HAL open science

Etude de l'émission acoustique lors de la cristallisation d'acide citrique avec transition de phase

Gilles Févotte, Yamina Ouabbas, Xingjun Wang

To cite this version:

Gilles Févotte, Yamina Ouabbas, Xingjun Wang. Etude de l'émission acoustique lors de la cristallisation d'acide citrique avec transition de phase. Cristal 7, May 2013, Toulouse et Albi, France. pp.N°Article 10-1 à 10-8. hal-00859909

HAL Id: hal-00859909

https://hal.science/hal-00859909v1

Submitted on 27 Sep 2013

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

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

Etude de l'émission acoustique lors de la cristallisation d'acide citrique avec transition de phase.

Févotte Gilles[a,b] , Ouabbas Yamina[a], XingJun Wang[a]

[a] Ecole des Mines de Saint Etienne, centre SPIN, Laboratoire Georges Friedel.

158, cours Fauriel. 42000 Saint Etienne (France)

[b] Université de Lyon, Université Lyon 1, 43 bld du 11 Novembre 1918. 69100 Villeurbanne.

Résumé

Du fait de son caractère non intrusif et non destructif, l'émission acoustique (EA) est une technique attractive pour le suivi de cristallisations, bien que les rares résultats publiés à ce jour ne soient pas très probants. L'émission acoustique est produite par les processus mécaniques locaux qui résultent de l'apparition ou de la disparition de la phase solide, et de son interaction avec son environnement. Elle se présente sous la forme d'un grand nombre de salves pseudopériodiques séparées ou continues. Les signaux acoustiques sont acquis par un capteur piezo-électrique externe et traités en temps réel par un système d'acquisition et de traitement qui calcule et enregistre des paramètres globaux caractéristiques des salves (nombre de coups, amplitude, fréquence, énergie …)

A partir de la cristallisation de l'acide citrique présentée ici, on montre que les paramètres caractéristiques des salves pendant la cristallisation peuvent être reliés aux différentes étapes élémentaires de la transition de l'anhydre vers le monohydrate. Une analyse en composante principale des variables caractéristiques des salves a été effectuée qui permet de repérer les différentes étapes du procédé.

Mots-clés : Cristallisation industrielle, Cristallisation en solution, Contrôle de procédés, Capteur non-intrusif, Emission acoustique.

1. Introduction

Un quinzaine d'années après le lancement de l'initiative PAT (Process Analytical Technologies) par la FDA, le suivi et le contrôle des cristallisoirs reste un sujet d'actualité pour l'industrie d'élaboration de solides (Yu et al. 2004)(Birch et al. 2005). Il est évident, en particulier, que la maîtrise des propriétés d'usage des cristaux (cinétique de dissolution, stabilité polymorphique, propriétés liées à la « processabilité », etc.) dépend fortement de variables de plus bas niveau caractérisant les particules (taille, forme, état d'agglomération, etc.), et chacun sait que la qualité finale des lots dépend elle-même du contrôle de l'opération qui leur a donné naissance ("control" au sens anglo-saxon du terme)

Les mécanismes de base impliqués dans la cristallisation sont complexes, fortement couplés, et souvent peu reproductibles, c'est la raison pour laquelle le développement de nouvelles technologies permettant d'en améliorer le suivi reste un sujet important de recherche. Dans ce contexte, on s'intéresse ici à l'évaluation des techniques d'émission acoustique pour la caractérisation des différentes étapes fondamentales de la cristallisation : nucléation, croissance, transition de phases avec médiation par le solvant.

L'émission acoustique est très largement utilisée dans l'industrie des matériaux comme technique de contrôle non destructif (métallurgie, génie civil, mécanique, aéronautique, etc.) Elle a été appliquée aussi avec succès au contrôle de procédés du génie chimique (W.R. Boyd et Varley 2001), dans le cas de la granulation (Poutiainen et al. 2012)(Hansuld et al. 2012), de l'enrobage (Naelapää et al. 2007), de la compaction de poudres (Serris et al. 2002)(Sawada et al. 1985), etc. Cependant, très peu d'études ont été publiées dans le cas des procédés de cristallisation (Lube et Zlatkin 1989)(Zlatkin et Lube 1992)

L'émission acoustique est captée par un transducteur acoustique couplé au matériel (réacteur, lit fluidisé, broyeur, …) où se produit le phénomène d'intérêt. Le capteur détecte l'énergie élastique des ondes acoustiques se propageant depuis la source physique de l'émission (les cristaux par exemple.) Les ondes transportent une information sur les processus élémentaires qui les ont générées et, à ce titre, sont susceptibles de délivrer une information indirecte sur les phénomènes dynamiques concerné (Grosse et Ohtsu 2008.) Le capteur est connecté à un dispositif d'acquisition et de traitement rapide des données transmises. Les signaux se présentent sous forme de « salves » qui se traduisent par une masse considérable de données à numériser. C'est pourquoi, plutôt que de stocker toutes les salves, le système peut n'en calculer qu'un certain nombre de paramètres descripteurs dont la sauvegarde requiert beaucoup moins de place mémoire.
Grâce à ses caractéristiques non intrusives et non destructives, et grâce à la possibilité de mettre au point des applications « en-ligne », l'émission acoustique est a priori très attractive dans le cas de la cristallisation où il reste très difficile de prélever des échantillons et d'analyser l'état de la suspension contenue par le cristallisoir.
En vue de l'utilisation de l'émission acoustique (EA) comme nouvelle technique de mesure en cristallisation, l'objectif de ce travail est de mettre en relation les nombreux paramètres (énergie et fréquence) de l'EA avec les principales étapes d'une cristallisation en solution par refroidissement avec changement de phases.

2. Dispositif expérimental

La cristallisation par refroidissement de l'acide citrique dans l'eau a été mise en œuvre dans le cristallisoir de 3L représenté sur la Fig.1. La température de cristallisation est commandée selon une rampe de pente constante par un bain piloté à l'aide d'un programme Labview®. Une mesure par spectroscopie ATR FTIR *in situ* permet le suivi de la concentration en soluté et, par conséquent, de la sursaturation. (Févotte 2002.) L'acquisition d'image video *in situ* permet de suivre qualitativement l'évolution de la suspension de cristaux pendant l'opération discontinue.

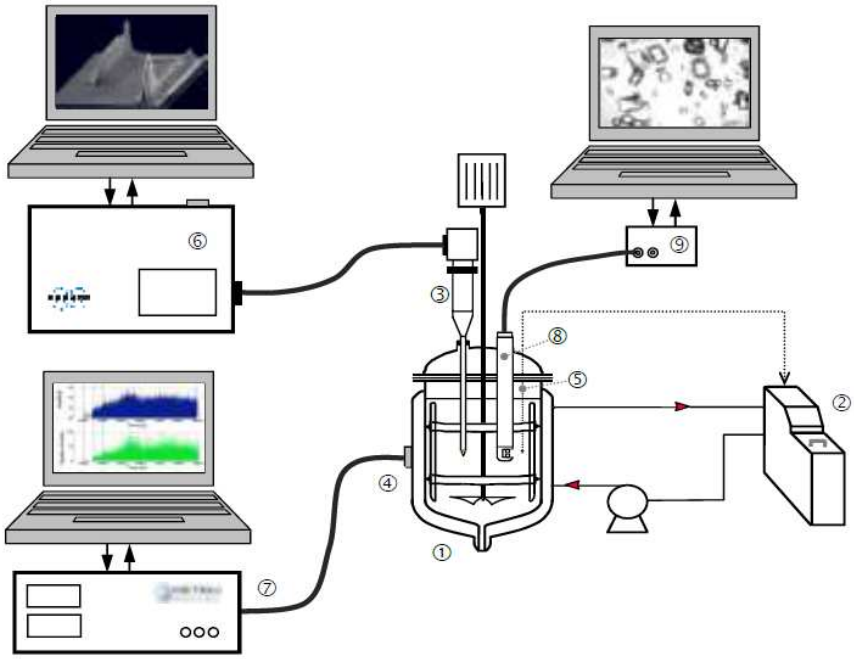

Figure 1. Schéma simplifié du dispositif expérimental. 1. Réacteur double enveloppé, 2. Bain thermostaté, 3. Sonde infra-rouge in situ ATR, 4. Sonde acoustique, 5. Sonde de température, 6. Spectromètre infrarouge, 7. Système d'acquisition et de traitement des données acoustiques, 8. Sonde de suivi video in situ (EZProbe.)

La figure 2 montre quelques-unes des caractéristiques essentielles des salves. Ces "descripteurs" sont supposés donner une information quantitative sur chaque train d'ondes émis lors de transformations mécaniques se produisant dans le cristallisoir. La forme des salves dépend de la nature des processus élémentaires impliqués. Lorsque les évènements acoustiques sont trop nombreux, le signal acquis ne retombe jamais en dessous du seuil indiqué en Figure 2 et les salves sont alors considérées continues.

La cristallisation retenue comme modèle d'étude est celle de l'acide citrique dans l'eau pour laquelle des données cinétiques détaillées sont disponibles (Févotte et al., 2007). Comme le rappelle la Fig. 3, l'acide citrique se présente à température ambiante sous forme d'anhydre ou de monohydrate. Il s'agit d'un système énantiotropique dont la température de transition se situe aux alentours de 35°C. Deux types d'opérations ont été conduits par refroidissement entre 60 et 10°C, l'une ensemencée avec du monohydrate, pendant laquelle la forme cristallisée est restée inchangée, l'autre ensemencée par l'anhydre, avec transition anhydre → monohydrate.

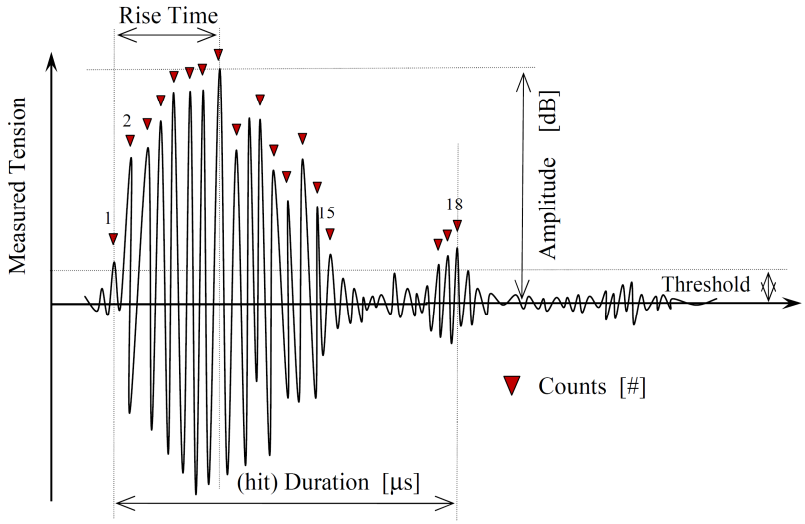

Figure 2. Représentation d'une salve acoustique et des principales caractéristiques enregistrées par le système d'acquisition.

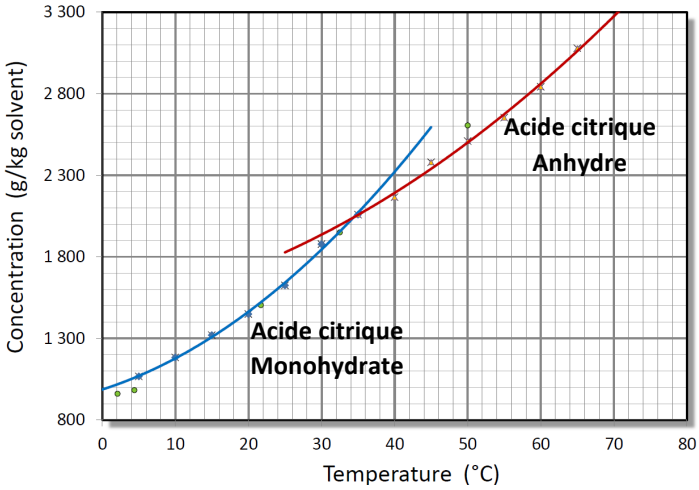

Figure 3. Courbes de solubilité dans l'eau de l'acide citrique (Anhydre/monohydrate.) Les données ont été mesurées par spectroscopie ATR FTIR et confrontées aux données publiées par Apelblat et Manzurola (1987)

3. Résultats expérimentaux

La cristallisation est effectuée à partir de 3L d'une solution d'acide citrique de concentration initiale C_o=2,9 kg/kg d'eau, elle est ensemencée par 0,5 g d'anhydre à la température de 42°C.

La Figure 4 montre les évolutions des principaux descripteurs des salves. Ces paramètres sont partiellement définis par la Figure 2 et par les relations suivantes :

La « Root mean square value (RMS) » représente l'énergie du signal: $\bar{p}_{rms} = \sqrt{\frac{1}{t_2 - t_1}\int_{t_1}^{t_2} p(t)^2 dt}$ (1)
où *p(t)* est la pression d'une onde acoustique continue prise entre t_1 et t_2.

L'amplitude est définie relativement à la tension du signal acoustique rapporté à la tension de référence du capteur (1µV) :

$$A_{dB} = 20\log(u_{max} / u_{ref}) \quad (2)$$

La fréquence moyenne $\bar{f}$ est le rapport moyen entre le nombre de comptes n et la durée de la salve :

$$\bar{f} = n / d \quad (3)$$

La fréquence au pic, $\hat{f}$ en kHz, correspond au point du spectre auquel l'amplitude maximale est enregistrée et le barycentre fréquentiel (frequency centroid) est calculé comme un premier moment d'inertie :

$$\tilde{f} = \sum_i f_i E_i / \sum_j E_j \quad (4)$$

L'énergie absolue, en atto-Joule (1 aJ=10^{-18} J) est définie comme suit où a est inversement proportionnel à la résistance électrique du circuit :

$$E_{abs} = \alpha \int u(t)^2 dt \quad (5)$$

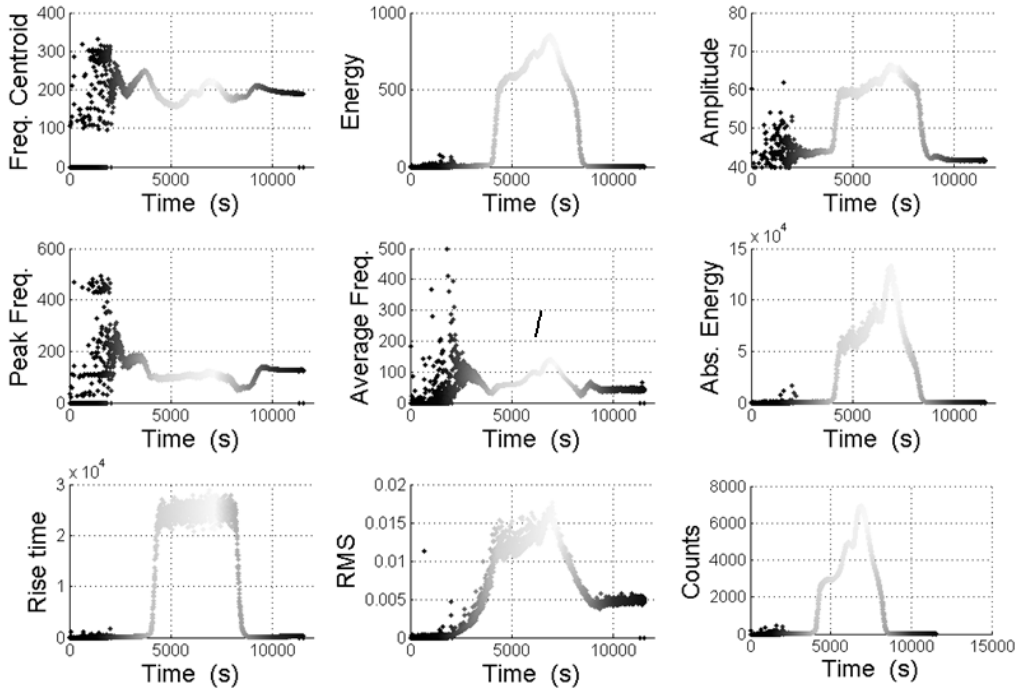

Figure 4. Tracé de neuf paramètres descripteurs des salves d'émission acoustique.

Les différents paramètres acoustiques mesurés montrent la diversité et la richesse des informations acquises qui, toutes, peuvent être mises en relation avec les différentes étapes de la cristallisation. C'est ce qu'illustre de façon plus précise la Figure 5 suivante.

5. Discussion

La Figure 5c montre l'élévation de température consécutive aux phénomènes de nucléation et croissance induits par l'introduction de la phase solide. La transition de l'anhydre en monohydrate se produit vers 30°C où un deuxième pic exotherme est observé. La figure 5d montre que la mesure de concentration en soluté est cohérente avec ces observations. Les vitesses de production de solide ont été calculées par dérivation de la concentration mesurée en fonction du temps. Deux pics successifs de production de solide sont clairement mis en évidence par ce tracé, les marqueurs ■ et ♦ indiquent les maximas de production de solide sur la Figure 5d, et indiquent également les instants correspondants sur la courbe indiquant la trajectoire de température T=f(t).

Une analyse en composante principale des descripteurs a été effectuée en réduisant le nombre de variables prises en compte. En effet, après analyse, plusieurs variables de la Figure 4 s'avèrent très fortement corrélées, et la conservation de l'ensemble des données ne ferait qu'alourdir inutilement l'analyse. On retient donc finalement le vecteur suivant : [E_{abs} $\bar{f}$ $\tilde{f}$ n ρ]; où ρ est un rapport d'énergie cumulée dans deux bandes de fréquence différentes choisies par "essais et erreurs".

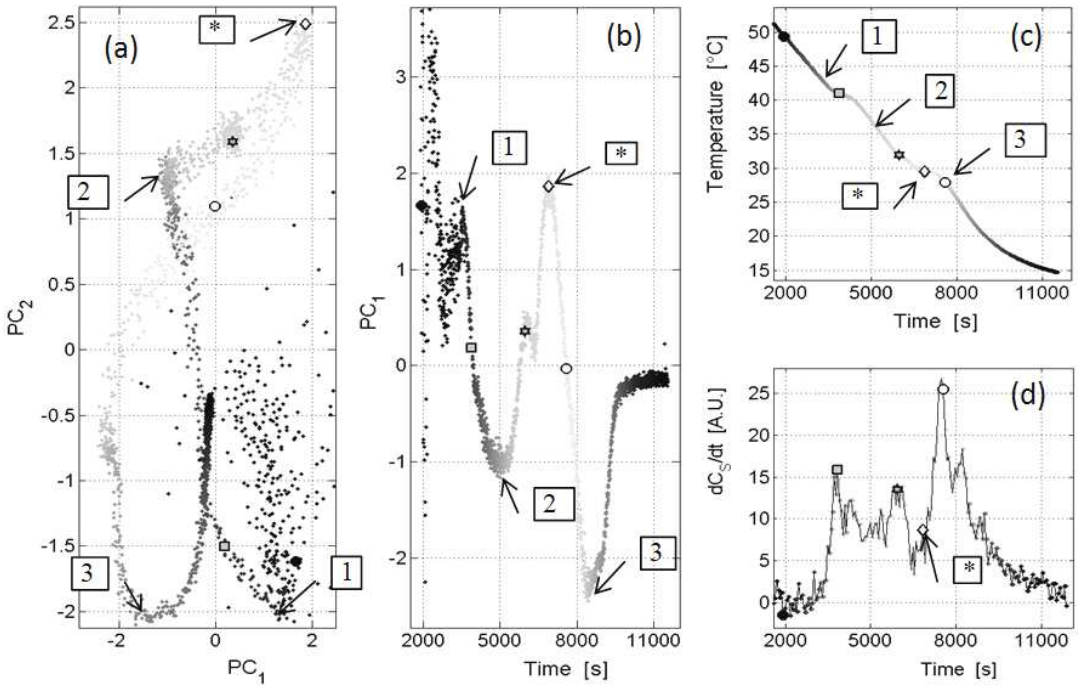

Figure 5. (a) Tracé des deux premières composantes principales (PC_1 et PC_2) des descripteurs mesurés et calculés pendant la cristallisation de l'acide citrique. Les marqueurs permettent de repérer les différentes étapes du procédé. (b) Evolution temporelle de la première composante (c) Profil de température suivi (d) Evolution de la vitesse globale de production de solide calculée d'après les mesures ATR FTIR de concentration du soluté.

Plusieurs observations peuvent être faites à partir des résultats de la Figure 5. Comme l'indique la flèche 1 sur la trajectoire des composantes principales, une bifurcation marque le début de la cristallisation avant même qu'elle puisse être observée au niveau de la mesure de concentration. La continuité de la trajectoire entre les marques 1 et 2 semble indiquer une continuité du processus de cristallisation (i.e., croissance de l'anhydre). La trajectoire change et devient plus compliquée après le point 2, mais dès ce point il est clair qu'un nouveau phénomène démarre = la transition de phase avec médiation par le solvant ? La trajectoire suivie entre les marques 2 et 3 montre plusieurs bifurcations que confirment les évolutions de la vitesse de

production de solide. Le marqueur * correspond à un rebroussement de la trajectoire $PC_2=f(PC_1)$ et à un maximum très aigu de la variation de la première composante (Figure 5b.) Compte tenu des tracés 5c et 5d il semble logique d'associer ce pic à la traversée de la courbe de solubilité de l'anhydre (le début de la dissolution de l'anhydre.) A partir de la marque 3, l'évolution des composantes principales redevient monotone, comme lors de la cristallisation de l'anhydre. Cette évolution peut donc raisonnablement être associée à la fin de la cristallisation du monohydrate, sans dissolution concomitante de l'anhydre.

Un autre point de vue sur les différentes étapes du procédé est obtenu en calculant, sur différentes « tranches » de temps données, les histogrammes de distribution cumulés en nombre des salves placées sur une grille dont les coordonnées sont définies pas deux descripteurs (X,Y). La Figure 6 donne un exemple d'une telle distribution dans le cas où les coordonnées sont l'amplitude et le nombre de compte par salve. Ici encore, on observe que les distributions des paramètres de l'émission acoustiques présentent des profils qui varient significativement selon les différentes étapes du processus de cristallisation avec transition de phase. Ils fournissent donc le moyen de contrôler « en temps réel » le déroulement du procédé et, ainsi, de corriger d'éventuelles dérives et/ou de diagnostiquer des problèmes spécifique de la cristallisation, une nucléation retardée ou l'absence éventuelle du déclenchement de la transition de phase par exemple.

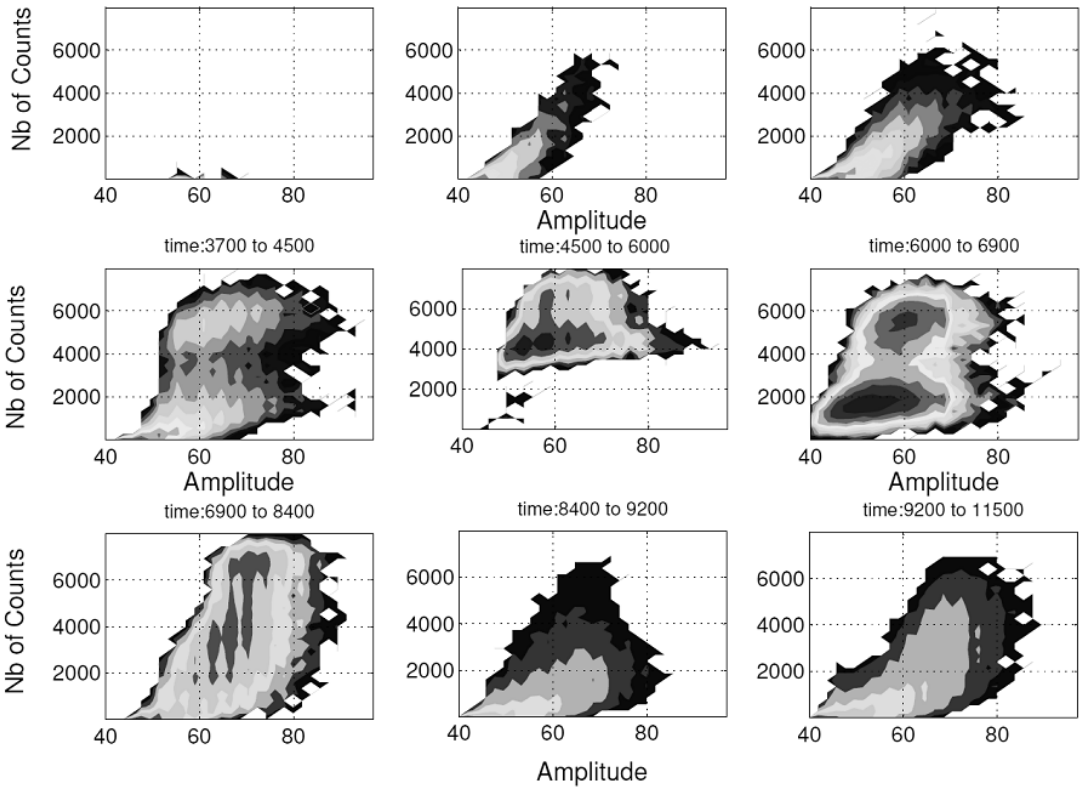

Figure 6.Tracé des évolutions des histogrammes 3D donnant la fraction en nombre de salves caractérisées par une classe de nombre de coup en fonction de l'amplitude des salves enregistrées.

6. Conclusions

Les processus de cristallisation par refroidissement s'accompagnent d'une émission acoustique spontanée constituée de la succession d'un très grand nombre de salves. Ces salves sont acquises par un capteur non intrusif et transmises à un analyseur de signaux de haute fréquence qui les enregistre et les traite. Des paramètres descriptifs des salves sont ainsi calculés et l'analyse de leur évolution temporelle permet d'identifier différentes phase, évènements ou perturbations du procédé de cristallisation.

L'application de l'émission acoustique au suivi d'une cristallisation en solution de l'acide citrique a permis de montrer que la cristallisation génère un très grand nombre de signaux dont les évolutions moyennes continues sont représentatives des phénomènes élémentaires du processus. On a pu ainsi observer, à l'aide de différentes techniques statistiques (ACP= Analyse en Composantes Principales, calculs d'histogrammes 3D) que les étapes importantes de la cristallisation de l'acide citrique avec transition de phase (Anhydre → Monohydrate) peuvent être identifiées et, par conséquent, permettre un diagnostic de l'opération. L'émission acoustique devrait également permettre de concevoir de nouvelles stratégies de conduite des cristallisoirs en vue d'un contrôle amélioré du procédé.

References.

Apelblat, Alexander & Emanuel Manzurola. 1987. Solubility of oxalic, malonic, succinic, adipic, maleic, malic, citric, and tartaric acids in water from 278.15 to 338.15 K . *The Journal of Chemical Thermodynamics* 19 (3) 317320

Birch, Melissa, Steven J. Fussell, Paul D. Higginson, Neil McDowall, and Ivan Marziano. 2005. Towards a PAT-Based Strategy for Crystallization Development. *Organic Process Research & Development* 9 (3) 360364.

Févotte, Gilles. 2002. New perspectives for the on-line monitoring of pharmaceutical crystallization processes using in situ infrared spectroscopy . *Int.Journal of Pharmaceutics* 241 (2): 263-278.

Févotte, Gilles, Caillet Alexandre and Sheibat Othman Nida. 2007. A population balance model of the solution-mediated phase transition of citric acid. *AIChE Journal* 53 (10): 2578‑ 2589.

Grosse, Christian U., et Masayasu Ohtsu, éd. 2008. *Acoustic Emission Testing*. 1re éd. Springer.

Hansuld, Erin M., Lauren Briens, Amyn Sayani, and Joe A.B. McCann. 2012. Monitoring quality attributes for high-shear wet granulation with audible acoustic emissions. *Powder Technology* 215–216: 117-123.

Lube, E.L.,&A.T. Zlatkin. 1989. In-process monitoring of crystal perfection during melt growth. *Journal of Crystal Growth* 98 (4) 817-826.

Naelapää, K., P. Veski, J. G. Pedersen, D. Anov, P. Jørgensen, H. G. Kristensen, et P. Bertelsen. 2007. Acoustic monitoring of a fluidized bed coating process. *International J. of pharmaceutics* 332 (1-2): 90‑ 97.

Poutiainen, Sami, Sanni Matero, Tatu Hämäläinen, Jari Leskinen, Jarkko Ketolainen, & Kristiina Järvinen. 2012. Predicting granule size distribution of a fluidized bed spray granulation process by regime based PLS modeling of acoustic emission data. *Powder Technology* 228 (0) 149−157.

Serris, E, L Perier-Camby, G Thomas, M Desfontaines, et G Fantozzi. 2002. Acoustic emission of pharmaceutical powders during compaction. *Powder Technol.* 128 (2–3):296−299.

Yu, Lawrence X, Robert A Lionberger, Andre S Raw, Rosario D'Costa, Huiquan Wu, & Ajaz S Hussain. 2004. Applications of process analytical technology to crystallization processes. *Advanced Drug Delivery Reviews* 56 (3): 349‑ 369.

Zlatkin, A.T., & E.L. Lube. 1992. Estimation of fracture toughness and residual stress in brittle crystals from indentation-induced acoustic emission. *J. of Crystal Growth* 118 (1–2): 218-230.

Investigation of acoustic emission during the crystallization with phase transition of citric acid

FÉVOTTE Gilles[a,b] , OUABBAS Yamina[a], XINGJUN Wang[a]

[a] Ecole des Mines de Saint Etienne, centre SPIN, Laboratoire Georges Friedel.
158, cours Fauriel. 42000 Saint Etienne (France)
[b] Université de Lyon, Université Lyon 1, 43 bld du 11 Novembre 1918. 69100 Villeurbanne.

Abstract

Due to its non-intrusive and non-destructive features, acoustic emission (AE) is an attractive technique for monitoring crystallization systems, even though the very few published results cannot be considered as conclusive. Acoustic emission is generated by local mechanical processes resulting from the creation or dissolution of the solid phase and of its interaction with the environment. It appears as a succession of numerous pseudo periodic continuous or discontinuous hits. Acoustic waves are acquired thanks to an external piezo-sensor, and processed in real time by an acquisition and processing system recording global variables characterizing the hits (number of counts, amplitude, frequency, energy …)
Based on data acquired during the crystallization of citric acid, we show that the evolution of specific parameters characterizing the hits can be related to the successive elementary steps of the anhydrous to monohydrate phase transition. A principal component analysis of the characteristic parameters (called descriptors) has been performed which allows discriminating between the different steps of the process.

Keywords : Industrial crystallization, Solution Crystallization, Process Monitoring, Non intrusive Sensors, Acoustic Emission.