

Utilisation du CO₂ supercritique dans le domaine agro-alimentaire

Introduction

La technique du CO₂ SUPERCRITIQUE utilise du gaz carbonique (CO₂), qui dans certaines conditions de pressions et de températures, se comporte comme un solvant. Cette technique connue depuis environ 25 ans dans l'industrie présente de nombreux intérêts. Elle permet de travailler à une température modérée (à partir de 31°C), ce qui ne dénature pas les qualités organoleptiques et les principes actifs de l'extrait obtenu, l'extrait reste dans un état proche du naturel. Elle permet d'autre part d'obtenir des extraits exempts de tous résidus de solvant d'extraction.

A la fin de l'extraction, par abaissement de la pression (phase de détente), on provoque le passage du gaz carbonique de l'état supercritique à l'état gazeux et le CO₂ s'élimine tout seul de l'extrait sous pression atmosphérique.

Fluide supercritique

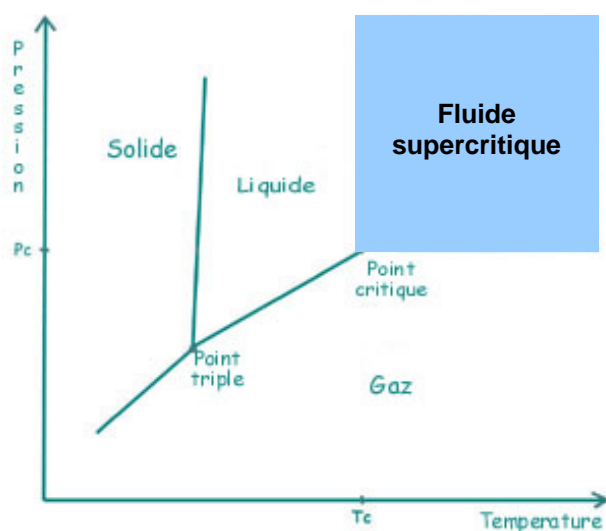


Figure 1: Diagramme de phase d'un fluide ⁽¹⁾

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.

	Densité ρ (g.cm ⁻³)	Viscosité (μ Pa.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 ⁽²⁾

Nota : ces données n'indiquent qu'un ordre de grandeur

Le fluide supercritique possède plusieurs avantages par rapport au fluide liquide :

- Un grand coefficient de diffusivité et un petit coefficient de viscosité ;
- Absence de tension de surface, ce qui augmente le pouvoir de pénétration du fluide supercritique.

Un fluide supercritique présente un autre avantage par rapport aux autres solvants : sa solubilité change selon que l'on fait varier sa température ou sa pression. On peut ainsi faire en sorte qu'il soit un solvant pour certaines substances à un moment donné, et plus du tout l'instant d'après. Cela facilite la récupération de la substance qui a été dissoute. Prenons l'exemple de la caféine qui a été dissoute dans le CO₂ supercritique. Pour la récupérer (afin par exemple de la réintroduire dans une boisson gazeuse), il vous suffit d'abaisser la pression du CO₂ et la caféine précipite.

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 ⁽³⁾

CO₂ supercritique

D'une manière générale, le CO₂ supercritique permet de solubiliser des composés apolaires et de faibles poids moléculaires. Grâce à sa faible température critique (T_c de 31° C) le CO₂ se place en tête des fluides supercritiques industriels : il permet de développer des procédés à basse température pour des produits thermosensibles. Comparativement à l'hexane qui est un solvant fréquemment utilisé en agro-alimentaire, le CO₂ supercritique n'est pas inflammable et pose moins de problèmes de sécurité. Sa densité (à 31,1°C - 73,8 bar) est d'environ 0,47 g.cm⁻³ et celle de l'hexane (à 20°C - sous pression atmosphérique) est de 0,66 g.cm⁻³ (eau = 1).

Le CO₂ supercritique présente de nombreuses propriétés qui en font un solvant de choix :

- Pas de solvant résiduel à la fin du traitement (évacuation sous pression atmosphérique) ;
- Non toxique ;
- Chimiquement inerte, pas de problèmes d'oxydation du produit ;
- Inodore ;
- Non inflammable ;
- Basse température critique.

Comme tout fluide en état supercritique, il possède des propriétés qui sont comprises entre les propriétés d'un fluide à l'état gazeux et celles à l'état liquide. Et on peut moduler ses propriétés en changeant les paramètres extérieurs (température et/ou pression). On dit qu'il a un pouvoir solvant « à géométrie variable ». Par exemple, la densité d'un fluide supercritique peut varier de la densité d'un gaz à la densité du liquide en modifiant la pression exercée sur le fluide. Cette variation permet de dissoudre de manière sélective un composé et pas un autre, ce qui permet d'obtenir un seul composé lors de l'extraction par exemple.

L'intérêt de choisir de manière sélective les conditions de traitement (température et/ou pression) est majeur pour le CO₂ supercritique. Ce choix permet de piéger les composants de façon distinctive et de récupérer un extrait pur à la fin du traitement, ce qu'on arrive pas à avoir avec des solvants liquides. On n'a plus besoin de purifier le produit (extrait) à la fin du traitement, contrairement aux solvants liquides.

Installation pilote (CELABOR)

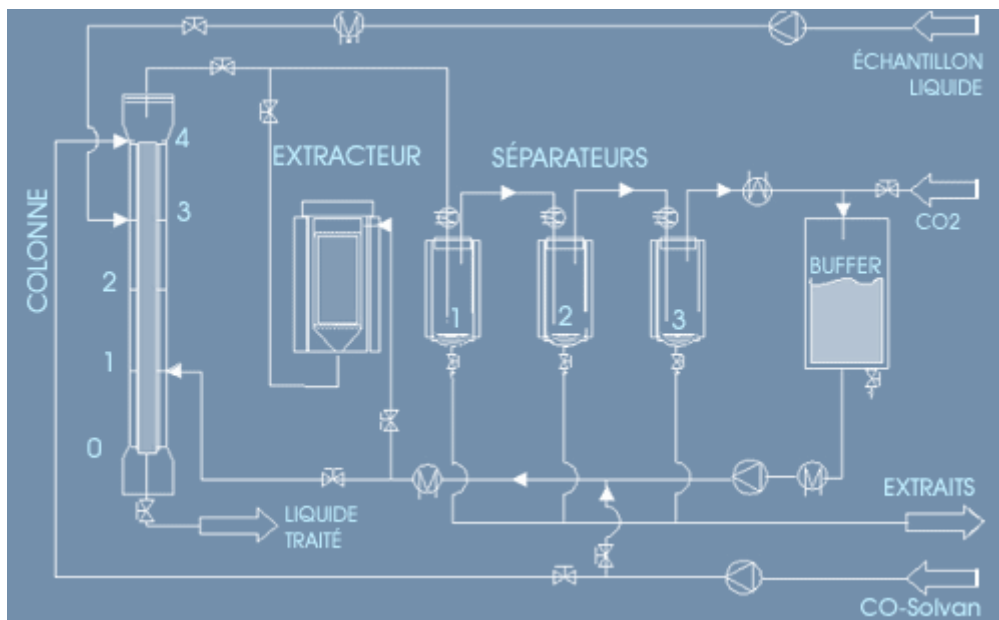



Figure 2: Installation pilote, CELABOR ⁽⁴⁾

L'installation comprend cinq parties principales : le réservoir du CO₂ liquide (« buffer » ou réservoir Tampon), un échangeur de chaleur, trois pompes haute pression , une colonne d'extraction, un extracteur et trois séparateurs. Pour une question d'efficacité maximale et de

flexibilité on a multiplié certains composants, c'est le cas des pompes ou des séparateurs sur le schéma.

Le réservoir Tampon assure l'arrivée en permanence du CO₂ sans chocs ou perturbations. Un échangeur de chaleur apporte les calories nécessaires pour élever le CO₂ liquide à une température supérieure à la température critique. Alors qu'une pompe haute pression permet d'atteindre la pression de service dans l'installation.

L'extracteur est un autoclave dans lequel on place un panier contenant le solide à traiter. Il est utilisé dans un processus discontinu : on traite le composé complètement avant de recommencer avec un nouveau rechargement.

Lorsqu'on traite un liquide ou un solide fondu, il y a moyen de le faire de manière continue mais dans ce cas on n'utilise pas un extracteur mais une colonne à contre-courant. Le centre de recherche dispose d'une colonne de diamètre intérieur de 5 cm et 4 m de hauteur utile.

Grâce à plusieurs pompes qui complètent l'installation, il est possible d'injecter et de mélanger le CO₂ liquide avec un co-solvant directement pendant le traitement.

L'extracteur ou colonne d'extraction est suivi d'un séparateur qui est un autre autoclave porté à une pression inférieure. La chute de pression (phase de détente) entraîne une chute de densité, cela diminue le pouvoir solvant du CO₂ suivi par la précipitation de l'extrait.

Pour pouvoir dissoudre un seul composé et pas un autre, il faut bien choisir les conditions de traitement (température et pression). Car pour dissoudre un produit, il faut que le CO₂ supercritique possède un certain pouvoir solvant (un certain pouvoir de diffusivité, une certaine densité,...).

Applications industrielles du CO₂ supercritique

La technique de CO₂ supercritique présente un large spectre de potentialités dans de nombreux domaines d'activités. Elle peut remplacer les traitements utilisant un liquide à caractère apolaire comme des hydrocarbures et des solvants halogénés.

Les applications les plus courantes sont les traitements d'extraction, de fractionnement, de déposition, d'imprégnation, de réaction, de chromatographie et d'autres.

On peut citer sans être exhaustif :

L'agro-alimentaire : extraction/fractionnement de diverses matrices (animales ou végétales) :

- extraits de plantes, décaféination du café et du thé, l'extraction des fractions amères du houblon,...
- extraction de fragrances et d'arômes (valériane, cassis, arômes d'eau de vie, aneth, pétales de roses, ail,...)
- l'extraction de composants à partir de graines de citronnier
- préparation de tabac sans nicotine
- désalcoolisation de liquides (boissons)
- extraction et /fractionnement de graisses animales (ex : oméga 3) et végétales
- préparation d'aliments pauvres en cholestérols
- extraction en continu de vitamines liposolubles
- récupération de vitamines E issues du traitement des huiles de soya
- préparation d'un produit anti-oxydant à partir de sésame
- élimination des impuretés
- élimination des pesticides (hors de graisses animales par exemple), extractions d'insecticides naturels (Pyrèthre) de polyphénols (tanins)
- stérilisation/inactivation des microorganismes et des insectes

- élimination des traces de solvants chlorés hors de préparations
- séchage d'aérogels, ...

La pharmacie : extraits de plantes médicinales, de stéroïdes, de pénicilline, élimination ou remplacement de solvants liquides chlorés ou non chlorés ...

Les matériaux : élimination de solvants, purification de monomères, purification de polymères, création d'aérogels, teintures et apprêts...

La chimie : diverses réactions peuvent être menées en milieu supercritique : oxydations, condensations, photochimie, polymérisation...
Un intérêt sera par exemple l'élimination aisée, en continu, de produits de réaction.

La biochimie : purification d'antibiotiques, d'acides organiques, réactions enzymatiques...

Nota : nous remercions Monsieur Jean-Philippe Mullender, ingénieur chargé de projet Celabor, pour les réflexions que nous avons échangées suite à la formation du 29 novembre 2006.

Bibliographie :

- (1) <http://www.supercriticalconsulting.com/supercritique.htm>
- (2) http://people.ccmr.cornell.edu/~cober/MiniPresentations/ERC_Tconf99.PDF
- (3) <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=26&CountryID=19&LanguageID=2>
- (4) <http://www.celabor.be/tech1.asp?lg=fr>

Pour en savoir plus:

- Rahoma S. Mohamed and G.Ali Mansoori, The use of Supercritical Fluid Extraction Technology in Food Processing, (June 2002)
- N.L. Rozzi and R.K. Singh, Comprehensive reviews in Food Science and Food Safety, vol.1, 33-44 (2002)
- Jose L. Martinez, Supercritical Fluid Technology a powerful tool for the Nutritional Industry, (posted on April 26, 2004)
- Manfred Gehrig, Industrial CO₂ processing of Foodstuffs, NATECO₂, (2005).
Url : <http://www.isasf.net/strasbourg/classification.htm> et <http://www.nateco2.de>
- F. Monfort – Windels, Les applications des fluides supercritiques, CRIF (juillet 2001)

<http://www.celabor.be/tech1.asp?lg=fr>

<http://www.supercriticalconsulting.com/CO2f.htm>

http://www.plantesystem.com/fr/a_propos/a_propos_3.php

http://www.arkopharma.com/fr/soigner/co2_supercritique.php

http://www.cidehom.com/science_at_nasa.php?_a_id=151

http://people.ccmr.cornell.edu/~cober/MiniPresentations/ERC_Tconf99.PDF