

# Les fluides supercritiques à votre service

L'intérêt croissant porté ces dernières années aux questions environnementales a permis l'émergence de solutions innovantes s'engageant dans un développement durable. Ainsi les technologies respectant les douze principes fondateurs de la chimie « verte » ont connu un remarquable essor ces vingt dernières années. Les fluides supercritiques en sont l'exemple idéal, illustré par de nombreux apports dans notre vie quotidienne.

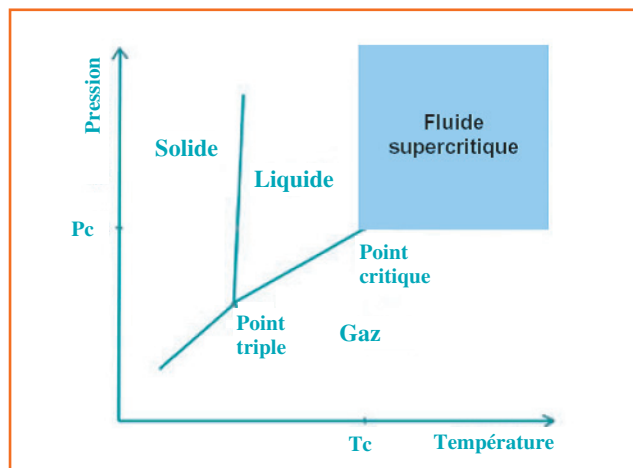


Figure 1 - Diagramme de phases d'un corps pur.

## Mais d'abord, qu'est-ce qu'un fluide supercritique ?

Au-delà d'une pression et d'une température dites critiques, un fluide se trouve dans l'état « supercritique » (figure 1). Il présente alors un comportement intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux, ce qui lui confère des propriétés particulières : une masse volumique élevée comparable à celle des liquides, un coefficient de diffusivité intermédiaire à celui des liquides et des gaz, et une faible viscosité proche de celle des gaz. Le dioxyde de carbone est le fluide supercritique le plus utilisé ( $\text{CO}_2$  sc) car il présente des avantages notables : non toxique, non polluant, non inflammable, largement disponible à haute pureté et à des coûts modérés. De plus, ses coordonnées critiques sont modérées ( $T_c = 31^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 73,8$  bars), ce qui en fait un solvant « vert » ayant des applications industrielles tout à fait innovantes.

Les premiers développements industriels utilisant des fluides supercritiques apparaissent au début des années 1970. Le principe de l'extraction de solides utilisant le  $\text{CO}_2$  sc repose sur la forte variation du pouvoir solvant du  $\text{CO}_2$  en fonction des conditions opératoires (température et pression), ce qui permet d'extraire sélectivement les molécules selon leur nature chimique. Très faiblement polaire, le  $\text{CO}_2$  se révèle être un excellent solvant des molécules apolaires ou peu polaires dans les conditions supercritiques. Partant de ce principe, une fois le composé désiré dissous dans le milieu  $\text{CO}_2$  sc, il sera aisé d'obtenir l'extrait pur par une simple dépressurisation qui entraîne alors la séparation du  $\text{CO}_2$ , redevenu gazeux, et de l'extrait, récupéré sous forme liquide ou solide. Les procédés supercritiques s'acquittent des opérations d'élimination des résidus de solvant (extraction, imprégnation, formulation), opérations indispensables lorsque ce solvant est un composé organique. D'autre part, les faibles températures utilisées (en général  $40$  à  $60^\circ\text{C}$ ) permettent de conserver l'intégrité chimique

des molécules thermolabiles. Enfin, la faible viscosité du  $\text{CO}_2$  sc lui permet de diffuser au cœur des matrices solides et d'extraire ces solides à cœur.

## Dans l'agroalimentaire

L'utilisation de  $\text{CO}_2$  sc comme solvant d'extraction de produits naturels est le procédé le plus ancien et le plus développé à l'échelle industrielle, notamment dans le secteur agroalimentaire (figure 2).



Figure 2 - Pilote d'extraction par  $\text{CO}_2$  sc de substances naturelles à l'IFS (photo Chapuis, DR).

Pour la décaféination du café, du  $\text{CO}_2$  sc est introduit dans l'extracteur contenant les grains de café. La caféine, soluble dans le  $\text{CO}_2$  sc, est alors extraite et récupérée « pure » en sortie de l'extracteur suite à l'évaporation du  $\text{CO}_2$  à température ambiante. Le café décaféiné obtenu préserve tous ses arômes (du fait des faibles températures mises en œuvre et de l'absence de solvant organique). La caféine extraite est revendue aux industries pharmaceutiques. Il n'y a donc aucun déchet formé à l'issue de ce procédé, le rendant économiquement et écologiquement viable. Actuellement, le retour à une demande des consommateurs de produits naturels en lieu et place des additifs de synthèse offre de nouvelles possibilités. Ainsi, l'extraction d'arômes à partir de produits naturels (vanille, thym, épices) s'avère particulièrement intéressante. En effet, l'arôme obtenu par extraction au  $\text{CO}_2$  sc peut être qualifié de « pur » dans la mesure où il est dépourvu de solvant organique et où les conditions d'extraction permettent de maîtriser sa composition.

De la même façon, l'extraction par fluides supercritiques permet d'éliminer de façon sélective des produits nocifs comme les pesticides organophosphorés ou organochlorés dans les produits agricoles contaminés. Le ginseng est notamment traité à l'échelle industrielle afin de ramener sa teneur en pesticides organophosphorés à des valeurs admises par les pharmacopées.

Sur le même principe d'élimination des composés indésirables, le  $\text{CO}_2$  sc s'avère un allié de la diététique, par exemple lorsqu'il s'agit de retirer les lipides des jaunes d'œufs ou pour obtenir des fractions de matière grasse du lait sans cholestérol.

En marge de ce domaine, n'oublions pas de citer la trichloroisole, largement détestée des amateurs de vin. En effet, cette molécule contenue dans le liège constituant le bouchon des bouteilles contamine le vin et détruit ses propriétés organoleptiques dès lors que  $5\text{ ng/g}$  y sont présents, menant inévitablement à ce que l'on appelle « le goût de bouchon ». La



Figure 3 - Unités d'extraction par CO<sub>2</sub> sc d'Oneo Bouchage.

société française Oneo Bouchage, qui extrait cette molécule du liège grâce à l'utilisation du CO<sub>2</sub> sc, produit déjà un milliard de bouchons par an (figure 3).

## Médicaments et cosmétiques

Les applications en cosmétique peuvent être nombreuses si l'on suit le désir du consommateur de produits labellisés « bio ». Ce point est fondamental car la certification bio des produits, admise lorsque les ingrédients sont extraits par CO<sub>2</sub> sc, représente un atout du procédé. Ainsi les molécules antioxydantes telles que les polyphénols (notamment présents dans les extraits de romarin) ou encore les caroténoïdes (bêta-carotène dans la carotte, lycopène dans la tomate...)

peuvent être extraites par CO<sub>2</sub> sc. Par ailleurs, les textures mêmes des extraits obtenus, comme cela a été démontré sur des extraits de thym, de romarin ou encore de camomille, correspondent mieux aux exigences des formulations cosmétiques que les procédés dits « conventionnels ».

Dans le domaine pharmaceutique, le CO<sub>2</sub> sc peut également intervenir, comme solvant ou anti-solvant, pour l'élaboration de poudres, en particulier pour la formulation de principes actifs. Le recours aux procédés supercritiques permet en particulier de contourner les problèmes liés à l'utilisation de solvants, de limiter les effets secondaires, mais également de limiter les rejets en milieu naturel de molécules actives qui entraînent aujourd'hui les problèmes de micropolluants dans les milieux naturels. Ainsi, le groupe Pierre Fabre, qui développe l'élaboration de poudres par CO<sub>2</sub> sc, a reçu le prix Pierre Potier 2009 de « L'innovation en chimie en faveur du développement durable » pour son procédé Formulplex®, qui utilise entre autres du CO<sub>2</sub> sc pour augmenter la biodisponibilité des principes actifs.

## Techniques d'imprégnation

Le principe consiste en un balayage d'un matériau solide poreux (polymères, bois...) par du CO<sub>2</sub> sc dans lequel la substance à imprégner est dissoute. Cette étape est suivie d'une détente qui provoque le passage du CO<sub>2</sub> à l'état gazeux, laissant le matériau « cible » imprégné de la substance active. Ainsi, imprégner une matrice solide avec un composé actif est aisé en utilisant une technologie basée sur des fluides supercritiques. La société danoise Superwood traite du bois de manière industrielle afin de l'imprégner à l'aide de fongicides dissous dans le CO<sub>2</sub> sc. L'utilisation du fluide supercritique comme vecteur d'imprégnation permet ici d'imprégner le bois à cœur, garantissant ainsi une absence de moisissure et évitant les longs bains ou badigeonnages, économisant aussi des quantités non négligeables de fongicides de par la capacité du CO<sub>2</sub> sc à rendre sa répartition homogène.

Dans le même ordre d'idées, notons le tannage des peaux par CO<sub>2</sub> sc qui permet d'éviter l'utilisation de grandes quantités

de solutions aqueuses souvent difficiles à traiter. Les sels de chrome, voire des tanins naturels, peuvent imprégner une peau à cœur lors de l'étape qui la transformera en cuir.

Dans l'industrie du textile, l'opération de teinture donne lieu à de grandes quantités d'effluents aqueux. Ce problème écologique et économique est contourné lorsque le CO<sub>2</sub> sc est utilisé comme solvant de teinture. En effet, la possibilité de recycler la teinture par séparation aisée avec le CO<sub>2</sub> et l'absence d'opération de séchage (très énergivore lorsqu'on utilise un solvant aqueux) sont autant de caractéristiques favorables. D'autre part, la faible viscosité et la grande diffusivité du CO<sub>2</sub> sc permettent une diffusion rapide et à cœur de la teinture, avec un gain de productivité, tout en utilisant des quantités plus faibles de teintures. La société hollandaise FeyeCon est une industrie dont le succès dans le domaine de la teinture par CO<sub>2</sub> sc (DyeCoo) n'a cessé de croître depuis sa création il y a déjà vingt ans.

## Des polymères résistants aux polymères biodégradables et biocompatibles

Dans le domaine des plastiques, la diffusion du CO<sub>2</sub> sc dans les matériaux polymères permet d'entraîner un gonflement de ces matériaux ainsi qu'une modification de leurs propriétés physico-chimiques ; c'est en particulier un bon agent plastifiant car il diminue la température de transition vitreuse. Les fluides supercritiques sont également efficacement adaptés à l'imprégnation de prothèses de hanche ou de genou, qui les rend plus résistantes. De plus, les fluides supercritiques, et en particulier le CO<sub>2</sub> sc, sont étudiés depuis de nombreuses années pour permettre la polymérisation à partir de monomères solubles dans le CO<sub>2</sub> sc. Ainsi, il peut être cité à titre d'exemple la capacité des fluides supercritiques à moduler la taille des chaînes carbonées (le polymère précipitant lorsqu'il atteint une certaine taille) et la composition finale de certains copolymères (éthylène/acétate de vinyle), améliorant ainsi les propriétés (résistance, stabilité thermique, pureté) de ces matériaux. Critical Pharmaceuticals (Royaume-Uni) propose depuis peu des matériaux polymères biocompatibles et biodégradables synthétisés en milieu CO<sub>2</sub> sc pour des applications médicales et pharmaceutiques.

## Conclusions

Les technologies faisant intervenir le CO<sub>2</sub> sc présentent des applications très variées et en plein développement dans de nombreuses filières industrielles telles que la cosmétique, la pharmacie, les matériaux, la chimie ou l'énergie. D'autres domaines se développent : l'obtention de biofuels à partir de micro-algues, le nettoyage de pièces mécaniques ou la préparation des surfaces en micro-électronique, le nettoyage à sec de textiles... D'autre part, l'eau, qui présente des coordonnées critiques plus élevées (T<sub>c</sub> = 374 °C, P<sub>c</sub> = 221 bars), est néanmoins beaucoup étudiée comme milieu réactionnel, trouvant des applications en développement durable, principalement pour la valorisation et le traitement des déchets.

### Pour en savoir plus

- Anastas P.T., Warner J., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**.
- Sarade S., *La chimie d'une planète durable*, Éditions Le Pommier, **2011**.
- IFS (Innovation Fluides Supercritiques) : [www.supercriticalfluid.org](http://www.supercriticalfluid.org)

Cette fiche a été préparée par **Karima Benaïssi**, responsable technique de l'IFS (Innovation Fluides Supercritiques), 1 rue Marc Seguin, F-26958 Valence Cedex (contact@supercriticalfluid.org).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Quarton (contact : [bleneau@actualitechimique.org](mailto:bleneau@actualitechimique.org)).