



HAL
open science

Précipitation réactive en milieu CO₂ supercritique de microsphères nanostructurées de carbonate de calcium par procédé microfluidique

Pierre Legout, Guillaume Lefebvre, Marie Bonnin, Jean-Christophe Gimel, Lazhar Benyahia, Alain Gibaud, Samuel Marre, Carl Simonsson, Sébastien Wang, Olivier Colombani, et al.

► To cite this version:

Pierre Legout, Guillaume Lefebvre, Marie Bonnin, Jean-Christophe Gimel, Lazhar Benyahia, et al.. Précipitation réactive en milieu CO₂ supercritique de microsphères nanostructurées de carbonate de calcium par procédé microfluidique. 18ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, SFGP, Nov 2022, Toulouse, France. hal-04124139

HAL Id: hal-04124139

<https://hal.science/hal-04124139>

Submitted on 9 Jun 2023

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.

Précipitation réactive en milieu CO₂ supercritique de microsphères nanostructurées de carbonate de calcium par procédé microfluidique

Pierre LEGOUT^{1,2}, Guillaume LEFEBVRE¹, Marie BONNIN¹, Jean-Christophe GIMEL¹,
Lazhar BENYAHIA², Alain GIBAUD², Samuel MARRE³, Carl SIMONSSON¹, Sébastien WANG¹,
Olivier COLOMBANI², Brice CALVIGNAC¹

¹Univ Angers, Inserm, CNRS, MINT, SFR ICAT, F-49000 Angers, France

²Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), UMR 6283 CNRS, Le Mans Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

³CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR5026, 33600 Pessac, France

Introduction

Le carbonate de calcium (CaCO₃) est un matériau largement utilisé dans l'industrie comme adjuvant, agent de charge ou pigment, etc. Il existe deux technologies de production du carbonate de calcium, soit par broyage ou par précipitation. L'avantage de la forme précipitée telle que la vaterite, est que sa morphologie, porosité ou taille peuvent être contrôlées via des procédés de fabrication spécifiques en vue d'applications à haute valeur ajoutée comme l'encapsulation et le relargage de molécules d'intérêts. Aujourd'hui, ces procédés restent toutefois coûteux en raison des technologies utilisées, du nombre d'opérations unitaires plus élevé et de la gestion des déchets associés par rapport au simple procédé de broyage. Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié un procédé microfluidique de carbonatation en milieu CO₂ supercritique (CO₂sc) et conduisant à l'élaboration de microparticules nanostructurées de CaCO₃ aux caractéristiques contrôlées (polymorphisme, taille et structure). Ce procédé repose sur la dispersion en continu d'une phase aqueuse calcique (CaCl₂) et d'une phase CO₂sc, dont la stabilisation est assurée par l'utilisation de copolymères amphiphiles. Dans la littérature, différents copolymères ont été utilisés pour stabiliser des émulsions Eau-CO₂sc. Les tensioactifs fluorés sont très performants par leur CO₂-philie élevée, mais sont toxiques. Des copolymères à blocs de type PDMS₁₄-b-POEGMA_x peuvent présenter un intérêt de substitution par le fort caractère CO₂-phile du bloc PDMS. Dans ce travail, nous nous sommes ainsi focalisés sur (*i*) la synthèse à façon des copolymères à blocs à base de PDMS, (*ii*) la caractérisation de leur activité interfaciale eau-CO₂sc en vue de leur utilisation pour le contrôle de la dispersion et de la stabilisation des gouttelettes aqueuses constituant le siège de la carbonatation et (*iii*) l'étude paramétrique du procédé microfluidique de carbonatation en milieu CO₂sc impliquant l'utilisation de ces copolymères tensioactifs PDMS₁₄-b-POEGMA_x.

Synthèse, caractérisation physico-chimique et mise en œuvre de copolymères amphiphiles PDMS₁₄-b-POEGMA_x pour la dispersion des phases aqueuse et CO₂sc

Les copolymères de type PDMS₁₄-b-POEGMA_x (Fig.1a) ont été synthétisés par polymérisation radicalaire par désactivation réversible de centres actifs de type RAFT. La caractérisation de leur comportement tensioactif a été réalisée entre 100 et 250 bar et de 40 à 80°C, et corrélée à l'effet de leur structure moléculaire, en étudiant l'interface eau-CO₂sc¹ au moyen d'un tensiomètre à goutte pendante sous pression développé au laboratoire. Il a pu être mis en évidence la capacité de ces copolymères à abaisser fortement la tension interfaciale, à disperser et émulsionner efficacement de façon stable les phases en présence.

Précipitation réactive en continu de particules de vaterite en milieu CO₂sc

Dans ce travail, une voie originale de carbonatation supercritique en continu a été étudiée et a conduit à la précipitation de microsphères poreuses de vaterite pure, constituées de nanocristallites de 40 nm (Fig.1b). Le procédé réside en la dispersion via un micromélangeur, d'une phase aqueuse calcique et d'une phase CO₂sc

pure, puis en la précipitation de microparticules de CaCO_3 lors de la dépressurisation à l'aide d'un régulateur de pression automatisé. Un pilote a été spécifiquement conçu et instrumenté avec un microscope optique couplé à une caméra rapide, permettant la visualisation des écoulements au sein du canal microfluidique en saphir. Différents paramètres tels que la pression et la vitesse de dépressurisation, l'hydrodynamique, le type de micromélangeur, l'ajout et le type de polymère, ont été étudiés afin de déterminer leurs impacts sur l'état de dispersion des phases et les caractéristiques finales des particules de CaCO_3 . Parmi les résultats majeurs de ce travail, nous avons pu constater, qu'en l'absence de polymère, l'augmentation du débit total des phases (jusqu'à 12 mL/min) permet de réduire et mieux contrôler de polydispersité en taille des microsphères. Dans ces mêmes conditions et en présence de polymères (Fig.1c-h), nous avons pu montrer que les polymères amphiphiles, tel que le PDMS_{14} -b- POEGMA_{46} synthétisé, permettent de diminuer significativement et de mieux contrôler la taille moyenne ($1.21 \pm 0.03 \mu\text{m}$) et la largeur de la distribution par rapport à des polymères hydrophiles ou en l'absence de polymère ($2.45 \pm 0.07 \mu\text{m}$). Cependant, malgré l'amélioration de l'état de dispersion des phases par l'utilisation de polymères, aucune corrélation précise avec la taille finale des particules n'a pu être établie.

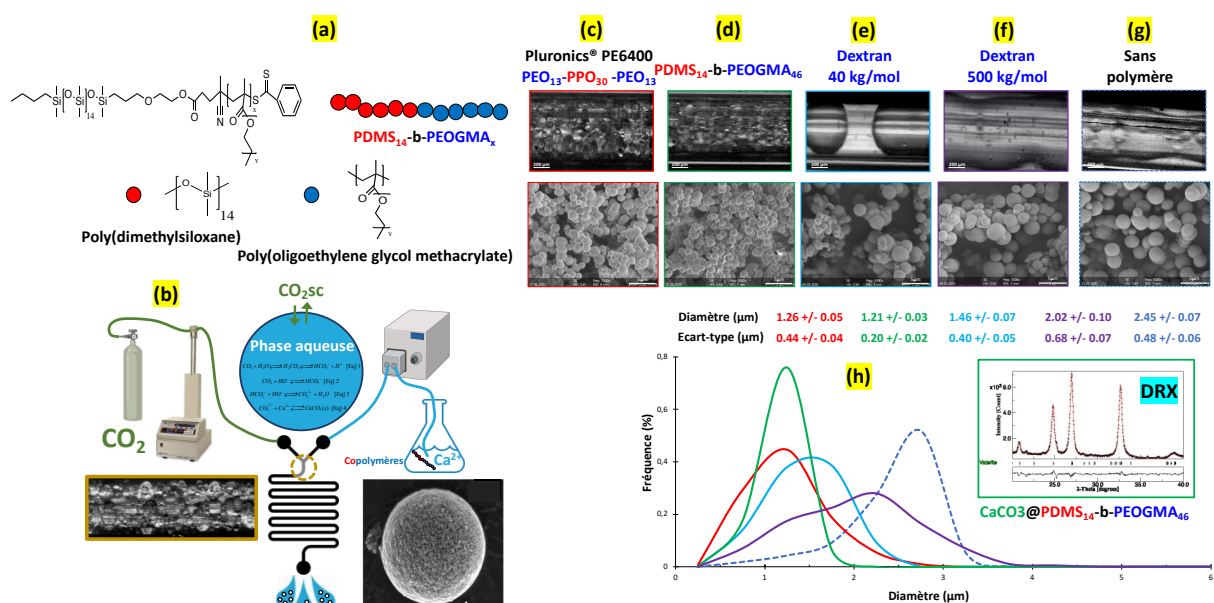


Figure 1 : Structure chimique des copolymères PDMS_{14} -b- POEGMA_x synthétisés (a) ; Clichés MEB d'une microsphère nanostructurée de vaterite (b); Clichés microscopiques de la dispersion des phases aqueuse et CO_2sc , et des particules obtenues avec des polymères amphiphiles (c,d), hydrophiles (e,f) et sans polymère (g) et les courbes granulométriques et DRX associées (h) de ces particules obtenues à 250 bar et 40°C, à 4 mL.min⁻¹ CO_2sc / 8 mL.min⁻¹ d'une solution chlorure de calcium à 1% m/v de polymère et sans polymère

Conclusion

Ce travail collaboratif et pluridisciplinaire a permis de développer et mettre en évidence l'intérêt d'utiliser des copolymères amphiphiles de type PDMS_{14} -b- POEGMA_x pour la dispersion et l'émulsification stabilisée d'une phase aqueuse en milieu CO_2sc . En outre, leur utilisation est efficace et prometteuse pour la précipitation réactive et contrôlée du CaCO_3 sous forme de microsphères poreuses et nanostructurées de vaterite. De plus, la thermosensibilité du bloc POEGMA ($\text{LCST} \approx 56^\circ\text{C}$) permettra de les précipiter en solution, après l'étape de carbonatation, à une température comprise entre 55 et 60°C à pression ambiante, et d'envisager ainsi leur recyclage.

Références bibliographiques

1) Legout P., Colombani O., Lefebvre G., Bonnin M., Gimel J.C., Benyahia L., Saulnier P., Calvignac B., Synthesis of PDMS-b-POEGMA Diblock Copolymers and Their Application for the Thermoresponsive Stabilization of Water-Supercritical Carbon Dioxide Emulsions, *Langmuir*, **2020**, 36(43), 12922–12932