire pour le choix d'un appareillage convenable.

Considérons un cristalliseur fonctionnant, en discontinu ou en continu, alimenté en solution binaire (solvant + soluté), saturée ou non, produisant des cristaux solvatés ou non, une solution mère et de la vapeur de solvant.

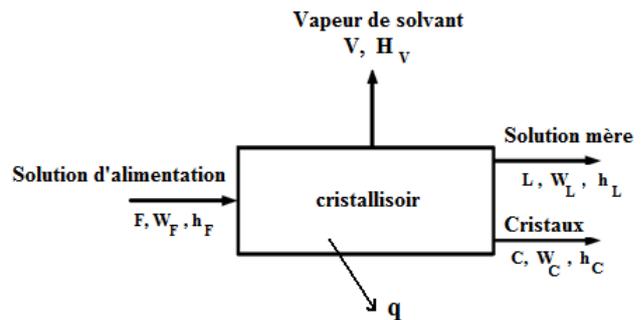
L : masse ou débit massique de la solution mère

C : masse ou débit massique des cristaux formés

F : masse ou débit massique de la charge (solution d'alimentation)

V : masse ou débit massique du solvant éliminé

w_F, w_L, w_C : titre massique (composition) de la solution d'alimentation, de la solution mère et des cristaux formés, respectivement.



3.3.1. Bilan massique et rendement de la cristallisation

Bilan global: $F = L + C + V$

Bilan sur le soluté : $F w_F = L w_L + C w_C + V y$

- Le solvant évaporé ne contient pas de soluté en général donc $y = 0$.
- S'il n'y a pas d'évaporation du solvant au cours de la cristallisation : $V = 0$
- Si les cristaux formés ne sont pas hydratés (cristaux anhydres), on a $w_C = 1$, sinon il faut déterminer le titre massique w_C .

$$w_C = \frac{\text{Masse molaire des cristaux anhydres}}{\text{Masse molaire des cristaux hydratés}}$$

Exemple : Le sulfate de sodium déca hydraté ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), cela signifie qu'une mole de sulfate de sodium cristallisée contient **10** moles d'eau. Dans ce cas w_C est :

$$w_C = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + 10M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$w_C = \frac{(2 \times 23) + 32 + (4 \times 16)}{[(2 \times 23) + 32 + (4 \times 16)] + [10 \times (2 \times 1 + 16)]}$$

$$w_C = \frac{142}{142 + 180} = 0,441$$

- La solution mère L, est forcément saturée en soluté. Nous pouvons déterminer son titre massique w_L à partir de sa solubilité.

Rendement de la cristallisation : Masse de cristaux anhydres récupérés rapportée à la masse de cristaux contenus dans la solution d'alimentation.

$$\eta = \frac{C \cdot w_C}{F \cdot w_F}$$

3.3.2. Bilan thermique

Le bilan thermique est un calcul qui consiste à évaluer diverses quantités de chaleur mises en œuvre dans les transformations physiques et/ou chimiques d'un procédé. Ils sont moins importants que les bilans-matière mais sont cependant nécessaires pour déterminer les besoins en chauffage et en refroidissement. Les techniques de cristallisation par refroidissement ou par évaporation impliquent d'apporter ou d'éliminer de la chaleur.

Les effets thermiques à prendre en compte lors d'une opération de cristallisation sont :

- Le flux énergétique à enlever à la solution pour la refroidir (cristallisation par refroidissement).

$$Q_{\text{ref}} = F C_p (T_L - T_F)$$

Avec C_p est la capacité thermique massique moyenne de la solution d'alimentation en $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

- Le flux énergétique relatif à la vaporisation d'une partie du solvant.

$$Q_{\text{vap}} = V L_v$$

Avec L_v : Chaleur latente de vaporisation moyenne en kJ.kg^{-1}

- Le flux énergétique correspondant à la cristallisation (passage du soluté dissous en phase liquide à une structure solide ordonnée, ou cristallisation d'un composé pur), qui est fourni à la solution si la cristallisation est exothermique, ou pris à la solution si endothermique (moins fréquent).

$$Q_c = C w_c (\Delta H_c)/M$$

Avec ΔH_c : Enthalpie de cristallisation en kJ.kmol^{-1} ($\Delta H_c = - \Delta H_{\text{dissolution}}$)

Bilans enthalpiques

On a :

$$F h_F + C q_c = L h_L + C h_C + V H_v + q$$

$C q_c$: chaleur de cristallisation (chaleur dégagée par la formation des cristaux).

q (ou Q_{ref}): chaleur évacuée lors du refroidissement

$$F h_F = F C_{pF} (T_F - T_{\text{réf}})$$

$$L h_L = L C_{pL} (T_L - T_{\text{réf}})$$

$$C h_C = C C_{pC} (T_C - T_{\text{réf}})$$

