

Université de Lyon
ED de Chimie de Lyon
Proposition de sujet de thèse pour la campagne des contrats doctoraux 2024

Étude de l'influence des ultrasons de forte puissance et haute fréquence sur la cristallisation en milieu fondu ou en solution

Study of the influence of high power, high frequency ultrasound on crystallization in melt media and solutions.

Laboratoire d'accueil : LAGEPP, Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique, UMR CNRS 5007 - Université Lyon 1 - CPE Lyon, Campus de La Doua, Villeurbanne, France.

Directeur de thèse : Roman PECZALSKI

Encadrant principal : Stéphane LABOURET

Co-encadrant : Denis MANGIN

Contact : stephane.labouret@univ-lyon1.fr

[Tel : + 33 \(0\) 4 72 43 18 54](tel:+330472431854)

Mots-clés : cristallisation, polymorphes, ultrasons, cavitation, mesures acoustiques

La cristallisation, en milieux fondus sous refroidis ou en solutions sursaturées de soluté, est une étape de fabrication utilisée dans de nombreux domaines, entre autres la pharmacie, l'alimentation ou la fabrication de poudres à usage technique.

La maîtrise de processus de cristallisation influe à travers les tailles, nombres, forme géométriques, structures cristallines des cristaux et grains de poudre obtenus, sur leurs propriétés d'usage.

Le processus de nucléation des premiers cristaux est une étape qui oriente fortement la suite de la cristallisation ; cette naissance peut être spontanée, après un temps de latence plus ou moins long, selon la sursaturation ou le sous-refroidissement ; ou alors elle est prématurément provoquée par différentes techniques : ensemencement avec des grains/cristaux, perturbation du milieu, (introduction d'un objet, choc sur le récipient, bullage), faisceau lumineux intense, sans ou avec claquage du liquide suivi d'une bulle qui implose de manière inertielle, claquage par arc électrique accompagnée d'une bulle inertielle, onde acoustique ultrasonore intense avec cavitation inertielle.

L'étude proposée porte sur l'usage des ultrasons dans le domaine de la cristallisation, en milieu fondu ou en solution, et en particulier sur : le suivi de la cristallisation, l'utilisation de la cavitation ultrasonore pour initier la formation des cristaux et contrôler les propriétés finales des poudres ou cristaux obtenus. Des travaux existent dans la littérature principalement avec des ultrasons basses fréquences (typiquement inférieures à 100~kHz) sur ces deux derniers aspects. L'étude sera orientée vers les ultrasons hautes fréquences, depuis 200~kHz jusque 2 ou 3 MHz, fréquences pour lesquelles la dynamique et le comportement des nuages de bulles sont différents. L'accent sera mis sur une expérimentation visant à déterminer les conditions de germination des cristaux sous cavitation ainsi que les mécanismes impliqués, avec par exemple des expérimentations sur la cristallisation dans des petits volumes. Le contrôle des structures cristallines (polymorphisme) et des milieux qui cristallisent difficilement fait partie du champ de l'étude.

Le travail va démarrer par une synthèse bibliographique autour des différents aspects du sujet, une familiarisation avec les outils disponibles, et avec deux orientations initiales de recherche expérimentale :

- identification des formes polymorphiques de cristaux de paracétamol cristallisés sous ultrasons à

partir de leurs géométries, et avec l'intervalle d'incertitude de la méthode.

- déclenchement de la cristallisation en solutions de produits modèles (paracétamol, acide adipique, ...) sous ultrasons haute fréquence dans des petits volumes.

Ensuite, le choix définitif des objectifs de l'étude sera fait en prenant en compte les propositions que la personne doctorante pourra faire en ayant évalué les objectifs en termes d'originalité et d'application future des résultats escomptés, ainsi que de la possibilité de leur réalisation dans le temps limité de la thèse.

Le sujet est à l'intersection de plusieurs domaines : mécanisme de germination des cristaux, processus de cristallisation, acoustique, cavitation, instrumentation associée aux expériences, éventuellement du traitement du signal, un peu d'électronique pratique pour réaliser des montages spécifiques et originaux.

Nous cherchons en priorité un(e) candidat(e) avec une formation de premier cycle en sciences exactes et ensuite une spécialisation en physique-chimie ou génie chimique et procédés, diplômé(e) d'École d'Ingénieur, ou d'Université niveau Master 2. Des connaissances préalables en cristallisation, et en physico-chimie des solutions sont souhaitées.

Abstract: The proposed study will concern the use of ultrasound with high frequency and high power for controlling the crystallization process in melts and solutions. It will focus on process triggering and monitoring with acoustic methods. The aim will be to determine what are the key process parameters influencing the product characteristics (crystal size and shape, polymorphic form) and in what extent these characteristics may be controlled. The candidate will have a general scientific background (mathematics, physics and chemistry) with a specialization in physical-chemistry or process engineering. Prior skills in solution chemistry and crystallization will be appreciated as well as a good ability for experimental work.

Bibliographie :

S. Nalesso et al. : " A review on possible mechanisms of sonocrystallisation in solution", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 57 ,p 125-138 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.020>

J. Jordens et al : "Determination of the effect of the ultrasonic frequency on the cooling crystallization of paracetamol", *Chemical Engineering and Processing*, vol. 84, p 38-44 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.01.006>

Korede V., et al ; "A Review of Laser-Induced Crystallization from Solution", *Crystal Growth & Design*, vol. 23, p 3873-3916 (2023). <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c01526>

K. Ramisetty et al. "Controlling the Product Crystal Size Distribution by Strategic Application of Ultrasonication", *Crystal Growth & Design*, vol. 18, 1697-1709, (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01619>

X. Wang, G. Fevotte et al. : "Acoustic emission during the solvent mediated cooling crystallization of citric acid", *owder Technology*, 301, p 70-77 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.057>

C. Cogné, S. Labouret, R. Peczalski , O. Louisnard, F. Baillon, F. Espitalier : "Theoretical model of ice nucleation induced by inertial acoustic cavitation. Part 2: Number of ice nuclei generated by a single bubble" ; *Ultrason Sonochem.*, vol. 28, p 185-191. (2016) ; doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.07.019.

S. Labouret, Jacques J. Frohly. Distribution en tailles des bulles d'un champ de cavitation ultrasonore. 10ème Congrès Français d'Acoustique, April 2010, Lyon, France. hal-00551151