

Approche documentaire

Les fluides supercritiques

Travail à réaliser

1. Compléter le document 2, en indiquant dans quel état physique se trouve le CO_2 dans chaque zone, numérotée de 1 à 4. Comment nomme-t-on les points b et c ? Quelles sont leurs particularités ?
2. Proposer des conditions expérimentales d'utilisation du dioxyde de carbone pour réaliser une extraction efficace du naphthalène. Positionner ces conditions sur le document 2.
3. L'application la plus importante aujourd'hui du CO_2 supercritique est l'extraction de la caféine du café. Expliquer en quoi consiste cette technique. Symboliser les constituants physico-chimiques qui interviennent, ainsi que les diverses transformations physiques et chimiques, ainsi que les diverses transformations physiques ou chimiques qu'ils subissent. Quels sont les critères de la chimie verte, énoncés dans le document 6, qui sont satisfaits par cette technique ?
4. Choisir deux autres applications des fluides supercritiques citées dans les documents, l'une avec CO_2 , l'autre l'eau et donner brièvement leur problématique.

Documents

Document 1 : Les « fluides supercritiques » : innovation et développement durable

Dossier réalisé en collaboration avec l'association Innovation Fluides Supercritiques (IFS)

Les procédés mettant en œuvre les « fluides supercritiques » consistent à utiliser certains composés (principalement le CO_2 ou l'eau) à l'état supercritique, état dans lequel ces composés présentent des propriétés particulières de solvant qui permettent de développer des procédés innovants respectueux de l'environnement. L'utilisation du CO_2 supercritique comme solvant d'extraction ou de fractionnement fut d'abord développée en Allemagne dans les années 70 dans l'industrie alimentaire (décaféination du café et du thé, extraction des résines du houblon). Depuis lors, environ 200 installations industrielles ont été construites en Europe, en Asie et aux États-Unis pour des applications dans l'agro-alimentaire (café, thé, arômes, colorants, produits diététiques), la pharmacie et la nutraceutique (principes actifs à partir de plantes, lipides spéciaux, élimination de pesticides et de composés indésirables, etc.), et à la cosmétique (parfums, actifs dermo-cosmétiques, désodorisation de produits naturels).

Actuellement, les fluides supercritiques (CO_2 et eau) sont largement étudiés en vue d'élaborer des **matériaux innovants** :

- fabrication de poudres par micronisation ou synthèse hydrothermale : formulation pharmaceutique,
- céramiques et réfractaires, nanomatériaux divers,
- élaboration de biomatériaux : prothèses et substituts osseux, purification et décontamination,
- fabrication de matériaux poreux organiques et inorganiques : aérogels, mousses,
- fractionnement de polymères spéciaux et de composites,
- nettoyage et traitement de surface de pièces mécaniques et électroniques.

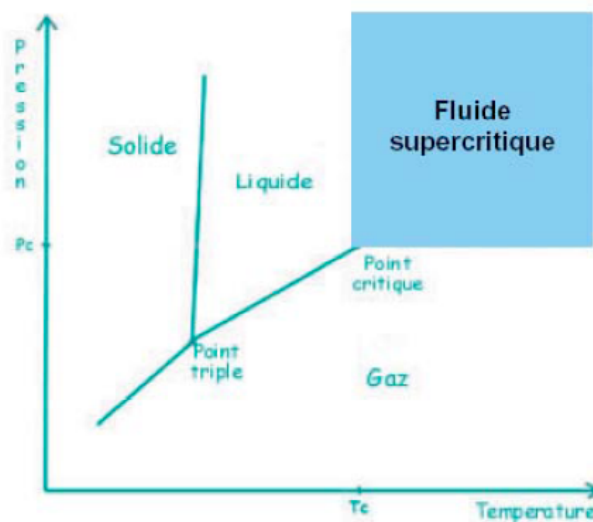
Enfin, l'eau supercritique est un bon milieu de traitement et valorisation des déchets organiques.

Après un bref rappel des propriétés des fluides supercritiques et du principe de fonctionnement des procédés, nous présentons plus en détail quelques applications relatives aux matériaux tels que le nettoyage, le traitement de surface et la mise en forme de polymères, la destruction de déchets industriels...

Qu'est-ce qu'un fluide supercritique ?

Tout corps pur possède un point critique, déterminé par une pression et une température dites critiques, au-delà duquel le composé est dans l'état « supercritique ». Il présente alors un comportement intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux, avec des propriétés particulières : une masse volumique élevée comme celle des liquides, un fort coefficient de diffusivité intermédiaire entre celui des liquides et des gaz, et une faible viscosité comme celle des gaz.

Le dioxyde de carbone (CO_2) est le fluide supercritique le plus utilisé : il présente l'avantage d'être un solvant « vert », non toxique, non polluant, non inflammable ; de plus, il est largement disponible à haute pureté et à bas prix. L'eau qui présente des coordonnées critiques très élevées est néanmoins beaucoup étudiée pour des applications particulières (milieu de réactions hydrothermales et d'oxydation).



Fluide	Température critique (°C)	Pression critique (bar)
Dioxyde de carbone (CO_2)	31,1	73,8
Eau (H_2O)	374	220
R134a ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$)	101	101,6
Ethane (C_2H_6)	32,2	48,8
Propane (C_3H_8)	96,6	42,5
Ethylène (C_2H_4)	9,5	50,76
Propylène (C_3H_6)	91	46,1

Température et pression critiques de quelques fluides

Les propriétés du CO_2 supercritique

La plupart des procédés mettant en œuvre un fluide supercritique repose sur la variation importante de son pouvoir solvant en fonction de la température et/ou de la pression. Ainsi, le CO_2 est un bon solvant de nombreuses molécules non polaires ou faiblement polaires, dans les conditions supercritiques, mais possède un pouvoir solvant très faible à l'état gazeux. En outre, il présente une forte sélectivité selon la nature chimique des composés à extraire : il est donc ainsi possible d'extraire un composé spécifique d'un mélange (par exemple lors du fractionnement de lipides, d'arômes de boissons alcoolisées, de polymères, etc.). Il est à noter que l'on récupère ainsi un extrait pur à la fin du traitement sans qu'il soit nécessaire de procéder à une étape d'élimination du solvant à la différence des procédés utilisant les solvants traditionnels. Toutefois, le CO_2 étant un solvant de faible polarité, on doit l'additionner à un cosolvant polaire – comme l'éthanol qui est le plus utilisé – pour augmenter le spectre des molécules extraites.

Précisons enfin que, comme présenté sur le schéma de principe ci-dessous, le CO_2 est facilement recyclé par condensation et pompage à haute pression.

Ces propriétés sont également utilisées dans la mise en forme et synthèse de particules permettant des opérations selon plusieurs types de procédés.

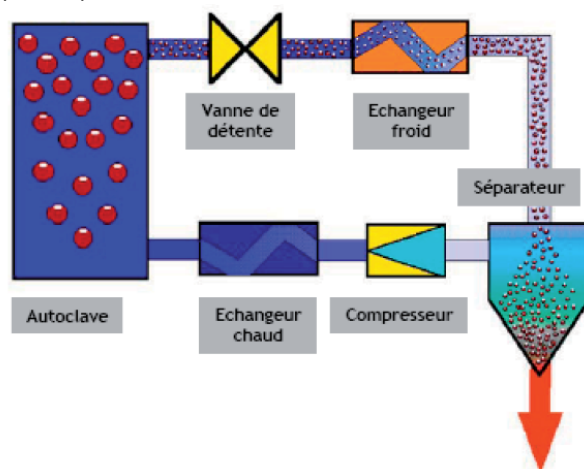


Schéma du cycle d'extraction par CO_2 supercritique

L'eau supercritique

Au-delà du point critique (374°C et 221 bar), l'eau voit ses propriétés thermodynamiques profondément modifiées. Les composés organiques y sont solubles, tandis que les sels minéraux précipitent. Les composés gazeux, et notamment l'oxygène, sont également solubles en grandes proportions dans ce milieu. L'eau supercritique est donc un milieu dans lequel matière organique et oxydant peuvent être mis en contact intime, ce qui rend les réactions d'oxydation hydrothermale extrêmement rapides en particulier en vue du traitement de déchets organiques « réfractaires ». L'eau supercritique est également utilisée comme milieu d'élaboration de matériaux innovants par synthèse hydrothermale.

Quelques exemples d'applications dans le domaine des matériaux

- **Élaboration de poudres pharmaceutiques**

Plusieurs procédés ont été développés en vue d'élaborer des poudres de principes actifs permettant de fournir un service pharmaceutique amélioré :

- micronisation et formulation de molécules très peu solubles dans les milieux biologiques afin d'améliorer leur biodisponibilité,
- particules inhalables pour une administration pulmonaire, en particulier pour soigner l'asthme ,
- micro-encapsulation de principes actifs pour une libération contrôlée, particulièrement de protéines thérapeutiques.

- **Purification/Fractionnement/Imprégnation/Synthèse de polymères**

Le CO_2 supercritique a une forte affinité avec de nombreux polymères au sein desquels il diffuse rapidement et les « plastifie ». Excellent vecteur d'imprégnation de différents produits au sein des polymères, il est également utilisé pour extraire des composés gênants (résidus de polymérisation, oligomères, etc.) ou pour fractionner les polymères selon leur masse molaire ou selon leur fonctionnalisation. À noter également les importants travaux conduits aux États-Unis pour modifier radicalement les procédés de synthèse des polymères fluorés (type PTFE^1) afin de résoudre le problème de la pollution générée par les procédés actuels.

¹ PTFE : polytétrafluoroéthylène (Téflon®).

- **Mise en forme de polymères**

La plastification² par le CO₂ facilite la mise en œuvre des polymères sensibles à la dégradation ou présentant des viscosités très élevées comme le PVC, le PE ou le PTFE, comme étudié, entre autres équipes, par le Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques de l'Université Jean Monnet à Saint-Etienne.

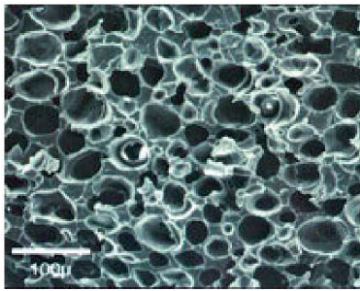
Tg (°C)	Pression (Atm)	Solubilité (cm ³ CO ₂ / g polymère)
100	-	0
65	36	19
50	48	30
35	60	46

Evolution de la température de transition vitreuse du polystyrène dans le CO₂ supercritique

Le CO₂ présente beaucoup d'avantages pour la réalisation de **mousses polymères³**, notamment au niveau environnement et propreté, selon un processus en deux étapes :

- la formation de la solution du CO₂ au sein du polymère,
- la diminution rapide de la solubilité du CO₂ supercritique pour créer la nucléation microcellulaire et développer les porosités.

Un exemple d'injection de mousses au CO₂ supercritique



MuCell polyolefin foam

L'entreprise Trexel (USA) a développé un procédé d'injection de mousses microcellulaires, nommé Mucell, utilisant le CO₂ supercritique pour créer des cellules microscopiques régulièrement réparties et de tailles uniformes dans le polymère. Ce procédé présente de nombreux avantages : économie de matière, réduction de la viscosité, baisse de la température de fusion, suppression de la pression de maintien et des temps de maintien, réduction du poids de la pièce, réduction de la force de fermeture (de 70 à 80 %), fabrication de pièces à parois très fines (moins d'un mm) et extrêmement solides.

Les principaux domaines d'application sont la construction automobile et

l'industrie électronique.

L'entreprise Barre Thomas, située à Rennes, utilise le procédé d'injection Mucell pour produire des pièces anti-vibration en TPU.



Pièces TPU fabriquées avec le procédé Mucell par l'entreprise

² agents plastifiants classiques : phtalates, époxydes, phosphates...

³ agents moussants classiques : CFC (anciens gaz de refroidissement des réfrigérateurs, maintenant interdits), pentane...

- **Procédé de peinture**

Le procédé industriel Unicarb®, qui a fait l'objet de plusieurs brevets déposés par Union Carbide utilise le CO₂ supercritique en remplacement des solvants légers. Il permet d'appliquer des peintures en réduisant les émissions de COV de 30 à 70 %. Par contre, le taux d'application est plus lent que dans les systèmes avec solvants traditionnels. Cette technique est utilisable pour la plupart des revêtements applicables par pulvérisation dont notamment les revêtements de carrosserie automobile, les meubles en métal et en bois, les appareils électroménagers et les machines, ainsi que les structures métalliques.



- **Préparation d'aérogels**

Le séchage « supercritique » permet d'obtenir un produit solide nanoporeux à très haute porosité (> 90 %) à partir d'un sol-gel préparé en milieu solvant. Ces matériaux organiques (polymères) ou inorganiques (oxydes, cf. photo ci-dessous d'un aérogel de silice) présentent des propriétés exceptionnelles, en particulier comme isolants thermiques.



- **Recyclage de déchets métalliques**

L'extraction des huiles de coupe minérales par CO₂ supercritique permet à la fois le recyclage des déchets métalliques et des huiles de coupe, ce qui conduit à une excellente valorisation de ces déchets aujourd'hui mis en décharge.

- **Synthèse hydrothermale de nanomatériaux**

De nombreux laboratoires travaillent actuellement à la synthèse de matériaux nanostructurés dans l'eau supercritique par décomposition de précurseurs. Ces matériaux, le plus souvent inorganiques et constitués d'oxydes, sont conçus pour leurs propriétés électriques, magnétiques et/ou mécaniques.

Aérogel – cliché Séparex

- **Nettoyage de pièces et traitement de surface**

Même si son pouvoir solvant est limité, le CO₂ supercritique commence à être utilisé comme solvant de nettoyage de textile (nettoyage à sec) grâce à l'addition de tensio-actifs spécifiques afin d'éviter l'utilisation de solvants chlorés. Pour le nettoyage de pièces mécaniques, la substitution des solvants chlorés ou hydrocarbures par le CO₂ a été rarement mise en œuvre à l'échelle industrielle. Toutefois, des développements intéressants sont possibles si le CO₂ permet en même temps un traitement de surface (dépôt), ou dans les conditions très particulières de la micro-électronique pour laquelle la pénétration des solvants organiques dans des objets nanométriques est obérée par leur tension superficielle (traitement de wafers de processeurs, de mémoires, de MEMS). La société Unitech Annemasse, qui conçoit et construit des machines de nettoyage de produits industriels finis ou en cours d'usinage, a développé l'utilisation de cette technologie propre au cours des dernières années en coopération avec le Commissariat à l'Énergie Atomique au sein du LFSM de Pierrelatte.

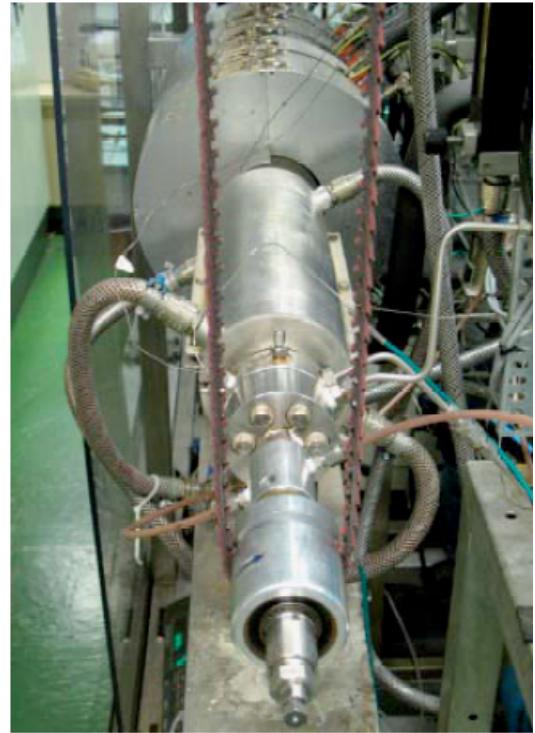
4 COV : composés organiques volatils

- Oxydation hydrothermale de déchets

Étudiée depuis une trentaine d'années, l'oxydation de déchets réfractaires ou très dangereux (biologiques, chimiques, et/ou radioactifs) dans l'eau supercritique est prometteuse car elle permet une combustion rapide en milieu confiné et en phase homogène, l'oxygène et les composés organiques étant solubles dans l'eau supercritique. Les développements en cours visent à optimiser le procédé (géométrie du réacteur, injection des réactants, récupération de l'énergie) et à maîtriser les difficiles problèmes de déposition (les sels sont insolubles dans l'eau supercritique) et de corrosion.

De plus, le traitement de la biomasse par l'eau supercritique (ou « subcritique » à une température inférieure à la température critique) laisse espérer à long terme des voies prometteuses de conversion de cette biomasse vers une nouvelle chimie non fondée sur le pétrole.

*Pilote d'oxydation
hydrothermale du CEA de
Pierrelatte*



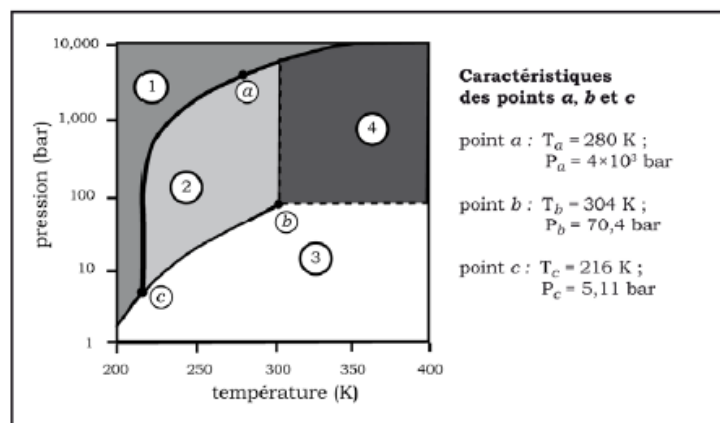
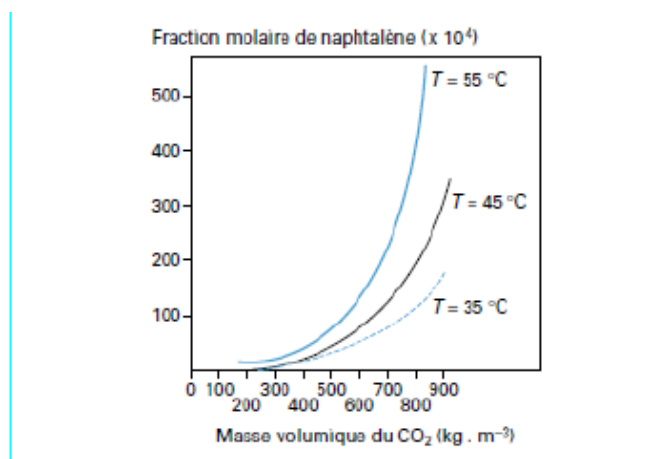
*IFS est une association de Loi 1901 dont le siège est localisé sur le centre de ressources INEED (Innovation pour l'Environnement et l'Économie Durables de Rhône-Alpes) située à Valence TGV et dont la vocation est **le transfert de technologies basées sur l'utilisation de fluides supercritiques**, depuis les laboratoires de recherche vers l'industrie.*

IFS, rassemble des experts entreprises (Air Liquide, Messer, Laboratoires Pierre Fabre, CREE Saint Gobain, SEPAREX, UNITECH Annemasse et la Chambre de Commerce et d'Industrie de la Drôme) et des centres de recherches (le CEA, le CNRS, l'Institut Européen des membranes, l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, l'Université de Montpellier 2, l'Université Paul Cézanne Aix Marseille, l'École des Mines de Paris). IFS est soutenue financièrement par le Conseil Régional de Rhône-Alpes et labellisée par le Pôle de compétitivité TRIMATEC.

Ses actions consistent en un accompagnement pour le montage de projets de R&D dans le domaine des fluides supercritiques, la mise en réseau de partenaires et la recherche de financements nationaux et européens. IFS permet aussi d'informer et former les entreprises ou laboratoires désireux d'étudier les perspectives que propose cette technologie pour leurs activités propres. Ainsi, des sessions de formation sont proposées chaque année par IFS sur des thèmes industriels variés : agro-alimentaire, cosmétique, matériaux...

Dossier technique trouvé à l'adresse suivante :

http://www.ardi-rhonealpes.fr/c/document_library/get_file?uuid=bfdc13cc-6d8b-46c7-b167-050abf07b544&groupId=10136

Document 2 : Diagramme de phase du dioxyde de carbone**Document 3 : Solubilité du naphthalène dans le dioxyde de carbone****Document 4 : « Les fluides supercritiques proposent une chimie fondamentalement différente » ; Christophe Jussot-Dubien, CEA**

Christophe Jussot-Dubien est chimiste au CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique) de Marcoule. Le 15 juin 2011, à l'occasion d'une formation, il interviendra, avec Kévin Pizarro de l'IFS (association pour l'Innovation des Fluides Supercritiques) sur les fluides supercritiques. Pour *Instantanés Techniques*, il explique comment les fluides supercritiques peuvent participer à la protection de l'environnement en écartant les pollutions et en limitant la production de déchets.

Instantanés Techniques : quels fluides supercritiques sont concernés par la dépollution et le recyclage des déchets ?

Christophe Jussot-Dubien : essentiellement le dioxyde de carbone et l'eau supercritiques. L'eau supercritique est, pour l'instant, essentiellement utilisée en laboratoire avec relativement peu d'applications industrielles. Il n'en demeure pas moins que l'application la plus envisagée portera sur le traitement d'effluents aqueux. L'eau supercritique va ainsi permettre de procéder à des réactions d'oxydation. On va traiter de l'eau contenant des matières organiques qui, étant soumises à 500°C et 250 bars en présence d'oxygène, vont être totalement oxydées en CO_2 . Ce qui va permettre d'obtenir, au final, de l'eau pure.

En fait, il existe plusieurs types d'application : soit, vous avez de l'eau polluée et on pourra envisager d'utiliser de l'eau supercritique. Soit c'est de l'eau qui va être utilisée comme solvant. Les japonais utilisent cette technologie-là dans le secteur de la micro-électronique, où il y a besoin d'eau très pure. Ils recyclent leur eau et la remettent en tête d'usine, via un procédé d'eau supercritique qui permet d'enlever toutes les traces de contaminations organiques.

Est-ce que cela concerne aussi les déchets toxiques ?

Oui, bien sûr, cela concerne les déchets toxiques purs. Dans ce cas-là, on utilise l'eau comme solvant. Ce mélange est ensuite amené dans des conditions supercritiques pour réaliser l'oxydation. C'est ce qu'on fait au CEA pour certains effluents contaminés qui sont des solvants organiques toxiques sans filière : on les injecte dans l'eau supercritique pour obtenir une destruction ultime de la matière. Cela peut aussi être fait pour d'autres déchets industriels spéciaux. À la fin de l'opération, la réaction étant assez rapide, – elle dure moins de quelques minutes –, on va se retrouver avec de l'eau pure sans produire de fumées difficiles à traiter. On aura ainsi cassé toutes les molécules organiques potentiellement toxiques.

Quels types d'industries sont concernés ?

Pour l'instant, à ma connaissance, il n'y a pas d'industries qui utilisent ce type de procédé à grande échelle. Mais cela pourrait concerner à terme des industries produisant des composés très toxiques, comme les industries chimiques et pharmaceutiques.

Pourquoi ces procédés ne sont-ils pas encore utilisés dans l'industrie ?

Parce que cela représente une rupture technologique, sans équivalent. De même, à l'heure actuelle, les entreprises préfèrent traiter les déchets toxiques au travers d'incinérations, de traitements thermiques plus classiques. Toutefois, l'incinération pose le problème du traitement des fumées : une fois les déchets incinérés, il faut s'assurer que les fumées n'émettent pas de composés potentiellement partiellement dégradés toxiques, et la tâche n'est pas toujours aisée. Dans l'eau supercritique, la réaction est une combustion « froide », qui évite la production de ces composés partiellement oxydés. Cela permet ainsi de s'affranchir complètement du post-traitement. On sort d'une phase de vapeur quasiment-froide, qui n'a pas de composés organiques volatiles, toxiques ou non. En revanche, le cœur du réacteur, qui est à 250 bars et 500-600 degrés, est lui plus délicat à maîtriser. C'est la raison pour laquelle aujourd'hui les outils de démonstration de laboratoire prédominent sur la phase de production industrielle.

Le CO₂ supercritique est-il plus utilisé ?

Oui, car les conditions d'utilisation sont plus simples. Le premier avantage est que son point critique est plus bas ($T_c = 37^\circ\text{C}$ et $P_c = 74$ bar). En outre, le CO₂ SC n'entraîne pas de problèmes de corrosion, contrairement à l'eau supercritique. C'est une technologie beaucoup plus mature, mais mature dans d'autres secteurs que la dépollution et le recyclage : l'agroalimentaire, qui l'utilise depuis plusieurs dizaines d'années, mais aussi l'extraction de produits végétaux, la pharmacie (l'extraction de principes actifs), et dans certaines applications matériaux. Des usines traitent ainsi des milliers de tonnes de matières par CO₂ supercritique par an, avec des installations importantes.

Concernant la dépollution, on est en train de travailler actuellement sur la substitution du CO₂ dans le recyclage, le nettoyage. Mais là aussi, cela reste au stade de laboratoire. Le niveau de maturité est le même que pour l'eau supercritique, bien qu'il ne s'agisse pas des mêmes verrous à franchir. En effet, le CO₂ supercritique est un solvant apolaire : quand on veut procéder à une dépollution, souvent il faut lui adjoindre un co-solvant ou un tensio-actif pour favoriser l'efficacité du traitement. Cela peut concerner du nettoyage de tissus, de vêtements... Le secteur nucléaire aussi est concerné, pour la dépollution de matières plastiques, d'objets souillés dans lequel on va substituer un fluide supercritique au traitement aqueux. Ce nettoyage-là se fait pour concentrer les radio-éléments sans générer de flux aqueux secondaires importants.

Mais là aussi, on est beaucoup plus sur de la R&D, car il faut mettre au point des tensio-actifs adaptés au milieu CO₂ supercritique. L'idée avec les fluides supercritiques est de pouvoir utiliser le CO₂ supercritique en remplacement de solvants chlorés, tels que le trichloroéthylène. Les fluides supercritiques proposent une chimie fondamentalement différente, mais là aussi, il faut franchir des barrières assez importantes par rapport aux technologies éprouvées.

Vous pensez que ces barrières tomberont quand ?

Les mentalités évoluent, et les réglementations aussi. Les choses avancent, et nous ne sommes pas les seuls à avancer car les procédés traditionnels ont eux aussi fait des progrès importants. Nous devons encore progresser dans nos technologies supercritiques car la mise en œuvre de ces procédés supercritiques, – il faut le reconnaître –, est quand même relativement lourde : il faut monter en pression, en température... Quand on parle de dépollution, de décontamination, il faut que ce soit le plus versatile possible, car le déchet ne doit pas coûter

cher à traiter. Tous ces éléments mis ensemble, on doit pouvoir essayer de gagner encore des gains d'efficacité, sans augmenter les coûts d'investissement ni de fonctionnement.

Pensez-vous que les industriels soient conscients des avantages que les fluides supercritiques peuvent apporter par rapport à la chimie traditionnelle ?

Je pense que les gens sont de plus en plus sensibilisés à cette approche qui consiste à dire que les nouveaux procédés que l'on met en œuvre, peuvent être radicalement différents. Mais à la condition qu'ils ne coûtent pas plus chers, et qu'ils permettent de préserver l'environnement, aux deux sens du terme : le milieu environnemental et les travailleurs. Cela ne peut se faire que si c'est à coût équivalent.

Vous avez parlé des réglementations. Concernant Reach5, est-ce que certains industriels s'intéressent aux fluides supercritiques pour obtenir des produits dans des conditions exemptes de composés chimiques dangereux ?

Oui, il y a une vraie volonté de faire de la substitution. Après, pour que l'opération soit efficace, il faut parfois rajouter des fractions de tensio-actifs et – c'est là que la R&D prend tout son sens – il faut veiller à ce que ces composés soient respectueux de l'environnement. Mais si vous mettez 0,1 % d'un tensioactif dans du CO₂ supercritique, cela fera toujours moins en masse que des centaines de litre de solvants organiques chlorés. À nous de trouver les bons cocktails, qui soient les moins nocifs possible et les plus efficaces.

Concernant les fluides supercritiques et le recyclage des déchets ?

Les fluides supercritiques permettent de fluidifier les huiles usagées, notamment les huiles usagées de moteurs. L'opération s'effectue en solubilisant l'huile dans du CO₂ supercritique, et ensuite via un procédé de séparation membranaire, l'huile est régénérée. L'idée est de réutiliser ces huiles usagées en les épurant, en enlevant les métaux présents dans l'huile après son utilisation dans un moteur. La démonstration à l'échelle industrielle reste à faire.

L'eau supercritique, quant à elle, peut être utilisée en oxydation partielle pour décomposer des polluants organiques. Ces techniques sont tout à fait envisageables, mais là encore nous sommes dans une approche de marché de niche, et plutôt au stade de laboratoire.

Des études existent sur le recyclage de fibres de carbone issues des matériaux composites. L'idée étant de séparer la résine de la fibre, pour pouvoir recycler la fibre. La difficulté, toutefois, réside dans le fait que les fibres récupérées ne sont pas des fibres intègres, l'opération ayant consisté à broyer la pièce initiale. Des programmes de laboratoire étudient les avantages de l'eau supercritique dans ce cadre-là, pour casser les polymères. Les japonais aussi réfléchissent au devenir des polymères : une fois utilisés dans des composites, ceux-ci pourraient être hydrolysés dans l'eau supercritique pour régénérer des monomères, et de nouveau être réutilisés en polymérisation.

D'autres pays s'intéressent-ils à cette chimie verte ?

Le Japon, les États-Unis et l'Allemagne. Historiquement, les allemands possèdent un grand savoir-faire en termes de procédé sous haute pression. C'est en Allemagne qu'on retrouve les fabricants des machines supercritiques les plus connues. Ce savoir-faire les a amenés à avoir une communauté scientifique assez compétente dans les domaines supercritiques, et notamment dans le traitement de la biomasse, la gazéification dans l'eau supercritique. Les américains aussi s'intéressent de près aux mises en œuvre de tensio-actifs, de solvants, de co-solvants pour le CO₂ supercritique, le dégraissage ainsi que le nettoyage.

Propos recueillis par Carole Hamon

Entretien trouvé à l'adresse suivante :

http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/environnement-thematique_191/les-fluides-supercritiques-proposent-une-chimie-fondamentalement-differente-article_59322/

5 REACH : règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques ; REACH rationalise et améliore l'ancien cadre réglementaire de l'Union européenne (UE) sur les produits chimiques.

Document 5 :

Utilisations du CO₂ supercritique dans l'agroalimentaire

L'utilisation la plus ancienne et la plus développée à l'échelle industrielle du CO₂ SC est celle de solvant d'extraction de produits naturels, notamment dans le secteur agro- alimentaire.

- **Le café décaféiné**

Pour la décaféination du café, du CO₂ SC est introduit dans l'extracteur contenant les grains de café. Une première extraction au CO₂ SC permet de récupérer l'ensemble des arômes. Puis lors d'une seconde extraction, la caféine, soluble dans le CO₂ SC en présence d'eau, est extraite puis récupérée « pure » (avec un rendement de 99,5 %) en sortie de l'extracteur suite à l'évaporation du CO₂ à température ambiante. Le café ainsi décaféiné est aromatisé avec l'extrait obtenu lors du premier traitement. Du fait des faibles températures mises en œuvre et de l'absence de solvant organique, il présente un profil aromatique complet. La société Maxwell (États-Unis) décaféine ainsi

80 000 tonnes de grains de café par an. De son côté, la caféine extraite est revendue aux industries pharmaceutiques ou alimentaires. Il n'y a donc que très peu de déchets formés à l'issue de ce procédé, le rendant économiquement et écologiquement viable depuis maintenant une trentaine d'années.

- **Les arômes et colorants naturels**

Actuellement, la demande des consommateurs porte essentiellement sur l'utilisation de produits naturels en lieu et place des additifs de synthèse. Ainsi, l'extraction d'arômes à partir de produits naturels (vanille, thym, épices) s'avère particulièrement intéressante. Dans certains cas, comme par exemple pour l'extraction de capsaïcine à partir de piment rouge, le rendement d'extraction est particulièrement élevé (56,0 % massique). Par ailleurs, l'arôme obtenu par extraction au CO₂ 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. Les rendements obtenus par extraction supercritique sont, dans la plupart des cas, supérieurs à ceux obtenus par les procédés de distillation conventionnels (par solvants organiques ou hydrodistillation), et ce principalement en raison du fait que les extraits obtenus par extraction supercritique contiennent des composés actifs en concentration plus élevée et sont exempts de résidus de solvants indésirables.

- **L'élimination de pesticides**

De même que l'extraction par CO₂ supercritique permet d'obtenir des extraits de haute valeur ajoutée, elle peut permettre de retirer un composé indésirable de manière sélective et propre. Cela apparaît très pertinent lorsque les composés dont on veut se débarrasser peuvent avoir une influence sur la santé du consommateur. C'est le cas des pesticides organophosphorés ou organochlorés, solubles dans le CO₂ SC et donc aisément extraits par de tels procédés. Des applications permettent ainsi, par exemple, d'éliminer ces pesticides dans les produits agricoles. Une large gamme de pesticides (pyréthroïdes, carbinols, organophosphorés, organochlorés...) peut en effet être extraite par extraction supercritique à partir de divers fruits, légumes et céréales en quelques heures. On peut par exemple citer la cyperméthrine, un insecticide qui peut être récupéré avec un rendement de 89 % à partir de farine de blé, ou encore le bromopropylate, un acaricide qui peut être extrait avec un rendement de 98 % à partir de tomates.

- **L'extraction de lipides**

Sur le même principe, le CO₂ SC s'avère un allié de la diététique ou de la nutraceutique, 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. La combinaison de l'utilisation du CO₂ supercritique pour ses propriétés de stérilisation et pour l'extraction des lipides a d'ailleurs été exploitée par une équipe de recherche universitaire et fait l'objet d'une commercialisation de boissons et céréales « biodiététiques » en Corée du Sud.

- **Des bouchons « sans goût de bouchon »**

N'oublions pas de citer le trichloroanisole, molécule largement détestée des amateurs de vin. En effet, contenue naturellement dans le liège qui constitue le bouchon des bouteilles, elle peut contaminer le vin et altérer ses propriétés organoleptiques dès lors que 5 ng/g y sont présents. Cela mène inévitablement à ce que l'on appelle « le goût de bouchon ». La société française Diam Bouchage extrait cette molécule dans le liège grâce à

l'utilisation du CO₂ SC et propose ainsi des bouchons Diam® « garantis sans goût de bouchon » aux viticulteurs. Elle produit déjà plus d'un milliard de bouchons par an.

Document extrait de l'article : « Le CO₂ supercritique et ses applications industrielles », de Stéphane Sarrade et Karima Benaïssi, l'Actualité Chimique, février-mars 2013.

Document 6 : La chimie durable

Apparue dans les années 1970, la notion de développement durable a été précisée en 1987 dans le rapport « Notre Avenir à tous » de la Commission mondiale sur l'environnement et le développement (commission Brundtland) : « Le développement durable est un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs. » La déclaration de Rio, établie au Sommet de la Terre en 1992 – à la suite duquel une Commission du développement durable a été constituée pour assurer le suivi de la mise en œuvre des accords de ce sommet –, précise que le développement de l'humanité ne saurait être durable que s'il parvient à concilier les trois piliers du développement : l'économie, le social et l'environnement. Ce concept servira de cadre aux réflexions ultérieures sur l'évolution des industries polluantes, dont l'industrie chimique fait partie. La chimie peut contribuer à un développement durable, par exemple en mettant au point des produits de substitution, moins dangereux que les produits toxiques qu'ils peuvent remplacer. Il s'agit alors d'une « chimie pour le développement durable ». Mais la chimie peut aussi modifier ses propres modes de fonctionnement industriels et de recherche pour devenir une activité qui se plie aux exigences de durabilité. On parle dans ce cas de chimie durable, appellation qui désigne une pratique de la chimie compatible avec un développement durable.

En 1991, l'agence américaine pour la protection de l'environnement (Environmental Protection Agency) lance la première initiative de recherche en « chimie verte » (green chemistry) en proposant la définition suivante : « La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. » Le mot « dangereuses » est pris ici au sens le plus large : le danger peut être physique (substance inflammable, explosive...), toxicologique (cancérigène, mutagène...) ou global (destruction de la couche d'ozone, changement climatique...).

Cette définition a été précisée en 1998 à l'aide de douze principes par les chimistes américains Paul T. Anastas et John C. Warner, qui ont contribué à l'émergence et à la diffusion du concept de chimie verte.

1. Prévention : mieux vaut produire moins de déchets qu'investir dans leur assainissement ou leur élimination.
2. Économie d'atomes : les synthèses doivent maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.
3. Synthèses chimiques moins nocives : les méthodes de synthèse doivent utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.
4. Conception de produits chimiques moins dangereux : lorsqu'on cherche des produits chimiques capables de remplir une certaine fonction, il faut concevoir les moins toxiques.
5. Solvants et auxiliaires moins dangereux : lorsque c'est possible, supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives.
6. Amélioration du rendement énergétique : les besoins énergétiques des procédés chimiques ont des répercussions sur l'économie et l'environnement dont il faut tenir compte et qu'il faut minimiser. Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes.
7. Utilisation de matières premières renouvelables : si possible, les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non renouvelables.
8. Réduction de la quantité de produits dérivés : si possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être réduite ou éliminée.

9. Catalyse : les réactifs catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stœchiométriques. Il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles.
10. Conception de substances non persistantes : les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, afin d'éviter leur persistance dans l'environnement.
11. Analyse en temps réel de la lutte contre la pollution : des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.
12. Privilégier une chimie moins dangereuse afin de prévenir les accidents : les substances et leur forme utilisées dans un procédé chimique doivent être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, comme les rejets, les explosions et les incendies.

Ces principes, parfois reformulés, sont aujourd'hui très largement admis comme base de la chimie durable au point que les appellations chimie verte et chimie durable sont parfois considérées comme équivalentes. Des programmes de recherches visant à intégrer un ou plusieurs de ces principes lors de la mise en œuvre d'une synthèse ou d'un procédé chimique sont financés partout dans le monde.

Document extrait de l'article : Hagop DEMIRDJIAN, « CHIMIE - Chimie durable », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 27 juillet 2014.

URL : <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/chimie-chimie-durable>