EXERCICE III. LE DIOXYDE DE CARBONE : LE RÉDUIRE DANS L'ATMOSPHÈRE ET LE VALORISER

1. Traitement des eaux usées alcalines par le dioxyde de carbone.

Document 1

Pour pouvoir déverser des eaux usées dans les canalisations ou dans les eaux du domaine public, il faut que celles-ci aient un *pH* généralement compris entre 6,5 et 8,5.

Les eaux usées alcalines (basiques) peuvent être « neutralisées ›› avec des acides minéraux ; cependant, le procédé technique est complexe et l'utilisation de ces acides n'est pas sans problème : corrosion, salinisation (chlorures, sulfates, phosphates, nitrates), risque de surdosage.

La « neutralisation ›› au dioxyde de carbone s'impose dans la plupart des cas comme la solution la plus efficace. Les domaines industriels concernés sont multiples: blanchisseries, industries du papier et de la cellulose, industries textiles, laiteries...

D'après http://www.carbagas.ch et http://www.linde-gas.fr

Données :

Couples acide/ base :

H_2O, CO_2 (aq) / HCO_3^- (aq) : pK_{A1} = 6,4 (à 25 °C)

HCO_3^- (aq) / CO_3^{2-} (aq) : pK_{A2} = 10,3 (à 25 °C)

H_3O^+ / H_2O

H_2O / HO^- (aq)

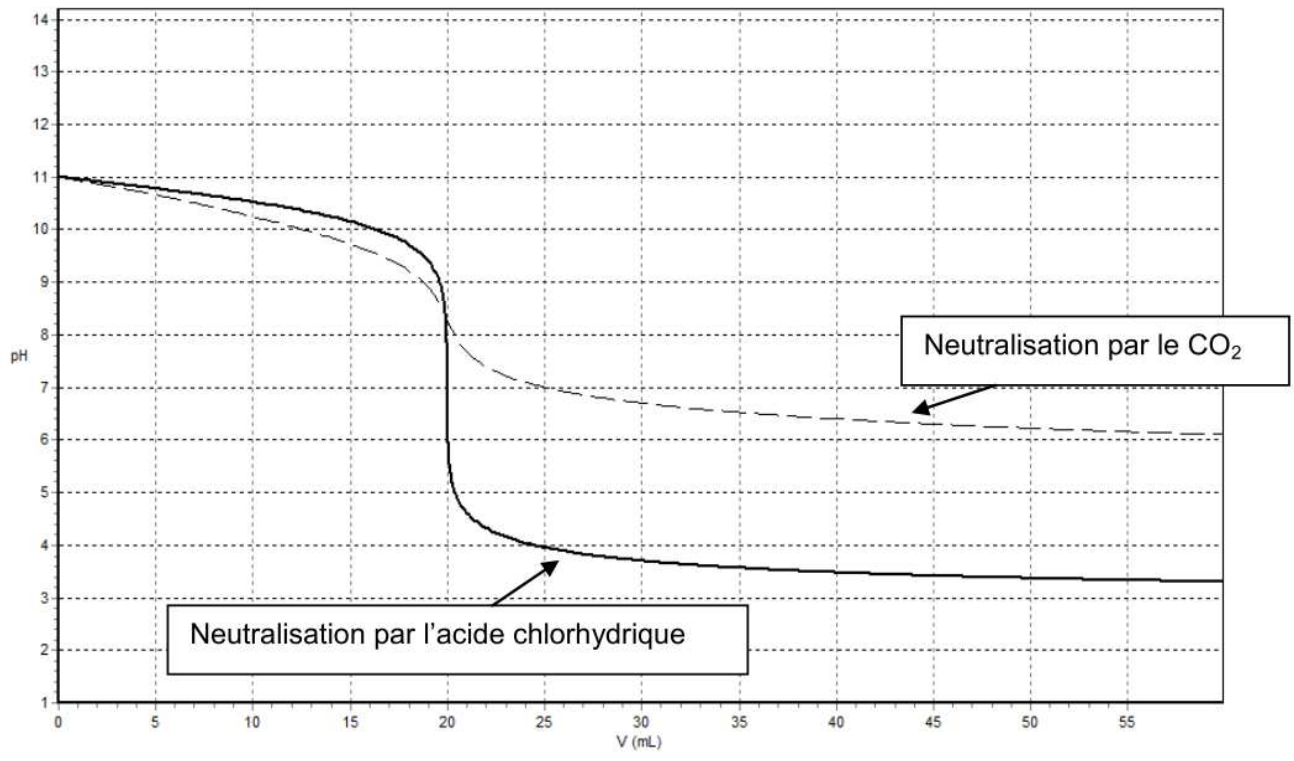
pK_e = 14,0 (à 25 °C)

Un groupe d'élèves a comparé la « neutralisation ›› des eaux alcalines par un acide minéral et par le dioxyde de carbone à l'aide d'un logiciel de simulation.

Dans cette simulation, les eaux usées alcalines sont modélisées par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (Na^+ (aq) + HO^- (aq)) notée S, de concentration molaire apportée $c = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Le document 2 montre l'évolution du *pH* de la solution S lorsqu'on ajoute une solution acide. Les solutions acides utilisées sont d'une part, une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ (aq) + Cl^- (aq)), d'autre part une solution aqueuse de dioxyde de carbone (H_2O,CO_2 (aq)), de mêmes concentrations molaires apportées $c_A = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Document 2 :



Courbes de "neutralisation" de la solution S par le dioxyde de carbone (pointillés) et par l'acide chlorhydrique (trait plein)

1.1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'ajout de l'acide chlorhydrique dans la solution S.

1.2. Dans le cas de la neutralisation par le dioxyde de carbone, quelle est l'espèce carbonatée qui prédomine (parmi CO_3^{2-}, HCO_3^- et CO_2) à l'équivalence du titrage ? Justifier.

1.3. En déduire l'équation de la réaction lors de l'ajout de la solution de dioxyde de carbone dans la solution S.

1.4. Comparer les points d'équivalence et interpréter le résultat.

1.5. Soit V_E le volume à l'équivalence. Pour les deux neutralisations, évaluer graphiquement les variations du pH autour de $V_E \pm 2$ gouttes. En déduire la neutralisation la plus adaptée au traitement des eaux usées.

2. Synthèse : les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

La lutte contre le réchauffement climatique constitue un défi majeur de ce début de siècle. Dans ce contexte, la diminution des émissions de dioxyde de carbone est une priorité.

À l'aide des documents et de vos connaissances personnelles, rédiger une synthèse en 15 à 20 lignes qui répond à la problématique **: « Comment réduire le dioxyde de carbone dans l'atmosphère et le valoriser ? ››**

Document 3 :
Les émissions de CO_2 dans l'atmosphère sont à la fois d'origine naturelle et anthropique (issues des activités humaines). Naturellement, le CO_2 est au cœur du cycle du carbone, dans lequel a lieu un échange continu des éléments carbone entre les compartiments de l'eau, de l'air et du sol. Les activités humaines ont émis tant de CO_2 que ce cycle n'est plus capable de fonctionner de manière équilibrée.
Diminuer les émissions de CO_2, principal gaz à effet de serre anthropique, constitue un des enjeux majeurs de ce début de siècle.
Les technologies développées pour réduire les émissions visent en premier lieu les gisements concentrés en CO_2, comme la production d'énergie (centrales thermiques), le raffinage, la sidérurgie ou les cimenteries. Les mesures prises concernent par exemple la maîtrise de la consommation énergétique, l'amélioration de l'efficacité énergétique, ou plus récemment, le captage et le stockage du CO_2 dans le sous-sol.
La croissance de la demande énergétique ne permettant pas, à l'heure actuelle, de s'affranchir des énergies fossiles, le CSC (captage et le stockage du CO_2 émis) constitue une solution à fort potentiel qui fait l'objet de nombreux travaux de recherche et projets de démonstration. La France, malgré une production d'électricité fortement décarbonée, est aujourd'hui bien positionnée dans le domaine du CSC, à travers le secteur privé et les établissements publics.
En complément du CSC, il est également envisageable de valoriser le CO_2 comme matière première. Dans ce contexte, le CO_2 n'apparaît plus comme une contrainte mais comme une opportunité économique. Il s'agit de rechercher des applications à une matière première largement disponible et de la transformer/convertir en un produit à plus forte valeur ajoutée (produits chimiques, carburants...).
D'après l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie

Document 4 :

Le dioxyde de carbone sert également en synthèse organique en tant que réactif et peut donc être valorisé par transformation chimique.

- **<u>Synthèse en laboratoire</u> : synthèse de l'acide benzoïque :**

$$Ph\text{-}MgBr + CO_2\,(s) \xrightarrow[2)\ +\ H^+,\ -Mg^{2+},\ -\ Br^-]{1)\ Et_2O} PhCOOH$$

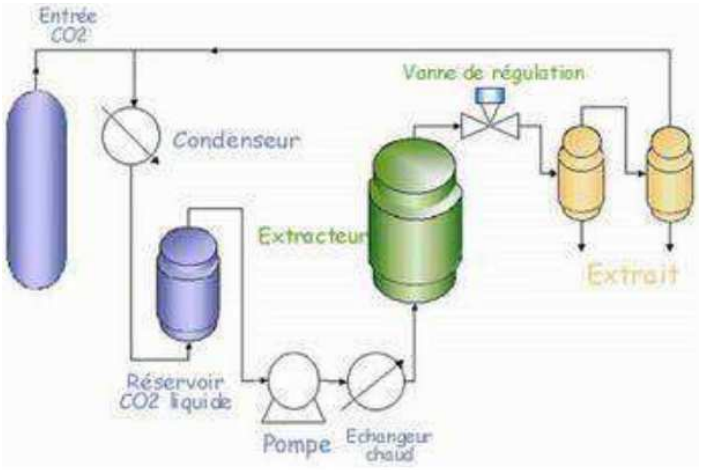

Dioxyde de carbone solide (carboglace)

- **<u>Synthèse industrielle</u> : synthèse de l'urée $CO(NH_2)_2$** (70 millions de tonnes par an)

L'urée est fabriquée industriellement à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2). La réaction de synthèse se fait sous forte pression (de 140 à 160 bars) et à des températures comprises entre 160 °C et 180 °C. Elle a lieu en deux temps :
❶ Synthèse du carbamate d'ammonium (NH_2COONH_4), produit intermédiaire stable uniquement sous haute pression : $CO_2 + 2\ NH_3 \rightarrow NH_2COONH_4$
❷ Décomposition du carbamate d'ammonium en urée et eau : $NH_2COONH_4 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$.

Document 5 :

Le dioxyde de carbone peut directement être utilisé dans les procédés d'extraction supercritique.
L'extraction par le CO_2 supercritique permet d'obtenir des parfums, fragrances et ingrédients actifs à partir d'un solvant d'origine naturelle : le dioxyde de carbone CO_2.
Le procédé d'extraction au CO_2 supercritique permet d'obtenir des extraits sous leur forme la plus naturelle qui soit car seul le CO_2 est mis en contact sous haute pression avec le végétal, le tout à faible température, garantissant ainsi la préservation de toutes les substances actives.



Le procédé d'extraction se décompose selon les étapes suivantes :

1- La plante est introduite dans l'extracteur.
2- Le CO_2 est acheminé vers l'extracteur après avoir été comprimé sous plusieurs dizaines de bars et chauffé de 30 °C à 40 °C maximum. Il se trouve dans un état dit « supercritique ›› (état intermédiaire entre l'état liquide et l'état vapeur).
3- Le CO_2 à l'état supercritique présent dans l'extracteur se charge ainsi en composé extrait, puis il est détendu.
4- Le CO_2 retrouve alors une forme gazeuse qui lui permet de se séparer de l'extrait proprement dit ; cette opération a lieu dans un séparateur
5- L'extrait est récupéré par décantation alors que le CO_2 est recyclé.

D'après www.aroma-zone.com

Document 6 :



Les microalgues sont des plantes microscopiques présentes dans les rivières, les lacs et les océans. Pour leur croissance, elles ont besoin de soleil, d'eau et de dioxyde de carbone. On injecte le CO_2 capté dans des bassins de microalgues, puis la biomasse ainsi produite sera transformée en biocarburant (application qui présente le plus grand enjeu), servira au traitement de l'eau ou à la production de molécules à haute valeur ajoutée pour l'alimentation et la santé.
Une autre voie consiste à injecter le CO_2 dans des photobioréacteurs, réacteurs fermés dans lesquels a lieu la croissance d'une souche de microalgue, sélectionnée et exposée à des conditions opératoires optimales (température, pH, intensité lumineuse...).

Document 7 :

La biocatalyse vise à reproduire des phénomènes naturels en utilisant des enzymes pour catalyser une réaction chimique et ainsi convertir le dioxyde de carbone en molécules (lipides et composés oxygénés) intéressantes pour l'industrie pharmaceutique, la production d'hydrogène et, ultérieurement, la production de biocarburants. La biocatalyse est au stade de la recherche.