

à la **une**



LE CO₂ SUPERCRITIQUE EST UN SOLVANT ORGANIQUE PROPRE. | EMPLOYÉ POUR L'EXTRACTION DE MOLÉCULES, LA DÉCONTAMINATION DANS L'INDUSTRIE NUCLEAIRE, IL S'AVÈRE TRÈS PERFORMANT DANS D'AUTRES PROCÉDÉS CHIMIQUES, COMME LA SYNTHÈSE DE PARTICULES. | UNE TECHNOLOGIE PROMETTEUSE, QUI S'INSCRIT DANS LA CHIMIE VERTE.

FLUIDE SUPERCRITIQUE

Le CO₂ à l'assaut de la chimie verte



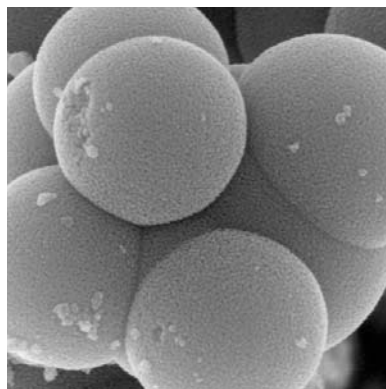
UNE MOSAÏQUE D'APPLICATIONS. La première application industrielle du CO_2 supercritique, la décaféination du café, date des années 1970. Depuis, son utilisation ne cesse de se diversifier : extraction de la molécule responsable du goût de bouchon, nettoyage à sec, extraction d'épices, de colorants et d'arômes des végétaux, raffinage d'huiles végétales et animales, purification de principes actifs pour la pharmacie, dégraissage de pièces métalliques, tannage du cuir...

Et si le gaz carbonique (CO_2), principal gaz à effet de serre, trouvait sa rédemption dans la chimie verte ? Cosmétique, agroalimentaire, pharmacie et même nucléaire, ces industries s'intéressent aujourd'hui à un nouveau type de solvant organique : le CO_2 supercritique (CO_2SC). Cet état particulier (voir encadré p. 6) confère au gaz carbonique des propriétés remarquables, parmi lesquelles celle d'être un solvant propre. La diversité des applications permises est telle que le Laboratoire des fluides supercritiques et des membranes du CEA (LFSM) est en train de mettre en place le premier Institut des fluides supercritiques. Une structure qui va pouvoir compter sur la grande expertise de ses chercheurs, à en juger par leurs dernières innovations.

Tout récemment, ceux-ci ont réussi à générer en milieu CO_2SC des nanoparticules d'oxyde de titane, très recherchées dans la cosmétique pour leur action anti-UV. Le CO_2SC , surtout employé pour l'extraction de molécules – la première application industrielle étant la décaféination du café – s'est avéré, au fil des recherches, très performant dans d'autres procédés chimiques, tels que la synthèse de particules.

« Le CO_2SC est un milieu réactionnel très intéressant,

avec un bon pouvoir solvant permettant des vitesses de réaction élevées, et il se sépare complètement des produits finaux », explique Bruno Fournel, chef du LFSM. En effet, le CO_2SC , élément-clé de cette chimie verte, ne laisse aucun résidu (à la différence des



© CEA

Dioxyde de titane synthétisé en milieu CO_2 supercritique. Vue des agglomérats [0,2 à 0,6 micron] de cette nanostructure cristalline.



autres solvants comme l'hexane ou le chloroforme), puisqu'il retourne à son état gazeux, disparaissant immédiatement du produit final. De plus, il ne génère aucun effluent, si ce n'est du CO_2 réutilisable. Autre avantage de taille : le CO_2SC est un milieu de synthèse qui permet d'ajuster les caractéristiques des particules (taille ou texture) en jouant simplement

Autoclaves de l'usine Diamant Technoologie dans lesquels sont chargés et vidangés les granulés de liège nécessaires à la réalisation des bouchons... qui ne donneront pas le goût de bouchon !



© Diamant Technoologie

sur les conditions de pression ou de température. C'est ainsi que les chercheurs ont pu obtenir des particules d'oxyde de titane de taille nanométrique, si homogènes qu'elles s'assemblent spontanément en structure cristalline : « un gramme de ces nanoparticules correspond à une surface active de plusieurs centaines de mètres carrés », indique le chercheur. Une aubaine pour tous les chimistes cherchant à fabriquer des **catalyseurs** dont l'efficacité dépend de la surface de contact avec le milieu réactionnel.

C'est surtout un résultat incroyable, obtenu à des « basses » températures comprises entre 100 °C et 250 °C, alors qu'il nécessiterait une température de 350 à 450 °C pour une synthèse réalisée à pression atmosphérique (1,01 bar) – résultat qui n'aurait jamais été atteint avec les modes traditionnels de synthèse et qui, de plus, consomme moins d'énergie.

Ces faibles températures sont par ailleurs un atout considérable puisqu'elles permettent de traiter des matières végétales sans altérer leurs propriétés pharmaceutiques, qui proviennent souvent de certains composés fragiles. Aussi les chercheurs du CEA ont-ils réussi, parallèlement à ce résultat, à enrichir en acides gras des huiles animales.

Avec le CO_2SC , tout semble donc permis ! Il y a quelques années, le LFSM avait même déclenché une petite révolution dans le monde viticole avec la technologie Diam, supprimant le fameux goût de bouchon du liège par la simple extraction de la molécule précurseur¹. Cette technologie brevetée avait donné

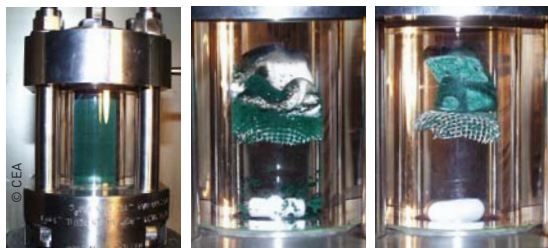
CATALYSEURS
Éléments
favorisant
les réactions
chimiques.

L'état supercritique

Le gaz carbonique (CO_2), comprimé à une pression de 74 bars et à des températures supérieures à 31 °C, devient supercritique. Dans cet état intermédiaire de la matière, il est aussi dense qu'un liquide, avec une viscosité aussi faible que celle d'un gaz. L'état supercritique, découvert en 1822 par le baron Charles Cagniard de La Tour, n'est appliqué qu'à la fin des années 1970 au CO_2 . Il est alors utilisé comme solvant pour l'extraction de molécules organiques, qui

peuvent ainsi être séparées. Une décennie plus tard, apparaît le procédé d'imprégnation par CO_2SC ¹. Puis, ce fluide est expérimenté dans d'autres procédés chimiques, dont la réaction et la synthèse de matériaux, avec les résultats prometteurs qu'on lui connaît.

¹. La haute diffusivité du CO_2SC entraîne un produit dissous à l'intérieur d'une matière poreuse et, lors de la dépressurisation du CO_2 , le soluté s'imprègne dans cette matrice.



Dans un autoclave, le CO_2 supercritique repousse les sels de chrome présents en solution aqueuse (vert) jusqu'au cœur des fibres du cuir. C'est un tannage particulièrement efficace.



Les 3 missions de l'IFS

La recherche L'Institut des fluides supercritiques soutient la recherche de tous ses partenaires (continuant, par exemple, à travailler sur la synthèse de matériaux pour les piles à combustible).

La formation L'Institut organisera des programmes de formation initiale et continue sur la technologie des fluides supercritiques.

La compétitivité L'IFS optimisera la synergie et la compétitivité de l'Institut à travers la création d'un centre de ressources qui proposera de l'ingénierie économique et technique, une veille technologique et d'appels d'offres, et un grand portail internet pour promouvoir cette chimie verte.

naissance à l'usine Diamant Technoenologie de l'entreprise Onéo. Un résultat impensable au début des années 1980, à l'époque où les ingénieurs commençaient leurs travaux sur le CO₂SC pour des applications nucléaires (enrichissement, dissolution pour retraiter le combustible usé). La technologie n'avait pas été considérée comme assez mûre, mais la voie du CO₂SC ne fut pas abandonnée. L'avenir a donc donné raison au LFSM, qui n'a cessé d'innover au profit de différents secteurs industriels, grâce notamment à sa plateforme ECOSS² qui a permis d'étudier la faisabilité industrielle de ces procédés... Aujourd'hui, le LFSM retourne au nucléaire en travaillant à la décontamination de petits objets issus des centrales. La boucle semble bouclée... Pourtant, avec la grande expertise du CEA et le fort potentiel du CO₂SC, il y a fort à parier que l'Institut des fluides supercritiques prépare de nombreuses autres innovations.

| AUDE GANIER |

1. Voir *Défis* n° 104. 2. Plateforme de trois grands autoclaves, contenant chacun 20 litres, dans lesquels sont réalisées les réactions chimiques en voie CO₂SC. Le volume de cette installation permet de valider les procédés sur une échelle industrielle.



RETROUVEZ SUR www.cea.fr/defis.htm une séquence vidéo du passage du CO₂ d'un état gazeux à un état supercritique.

QUESTIONS À...

STÉPHANE SARRADE

La création de l'Institut des fluides supercritiques correspond-elle à une demande industrielle ?

Stéphane Sarrade | L'IFS entend capitaliser l'expérience du Laboratoire des fluides supercritiques et des membranes du CEA (LFSM), tant au niveau du développement de technologies qu'à celui de leur faisabilité à l'échelle industrielle. En effet, l'IFS est avant tout un institut de recherche appliquée. Il doit amplifier le transfert des technologies issues des fluides supercritiques et promouvoir les procédés de chimie verte. Il s'inscrit dans le pôle de compétitivité de la région Languedoc-Roussillon, Trimatec, dont il est le premier projet.

Quels sont les acteurs associés à l'IFS ?

S. S. | L'Institut regroupe l'industriel Saint Gobain, les laboratoires pharmaceutiques Pierre Fabre et l'équipementier mondial Séparex ; l'Université Montpellier II, l'École de chimie et l'Institut européen des membranes de Montpellier et, bien sûr, le CEA, via le LFSM. La Chambre de commerce et d'industrie de la Drôme est aussi membre fondateur de l'IFS ; désireuse de faire de la Drôme le premier département « bio », elle est très intéressée par le CO₂ supercritique, qui ne produit aucun effluent et n'a aucun impact sur les opérateurs ni sur les consommateurs.

STÉPHANE SARRADE

Animateur du groupe-projet de création de l'Institut des fluides supercritiques et chef du service des procédés de décontamination et d'enrobage des déchets (trois laboratoires, dont le LFSM) du CEA.



© CEA