



HAL
open science

Etude préliminaire de l'utilisation de dioxyde de carbone supercritique pour la mise en forme de composés minéraux : application au bicarbonate de soude

Hubert Lochard, Martial Sauceau, Jacques Fages

► To cite this version:

Hubert Lochard, Martial Sauceau, Jacques Fages. Etude préliminaire de l'utilisation de dioxyde de carbone supercritique pour la mise en forme de composés minéraux : application au bicarbonate de soude. Colloque de la poudre au matériau massif SF2M-GFC -Commission poudres et matériaux frittés Journées annuelles du RFM, Jun 2003, Albi, France. p.62-65. hal-01780110

HAL Id: hal-01780110

<https://hal.science/hal-01780110>

Submitted on 3 May 2018

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

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

**ETUDE PRÉLIMINAIRE DE L' UTILISATION DE DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE
POUR LA MISE EN FORME DE COMPOSÉS MINÉRAUX :
APPLICATION AU BICARBONATE DE SOUDE**

Hubert LOCHARD, Martial SAUCEAU et Jacques FAGES

Laboratoire de Génie des Procédés des Solides Divisés, UMR CNRS 2392, École des Mines d'Albi-Carmaux,
Campus Jarlard, 81013 Albi, France
Tel : 05 63 49 31 41 E-mail : Jacques.Fages@enstimac.fr

1. La génération de poudres par des procédés utilisant les fluides supercritiques

Bien que l'on sache qu'il soit possible de cristalliser des poudres à partir de la détente d'un fluide sous pression depuis plus d'un siècle [1], ce n'est que depuis moins de 20 ans que des recherches dans ce domaine ont été entreprises.

De nouveaux procédés ont été décrits et optimisés. La plupart d'entre eux utilisent les propriétés spécifiques aux fluides supercritiques (FSC). Ces fluides présentent en effet la particularité d'être à la fois denses (comme des liquides) et compressibles (comme des gaz). Une des singularités les plus remarquables de ces procédés est l'utilisation de la pression comme paramètre opératoire. En jouant sur ce paramètre, on pourra considérablement faire varier la solubilité d'une substance préalablement dissoute, créer des sursaturations importantes, et faire cristalliser des composés dans des conditions extrêmement différentes de celles classiquement utilisées en cristallisation liquide. La plupart des inconvénients liés aux procédés traditionnels de micronisation peuvent être évités. De plus, les procédés utilisant des FSC permettent l'obtention sous forme de poudres fines de produits impossibles à microniser autrement.

La très grande majorité des applications décrites utilisent le dioxyde de carbone, qui a des coordonnées critiques (304 K, 7,38 MPa) relativement faciles à atteindre et qui de plus, est naturel, non toxique et bon marché.

Ces procédés sont généralement classés en deux familles, selon que le fluide supercritique est utilisé comme solvant (procédés RESS et dérivés) ou comme anti-solvant (procédés SAS et dérivés). Ainsi, des micro- voire des nano-particules avec une distribution de taille resserrée sont obtenues par l'utilisation de ce type de procédé qui est également bien adapté à la micro-encapsulation ou au revêtement de surface de particules par un polymère [2].

1.1 Procédé RESS

RESS signifie "*Rapid Expansion of Supercritical Solutions*". Le principe de ce procédé est d'une grande simplicité : il utilise les propriétés de solvatation d'un FSC pour un solide donné. Le pouvoir solvant d'un fluide dépend de sa densité que l'on peut faire varier dans de grandes proportions en jouant sur la température et la pression. Dans la région supercritique, un fluide est à la fois dense et compressible, et peut, selon les conditions opératoires, se révéler un bon ou un piètre solvant. En conséquence, un solide peut être cristallisé à partir d'une solution supercritique par simple détente. Les conditions opératoires de pression et de température sont choisies pour que le mélange solvant-soluté se présente, avant la détente, sous la forme d'une seule phase homogène. Cette détente est effectuée par passage à travers un orifice, qui peut être un simple trou circulaire, un capillaire ou encore une buse. En général, on choisit un orifice de très faible diamètre, souvent de quelques dizaines à quelques centaines de μm , afin de provoquer une forte chute de la pression. À moins d'apporter de l'énergie, la détente est quasi-adiabatique et provoque une forte chute de la densité. Le fluide se retrouve alors à l'état gazeux avec un très faible pouvoir solvant.

1.2 Procédé SAS

De nombreux composés présentent une faible ou très faible solubilité dans le CO_2 supercritique en raison notamment de la taille et/ou de la polarité de leur molécule. Quand le soluté est insuffisamment soluble dans le FSC, celui-ci peut être utilisé comme anti-solvant. Ce principe d'utilisation sera particulièrement adapté pour des molécules telles que les sucres, les protéines, les polymères ou les oxydes métalliques connus pour leur très faible solubilité dans le CO_2 supercritique. Le terme le plus couramment utilisé pour cette famille de procédés est SAS (pour *Supercritical Anti Solvent*). Outre le composé à microniser et le FSC, un troisième composé intervient. Il s'agit d'un solvant organique présentant au moins les trois propriétés suivantes :

- être un bon solvant du composé étudié ;

- avoir une bonne compatibilité avec l'anti-solvant. Idéalement, ils doivent même être complètement miscibles ;
- persister le moins possible dans le solide cristallisé à la fin du procédé.

Lors de la mise en contact de la solution avec l'anti-solvant supercritique, celui-ci va se dissoudre dans la phase organique diminuant sa densité, son pouvoir solvant et donc la solubilité du soluté. Concomitamment, le solvant va s'évaporer dans la phase supercritique, augmentant la concentration du soluté. C'est ce transfert de masse bi-directionnel qui explique la rapide sursaturation du soluté conduisant à sa nucléation.

1.3. Le cas des composés minéraux

La littérature est relativement pauvre quant à la micronisation de composés minéraux avec ces procédés. Le plus souvent, d'autres solvants que le CO₂, en particulier l'eau ou le pentane sont utilisés. En effet, la plupart des composés minéraux présentent une trop faible solubilité dans le CO₂.

Avec le procédé RESS, des poudres ultra-fines et des fibres céramiques à partir de silice et de polycarbosilane pu être obtenues [3]. Afin d'obtenir un mélange intime de plusieurs composés céramiques, il est possible de les dissoudre dans l'eau supercritique (T_c = 647 K et P_c = 22,4 MPa) et de détendre la solution afin de provoquer la formation de poudres ultra-fines. Ces poudres peuvent ensuite être frittées, opération d'autant plus aisée que les poudres sont fines et débarrassées de toute impureté.

Des particules de sulfure de plomb PbS, un semi-conducteur, ont été obtenues [4] à l'aide d'un procédé RESS modifié. En effet, l'expansion est réalisée dans un milieu liquide au sein duquel une réaction chimique a lieu entre un réactif cristallisé par RESS et un autre réactif préalablement dissous dans le liquide. Les solvants utilisés sont en l'occurrence l'ammoniaque, le méthanol et l'acétone.

Des superconducteurs ou des catalyseurs, ont également pu être micronisés en utilisant le procédé SAS [5].

Enfin, le CO₂ supercritique peut aussi être utilisé comme milieu réactionnel. Papet *et al.* [6] ont réalisé la réaction de l'eau avec un précurseur organo-métallique. En ajoutant l'eau à une solution d'alkoxyde de titane dans le CO₂, ils ont obtenu des particules d'hydroxyde de titane et de dioxyde de titane. La taille (500 à 600 nm) et la surface spécifique (> 400 m².g⁻¹) des particules obtenues sont particulièrement remarquables.

1.4 Objectif de l'étude

Cette étude constitue les prémices d'une étude de faisabilité de micronisation d'un produit minéral modèle à l'aide d'un procédé utilisant le dioxyde de carbone supercritique.

L'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃) dont le nom commun est le bicarbonate de soude a été choisi comme produit modèle. C'est un produit bien connu qui trouve des applications dans des domaines aussi divers que la pharmacie, la cosmétique (dentifrices) ou l'agro-alimentaire. Il présente une excellente hydrosolubilité. Dans un premier temps nous avons cherché à vérifier si ce produit pouvait être micronisé par un procédé supercritique dans le but d'améliorer ses propriétés abrasives pour une application en pâte dentifrice.

2. Matériels et méthodes

Nous avons choisi de tester le procédé SAS qui en première approche (le bicarbonate de soude étant vraisemblablement très peu soluble dans le CO₂), semble le plus adéquat. Le bicarbonate de soude étant également très peu soluble dans les

alcools ainsi que dans la plupart des solvants organiques usuels, nous avons décidé d'utiliser l'eau comme solvant. Ceci a nécessité de modifier la composition de l'anti-solvant en raison de la très faible miscibilité de l'eau et du CO₂ supercritique. Nous avons donc choisi d'utiliser un mélange CO₂-Ethanol comme anti-solvant. L'éthanol est en effet connu pour être un co-solvant efficace du CO₂ dont il modifie le spectre de solvation même en faible concentration. La figure 1. ci-contre résume les choix effectués.

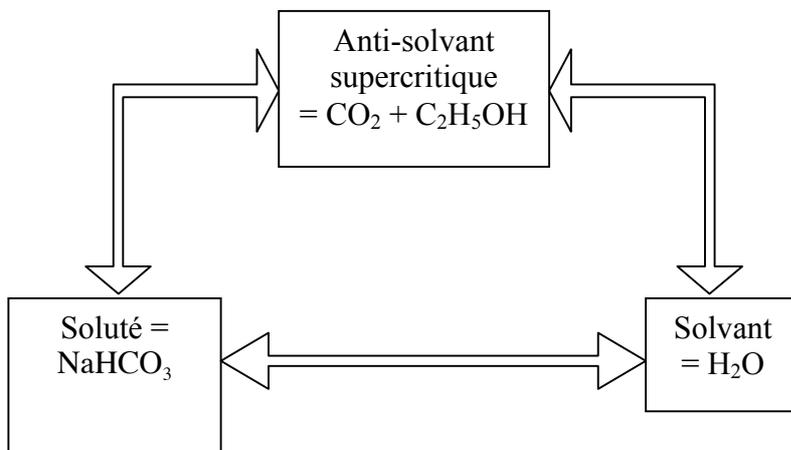


Figure 1. Choix du soluté, du solvant et du mélange anti-solvant

Les expériences ont été réalisées sur un appareil pilote Separex (Champigneulle, France) dont on trouvera un schéma de principe en figure 2.

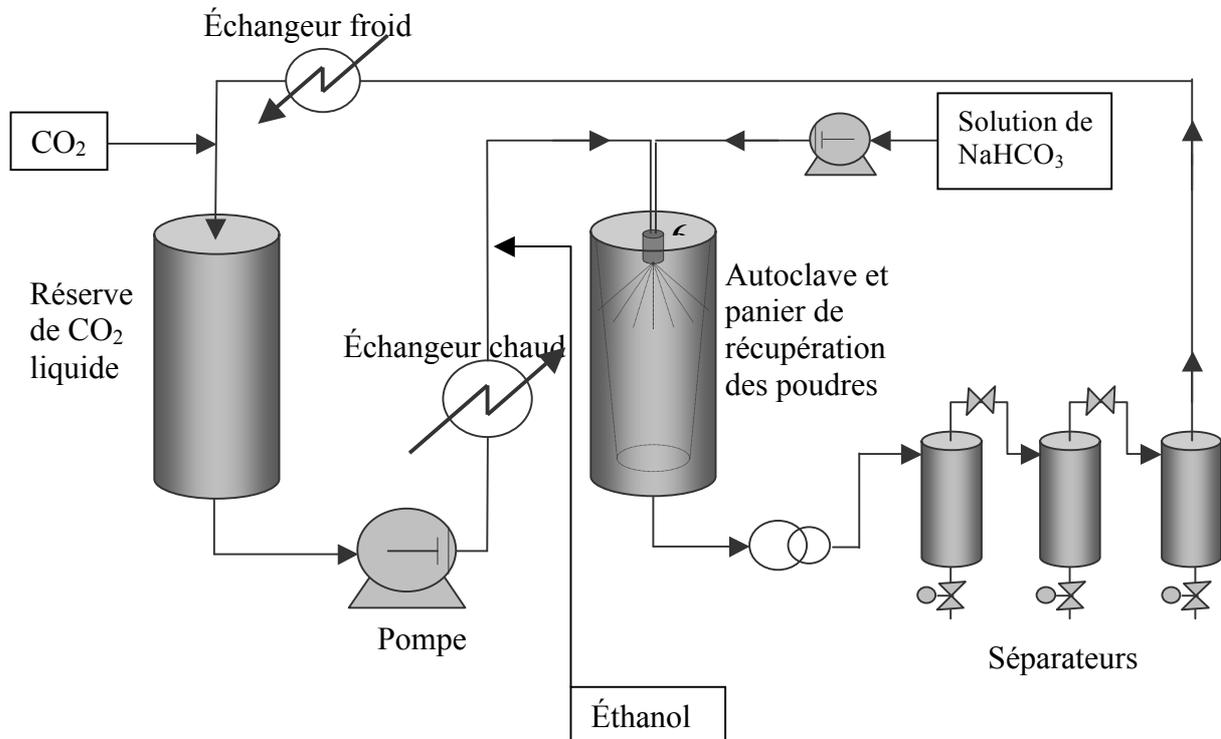


Figure 2. Schéma de principe de l'appareillage

Le dioxyde de carbone liquide est mis sous pression (20 MPa) à l'aide d'une pompe à membrane (LEWA), il est ensuite chauffé (313 K) dans un échangeur de chaleur, il se trouve alors dans l'état supercritique. En aval de l'échangeur, l'éthanol est injecté dans le circuit à l'aide d'une pompe seringue ISCO.

Le mélange CO₂-éthanol arrive à la buse de pulvérisation et se mélange alors avec la solution aqueuse de bicarbonate ($C_{\text{NaHCO}_3} = 125 \text{ g.l}^{-1}$) injectée au moyen d'une pompe à piston (Gilson 307, USA). Le mélange CO₂-éthanol joue alors le rôle d'antisolvant. Le bicarbonate cristallise et les particules formées sont récoltées dans un sac poreux en téflon. Le mélange supercritique est soutiré par le bas puis séparé par dépressurisations successives dans les séparateurs cycloniques : le mélange liquide eau-éthanol est recueilli dans un sac poreux en téflon. Le CO₂ gazeux est condensé, ce dernier est renvoyé dans la réserve de CO₂ liquide pour y être réutilisé.

Compte tenu de la faible miscibilité du CO₂ avec chacun des deux autres composés, même sous pression élevée [7], nous avons dû travailler avec des débits de CO₂ très importants par rapport à ceux d'éthanol d'une part et de la solution aqueuse de bicarbonate d'autre part :

- Débit de CO₂ = 20 kg.h⁻¹,
- Débit d'éthanol = 0,431 kg.h⁻¹.
- Débit de solution de NaHCO₃ = 0,084 kg.h⁻¹

3. Résultats et discussion

Les cristaux ont été récupérés à l'intérieur de l'autoclave sous forme d'une poudre humide ou dispersés dans une suspension colloïdale d'éthanol. En effet, il n'a pas été possible d'éliminer les résidus d'eau et d'éthanol éventuellement piégés par les particules néo-formées. La présence de cette phase liquide dans l'enceinte de précipitation explique sans doute le médiocre rendement de cristallisation observé.

Une bonne miscibilité eau - CO₂- Ethanol ne semble pas avoir été obtenue malgré le choix des conditions opératoires.

Les figures 3a et 3b, montrent très nettement que les cristaux obtenus à l'issue de ces expériences ont une forme allongée beaucoup plus régulière et une granulométrie beaucoup plus faible et resserrée que les cristaux de départ.

En effet, la distribution de leur taille est relativement homogène autour d'une taille moyenne estimée à 6-7 μm . Les cristaux se présentent tous sous forme allongée. Leur taille correspond à une réduction de l'ordre de 25 fois par rapport à la taille des particules initiales.

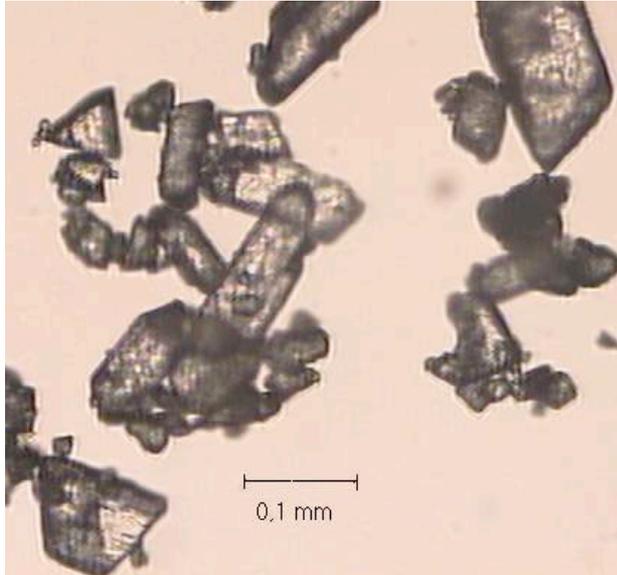


Figure 3a. Cristaux de NaHCO_3 avant traitement

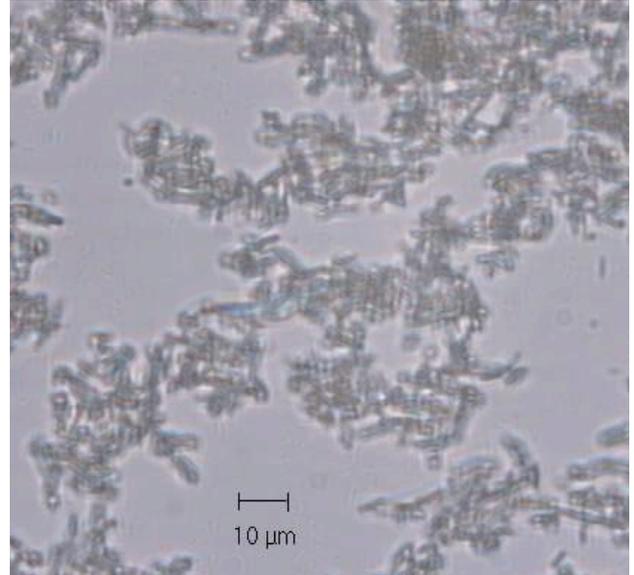


Figure 3b. Cristaux de NaHCO_3 après traitement

Ces premiers résultats préliminaires peuvent être considérés comme encourageants, dans la mesure où l'application visée (pâte dentifrice) demande pour les particules de bicarbonate de sodium une petite taille, une distribution resserrée et une forme la plus homogène possible.

Cependant, ces expériences restent à valider par une étude systématique des paramètres influents sur le résultat.

4. Références

- [1] J. B. Hannay, J. Hogarth, Proc. R. Soc. London 29, 324 (1879).
- [2] J. Fages, H. Lochard, E. Rodier, J.-J. Letourneau, M. Sauceau, Can. J. Chem. Eng., in press (2003)
- [3] D. Matson, J. Fulton, R. Petersen, R. Smith, Ind. Eng. Chem. Res. 26, 2298 (1987)
- [4] Y. P. Sun, R. Guduru, F. Lin, T. Whiteside, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 4663 (2000).
- [5] E. Reverchon, J. Supercrit. Fluids 15, 1 (1999).
- [6] S. Papet, A. Julbe, S. Sarrade et C. Guizard, in Proc. 7th meeting on Supercritical Fluids, Antibes, 2000, edited by M. Perrut & E. Reverchon, p.173.
- [7] Z.-Y. Zhang, J.-C. Yang, Y. G. Li., Fluid Phase Equilib., 169, 1, (2000).

5. Remerciements

Les auteurs remercient l'ensemble des personnes qui ont participé à ce travail, en particulier le groupe de 5 élèves de l'Ecole des Mines d'Albi qui a effectué son projet de 3^e année sur ce thème. Nous remercions également le maître d'œuvre de ce projet, M Bernard Freiss du groupe Pierre Fabre qui nous a autorisé à publier ces travaux.