

Le CO₂ supercritique pour la régénération des masques FFP2

L'épidémie de Covid-19 (maladie à coronavirus), déclarée pandémie en mars 2020 par l'OMS, a mis en exergue la problématique mondiale de pénurie de protections faciales filtrantes, et tout particulièrement la disponibilité des masques respiratoires chirurgicaux et FFP2. Afin de faire face à la pénurie de masques et limiter la pollution liée à l'amoncellement de ces déchets usagés, plusieurs équipes de recherche, à l'échelle nationale, se sont organisées pour trouver des solutions pérennes afin de décontaminer les protections faciales en vue de les réutiliser. Cette question se pose notamment pour la décontamination des FFP2 au service des soignants, les plus exposés au risque de contamination.

Différents procédés ont été mis en œuvre et ont montré leur efficacité en termes de décontamination (autoclavage, oxyde d'éthylène, irradiation, etc.). Cependant, la condition *sine qua non* pour qu'un masque FFP2 soit efficace en tant que protection faciale est qu'il ait des capacités de filtration minimales de 94 % des particules, selon la norme EN149 [1]. Les différents procédés jusqu'ici utilisés pour stériliser les masques requièrent des degrés d'hygrométrie contrôlés et des températures élevées (121 °C pour l'autoclave), entraînant une perte de capacité de filtration et donc de réutilisation des masques FFP2. En effet, les fibres constituant ces masques sont dotées de charges électriques positives et négatives (elles sont placées dans un champ électrique lors de leur fabrication) permettant de retenir une partie des particules traversant le filtre, tout en laissant passer l'air. Un masque FFP2 retient la poussière et les corps étrangers de la même manière que le faisaient les vieux écrans cathodiques chargés en électricité statique. Des températures élevées ainsi qu'un fort taux d'humidité perturbent ces propriétés électrostatiques et altèrent la structure des masques. Afin d'avoir un procédé efficace pour décontaminer, préserver les performances de filtration des FFP2, mais aussi maintenir la structure intacte de la protection faciale (élastiques et pince-nez), des conditions de traitement particulières sont nécessaires, notamment une faible température (< 90 °C) et un faible taux d'humidité. C'est dans ce contexte qu'un traitement basé sur la technologie CO₂ supercritique (CO₂ sc) a été considéré pour apporter une solution à la problématique de régénération des masques.

Un solvant aux propriétés ajustables : le CO₂ supercritique

Un fluide supercritique est, pour le chimiste, un solvant qui est utilisé dans des conditions particulières de température et de pression, à savoir au-delà de la température critique (T_c) et de la pression critique (p_c) du fluide considéré. Ainsi tout solvant peut être utilisé dans des conditions supercritiques : l'eau ($p_c = 221$ bar ; $T_c = 374$ °C), l'éthanol ($p_c = 62,7$ bar ; $T_c = 241$ °C), l'ammoniac ($p_c = 113,3$ bar ; $T_c = 132$ °C), le dioxyde de carbone ($p_c = 73,8$ bar ; $T_c = 31$ °C, etc. [2]). La figure 1 représente une projection du diagramme (p, V, T) du dioxyde de carbone dans l'espace (p, T). Ce diagramme permet de visualiser les états solide, liquide et gaz, mais également le domaine supercritique.

Il est possible de faire évoluer les propriétés thermophysiques du CO₂ des propriétés du CO₂ liquide à celles du CO₂ gaz par de simples variations de la pression et de la température ; le CO₂ sc est par conséquent un solvant à géométrie variable (flèche rouge sur la figure 1). En fonction de la pression et de la température, il est possible de travailler avec un solvant avec une densité proche de celle d'un liquide, une viscosité proche de celle d'un gaz ainsi qu'une tension de surface quasi nulle, propriétés requises pour répondre aux objectifs ci-dessus pour la régénération des masques FFP2.

Le CO₂ supercritique est principalement utilisé aujourd'hui dans le domaine de l'extraction, celle de la caféine du café étant la plus connue [3]. Il est également utilisé dans des procédés de purification, comme par exemple l'élimination d'impuretés de matrices polymères,

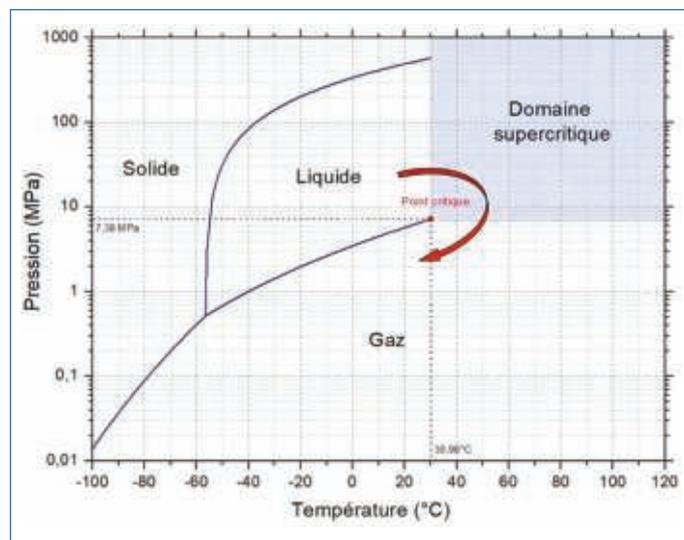


Figure 1 - Diagramme de phase du CO₂.

ou encore des procédés de fractionnement. Considéré comme un solvant pour un développement durable, le CO₂ sc permet de mettre en œuvre des réactions chimiques comme des réactions d'hydrogénation ou de polymérisation. Une voie de développement de la technologie CO₂ supercritique se situe dans le domaine du recyclage [4] et de la régénération des matériaux (objet de cet article).

Le procédé de régénération des masques FFP2

Dans un premier temps, un (ou plusieurs) masque(s) FFP2 est (sont) déposé(s) à l'intérieur de l'autoclave (volume de 300 mL à l'échelle du laboratoire) avec une quantité très faible de cosolvant (500 µL d'une solution à 50:50 en volume d'éthanol absolu et d'eau oxygénée). Le préchauffeur et l'autoclave sont chauffés respectivement à 80 et 70 °C (figure 2). Une fois ces températures atteintes, l'autoclave est pressurisé à 75 bar avec du CO₂ à l'aide d'une pompe haute pression. Le temps de traitement des masques, nettoyage et stérilisation, est d'une heure. À l'issue du traitement, le CO₂ est évacué de l'autoclave par une dépressurisation rapide (70 bar/min) à une température supérieure à la température critique pour éviter de traverser la courbe d'équilibre liquide-vapeur. Ce chemin de dépressurisation permet d'éviter l'apparition de forces capillaires et ainsi l'endommagement de la structure fibreuse. Dans les procédés à l'échelle industrielle, le CO₂ est généralement recyclé. À l'ouverture de l'autoclave, des masques FFP2 secs, non contaminés et propres sont récupérés.

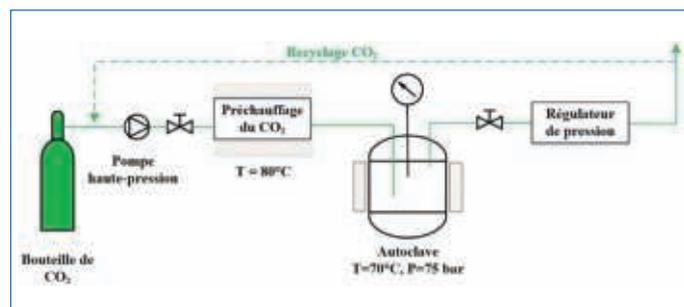


Figure 2 - Schéma du procédé de régénération des masques FFP2 basé sur la technologie CO₂ supercritique, développé à l'ICMCB.

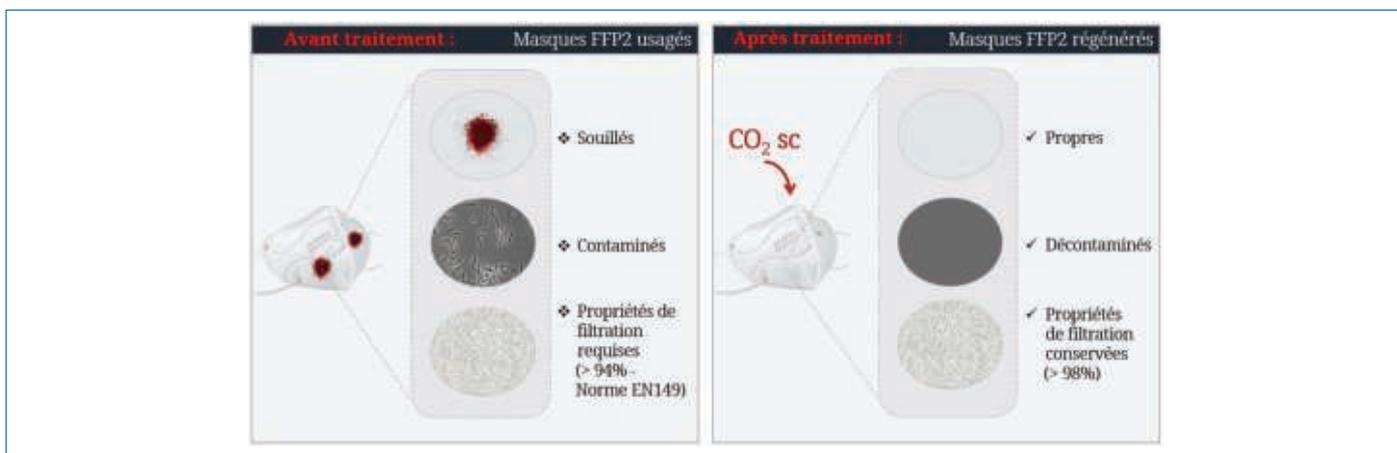


Figure 3 - Régénération 3 en 1 des masques FFP2 grâce au procédé basé sur la technologie CO₂ supercritique.

Propriétés des masques régénérés

Le procédé développé à l'ICMCB, basé sur l'utilisation de la technologie CO₂ supercritique, a permis de développer un traitement efficace pour régénérer des masques FFP2 [5-6]. Différentes phases ont été évaluées en laboratoire afin de valider l'efficacité du traitement (figure 3). Trois aspects ont été ainsi investigués. Premièrement, il s'agissait de voir si le procédé permettait de nettoyer le masque. En effet, la présence de souillures sur le masque peut favoriser la résistance des agents biologiques, même après un cycle de décontamination. Pour cela, un dépôt de salissures issu d'une solution à base d'érythrocytes de mouton et de sérum albumine bovine (SAB) a permis de mimer une souillure excessive (i.e. situation extrême de salissure). Deuxièmement, il fallait s'assurer que le procédé permettait la décontamination des masques. Pour vérifier cet aspect, l'étude a utilisé un indicateur biologique très résistant aux traitements extrêmes, des spores de *Geobacillus stearothermophilus*; ceci dans le but de s'assurer que le traitement avait un effet biocide face aux agents biologiques les plus réfractaires aux traitements de décontamination. Le dernier point consistait à mesurer les performances filtrantes des masques FFP2 après le traitement au CO₂ sc. La capacité de filtration reposait sur la norme EN149 [1] qui requiert une filtration effective de petits aérosols > 94 % pour les masques FFP2 (aérosols de NaCl, Ø 0,5 µm).

À l'issue du traitement, les masques initialement souillés et contaminés sont propres, décontaminés et ont conservé les performances en filtration requises (figure 3, à droite). En effet, concernant la propreté, le nettoyage est visuellement efficace avec la totalité des traces de sang et plus de 90 % des traces protéiques éliminées. La décontamination des masques après un traitement au CO₂ supercritique est performante, selon la norme AFNOR, avec une stérilisation évaluée par une réduction drastique de la population de spores déposés (6,0-log). Enfin, ce traitement permet de préserver les propriétés filtrantes des masques FFP2 (> 98 %), et ce même après deux cycles de traitement.

En conclusion, ce traitement en une seule étape (3 en 1) permet de combiner à la fois le nettoyage, la stérilisation et la conservation des performances de filtration des masques FFP2.

Perspectives de développement de la technologie

Créée en 2019, la société IDELAM, qui développe des procédés innovants de recyclage et de traitement des déchets complexes,

propose des outils performants et adaptés aux besoins de recyclage ou de traitement des déchets pour les industriels.

Dans ce contexte, IDELAM, en partenariat avec l'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB), développe et exploite une technologie (brevetée à l'international) de délamination des déchets complexes au CO₂ supercritique. Actuellement hébergée au sein même du laboratoire ICMCB, cette situation favorise un renforcement des liens publics/privés entre IDELAM et l'ICMCB. C'est ainsi que le projet de développement du procédé de décontamination/recyclage des EPI (équipements de protection individuels) médicaux a vu le jour, en partenariat avec Aquitaine Science Transfert (AST). Ce projet a pour but de traiter au CO₂ supercritique des EPI usagés (dont les masques FFP2) sans les détériorer, afin de les rendre réutilisables et/ou recyclables.

IDELAM, l'ICMCB et AST vont donc collaborer, au cours de l'année à venir, sur le changement progressif d'échelle du procédé (multiplication par 100 du volume traité), sur l'étude de la faisabilité industrielle, et sur le développement de partenariats avec des acteurs du domaine médical et du traitement des déchets pour initier la mise en place d'une filière de réutilisation et/ou recyclage des EPI médicaux. Ces travaux sont initiés sur la base d'une première évaluation des coûts de traitement qui montre la faisabilité économique du procédé. Cette évaluation sera consolidée par les travaux en cours. En parallèle, l'équipe travaille avec des médecins pour avancer sur la mise en place de la réutilisation des masques régénérés.

[1] European Committee for Standardization, EN 149:2001+A1:2009, Respiratory protective devices - Filtering half masks to protect against particles - Requirements, testing, marking, 2001.

[2] C. Aymonier, G. Philippot, A. Erriguible, S. Marre, Playing with solvents in supercritical conditions and the associated technologies for advanced materials by design, *J. Supercrit. Fluids*, 2018, 134, p. 184-196.

[3] M. Perrut, Applications industrielles des fluides supercritiques et équipements de mise en œuvre, *Techniques de l'ingénieur*, Réf. J4950 v1, 2010.

[4] C. Aymonier, G. Philippot, A. Erriguible, S. Marre, Material processing and recycling with near- and supercritical CO₂-based solvents, In *Supercritical and Other High-pressure Solvent Systems For Extraction, Reaction and Material Processing*, A.J. Hunt, T.M. Attard (eds), RSC, 2018, p. 304.

[5] A. Cario, G. Aubert, J.P. Alcaraz, J.P. Borra, N. Jidenko, M. Barrault, C. Aymonier, Supercritical carbon dioxide-based cleaning and sterilization treatments for the reuse of filtering facepiece respirators FFP2 in the context of Covid-19 pandemic, *J. Supercrit. Fluids*, 2022, 180, 105428.

[6] C. Aymonier, A. Cario, G. Aubert, Nettoyage masque CO₂ supercritique, WO2022/018059A1.

Cette fiche a été préparée par **Cyril AYMONIER**^{*1}, directeur de recherche CNRS, directeur de l'ICMB, **Anais CARIO**¹, chargée de recherche CNRS, **Guillaume AUBERT**¹, ingénieur d'études CNRS, et **Thomas VOISIN**², chargé de projet R&D.

¹Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, Pessac ; ²IDELAM, Pessac.

* cyril.aymonier@icmcb.cnrs.fr

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jp foulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.