

CO₂, UN FLUIDE SUPERCRITIQUE

- Niveau : PCSI-premier semestre
- Activité réalisable en autonomie par les étudiants. Discussion possible en classe.
- Thème : Cette activité répond à l'objectif suivant du bulletin officiel: « à partir de documents, analyser le rôle des fluides supercritiques en génie des procédés dans le cadre d'une chimie respectueuse de l'environnement »
- Approche choisie : cette activité est basée sur l'étude de plusieurs documents écrits et d'une vidéo. Elle peut être faite après avoir revu les transformations physiques et les diagrammes d'état des corps purs. Elle permet aussi d'introduire le thème de la Chimie verte, fil conducteur du programme qui sera revu dans l'étude des « molécules et solvants » et des « stratégies de synthèse ».

TRAVAIL A EFFECTUER

- Compléter le document 2 en donnant le nom de l'état physique dans chacune des quatre zones 1, 2, 3 et 4 puis donner les particularités des points *b* et *c*.
- Quel est l'état physique du dioxyde de carbone à 40 °C sous 800 bar (On rappelle que $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$ et $P(bar) = 10^{-5} \times P(Pa)$) ? Comment revenir à l'état gazeux ?
- Proposer des conditions expérimentales d'utilisation du CO₂ supercritique pour réaliser une extraction efficace d'espèces chimiques. On prendra l'exemple de l'extraction du naphthalène pour argumenter la réponse.
- Justifier que le solvant CO₂ supercritique répond au cahier des charges d'une Chimie verte.

Document 1 : Fluides supercritiques

Lorsqu'un fluide est placé dans des conditions de température et de pression supérieures au point critique, il entre dans un état dit supercritique. C'est un état qui n'existe pas dans la nature : il faut placer le fluide dans ces conditions de température et de pression pour qu'il apparaisse. Les changements d'état gaz/fluide supercritique et liquide/fluide supercritique se font de manière continue. Les fluides supercritiques ont des propriétés différentes de celles d'un gaz ou d'un liquide mais qui sont comprises entre les deux. Ils ont une viscosité proche de celle d'un gaz, une densité proche de celle du liquide avec un pouvoir de diffusivité très élevé par rapport au fluide liquide. Ce qui facilite leur pénétration dans des milieux poreux.

	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Viscosité (μPa.s)	Diffusivité (cm ² .s ⁻¹)
GAZ	0,6.10 ⁻³ à 2.10 ⁻³	10 à 30	1.10 ⁻¹ à 4.10 ⁻¹
Fluide supercritique	0,2 à 0,5	10 à 30	0,1.10 ⁻³ à 1.10 ⁻³
Liquide	0,6 à 1,6	200 à 3000	0,2.10 ⁻⁵ à 2.10 ⁻⁵

Tableau 1: Comparaison des propriétés d'un gaz, fluide supercritique et liquide
Nota : ces données n'indiquent qu'un ordre de grandeur

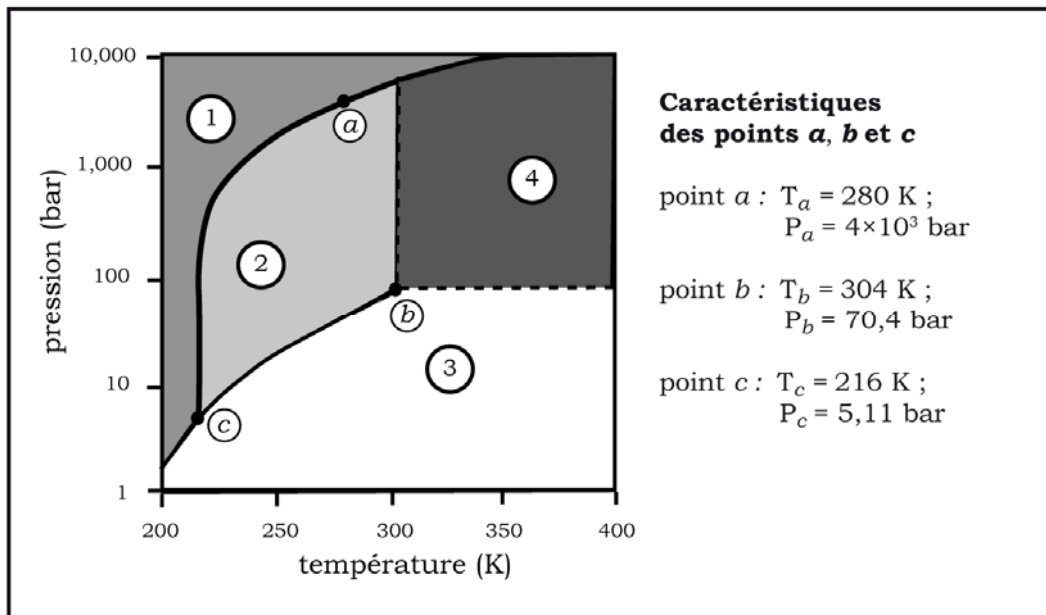
Quelques fluides supercritiques

Solvant	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Température critique (°C)	Pression critique (bar)
Dioxyde de carbone (CO ₂)	44,1	31,1	73,8
Eau (H ₂ O)	18	374	220
Méthane (CH ₄)	16,04	-82,7	45,96
Ethane (C ₂ H ₆)	30,07	32,2	48,8
Propane (C ₃ H ₈)	44,1	96,6	42,5
Ethylène (C ₂ H ₄)	28,05	9,5	50,76
Propylène (C ₃ H ₆)	42,08	91	46,1

Tableau 2: Température et pression critique de quelques fluides supercritiques

Le choix du fluide supercritique est lié à ses propriétés notamment ses coordonnées critiques qui doivent permettre son emploi à une température voisine de l'ambiante et à des pressions « acceptables »; il doit être bon marché, abondant et non toxique. Ce sera alors un solvant de choix pour les applications dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, cosmétologiques..., où l'extraction et le fractionnement doivent être conduits à des températures aussi voisines que possible de l'ambiante afin d'éviter toute dégradation thermique et exigeant l'élimination de toute trace de solvant « chimique » dont l'innocuité est toujours sujette à caution.

Document 2 : diagramme de phases du CO₂



Document 3 : Expérience du changement d'état

Vidéo : CO₂ liquide chauffé sous pression qui atteint son point critique et devient du CO₂ supercritique
http://www.youtube.com/watch?feature=player_embedded&v=GEr3NxsPTOA#

Document 4 : Solubilité du naphthalène dans le CO₂ supercritique

Les fluides supercritiques sont des solvants « à géométrie variable » : excellents solvants dans les conditions supercritiques, très mauvais solvants à l'état de gaz comprimés. Ainsi on peut citer, à titre d'exemple, la solubilité du naphthalène dans le CO₂, qui varie considérablement avec la masse volumique du fluide, c'est-à-dire, à température constante, avec sa pression comme présenté sur la figure 3.

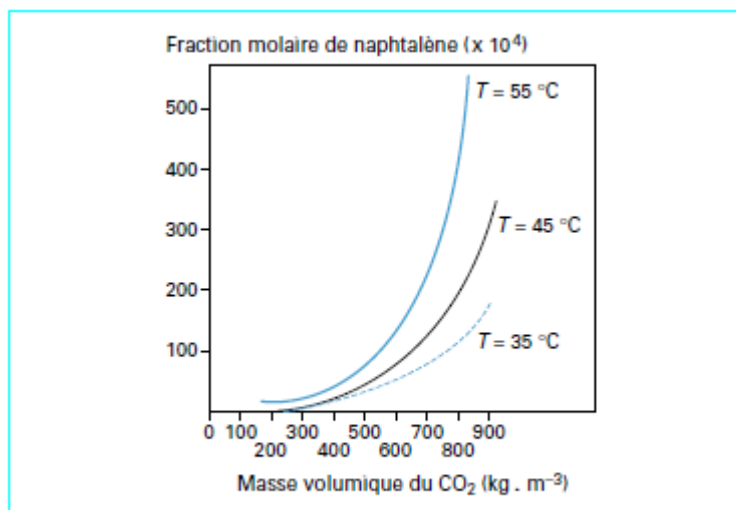


Figure 3 - Solubilité du naphthalène dans le dioxyde de carbone

Document 5 : Le CO₂ supercritique (sc-CO₂), un solvant alternatif vert

Le CO₂ supercritique est un solvant non polaire et non donneur de liaisons Hydrogène. A noter également que sc-CO₂ peut interagir avec le soluté, notamment comme acide de Lewis. C'est un bon solvant pour des solutés non polaires de petite masse moléculaire ainsi que les gaz mais un mauvais solvant pour la plupart des autres solutés. Son utilisation est donc limitée au niveau industriel à des procédés où son comportement est vraiment avantageux, puisqu'il faut contrebalancer le surcoût financier et énergétique de l'opération à haute pression.

La plus grande application est sans doute l'industrie de l'alimentaire où sc-CO₂ est utilisé comme solvant d'extraction.

- Il sert entre autres à la décaféination du café : l'utilisation de sc-CO₂ remplace un processus mettant en jeu du dichlorométhane, non seulement dangereux pour l'environnement et la santé mais qui nécessite aussi des étapes de synthèse supplémentaires. Le dioxyde de carbone est lui, non toxique et « naturel ».

- Il sert également à l'élimination de la 2,4,6-trichloroanisole (TCA) des bouchons de liège traités au chlore (ou à l'hypochlorite) pour éviter de donner « un goût de bouchon » au vin après sa mise en bouteille.

Le sc-CO₂ est aussi un solvant utilisé dans le cadre de réactions de polymérisation : il intervient dans la fabrication du Téflon (ou polytetrafluoroéthène, PTFE) par DuPont. Dans ce procédé, il sert à manipuler le monomère en toute sécurité et à empêcher les risques d'explosion liés à la formation de peroxyde en présence d'oxygène. Il remplace un mode opératoire plus ancien basé sur l'eau. C'est un exemple qui montre que même si un procédé établi est vert (utilisation de l'eau en première intention), la recherche ne s'arrête pas là. Le procédé utilisant sc-CO₂ produit moins de déchets et propose un produit de meilleure qualité alors que la polymérisation par émulsion d'eau utilise un dérivé d'acide perfluorooctanoïque (qui fut lui-même le remplaçant vert d'un procédé encore plus ancien utilisant des solvants chlorofluorocarbones, aujourd'hui interdits).

Document 6 : Les douze principes de la Chimie verte

Le concept de « Chimie verte » a été introduit en 1998 par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner, appartenant à l'EPA (Environmental Protection Agency).

1. La prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus.
2. L'économie d'atomes et d'étapes qui permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.
3. La conception de synthèses moins dangereuses grâce à l'utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.

4. La conception de produits chimiques moins toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.

5. La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse.

6. La limitation des dépenses énergétiques avec la mise au point de nouveaux matériaux pour le stockage de l'énergie et la recherche de nouvelles sources d'énergie à faible teneur en carbone.

7. L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles.

8. La réduction du nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.

9. L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stoechiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologiques).

10. La conception des produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles ou forcées de manière à minimiser l'incidence sur l'environnement.

11. La mise au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution, en contrôlant le suivi des réactions chimiques. Le maintien de la qualité de l'environnement implique une capacité à détecter et si possible à quantifier, la présence d'agents chimiques et biologiques réputés toxiques à l'état de traces (échantillonnage, traitement et séparation, détection, quantification).

12. Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.

Sources :

- Michel PERRUT, Extraction par fluide supercritique, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés
- J.C. Samvura et A. Totté, Utilisation du CO₂ supercritique dans l'industrie agro-alimentaire, Pôle Technologique Agro-Alimentaire Newsletter n°10.
- concours banque Agro, filière TB, Sciences-Physiques (2011)
- Pauline Bacle, Solvants et chimie verte, École Normale Supérieure, CultureSciencesChimie
- <http://www.cnrs.fr/inc/recherche/programmes/docs/chimieverte.pdf>